

光腔衰荡技术与高灵敏吸收探测*

赵宏太^{1,2} 柳晓军¹ 詹明生¹

(1 中国科学院武汉物理与数学研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室 武汉 430071)

(2 中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放实验室 合肥 230031)

摘要 腔衰荡光谱技术是一种新兴的高灵敏吸收光谱探测技术,已经被广泛地应用于原子、分子、团簇等吸收光谱的测量,且可实现 10^{-6} — 10^{-14} cm^{-1} 量级吸收的测量.文章综述了腔衰荡光谱技术的发展和在吸收光谱探测上的应用.

关键词 光腔衰荡 吸收 探测 反射率

CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY AND HIGH SENSITIVITY ABSORPTION MEASUREMENT

ZHAO Hong-Tai^{1,2} LIU Xiao-Jun¹ ZHAN Ming-Sheng¹

(1 State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

(2 Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract Cavity ring-down spectroscopy is a novel spectroscopic technique used for high-sensitivity measurement of absorption. It has been widely used in atomic, molecular and cluster spectroscopy, with an absorption sensitivity of 10^{-6} — 10^{-14} cm^{-1} . The development of the cavity ring-down technology and its application in absorption measurement are reviewed.

Key words cavity ring-down, absorption, detection, reflectivity

1 引言

光的吸收是光与物质相互作用的一种基本方式,是研究物质特性的一种基本和常用的方法.物质对光的吸收遵循比尔(Beer)定律:

$$I = I_0 \exp(-\alpha L), \quad \alpha = \sigma N. \quad (1)$$

即当一束强度为 I_0 的单色光通过厚度为 L 的介质后,光强变为 I (1) 式中 α 为介质的吸收系数, σ 为介质中粒子的吸收截面积, N 为介质中的粒子数密度.对于弱光条件下的小吸收 (1) 式可近似为:

$$I \approx I_0(1 - \alpha L), \quad (2)$$

也就是有:

$$\alpha L_s = (I_0 - I)/I_0 = \Delta I/I, \quad (3)$$

式中 ΔI 为光强衰减量, $L_s = nL$, n 为光在吸收腔内往返的次数.

传统的吸收光谱技术通过测量光强的衰减量 ΔI 来计算吸收系数 α .虽然这种测量吸收的实验装置非常简单,但对于很弱的吸收,其测量结果很不准确,所能测量的最小吸收系数为 10^{-4} — 10^{-5} cm^{-1} [1],并且吸收系数受光强的影响大.在过去的几十年里,科学家们一直在不断探索以更高的灵敏度对物质的弱吸收进行探测,并发现了很多种探测方法,如腔内吸收探测法[2,3]、长程吸收探测法[4]、激光诱导荧光方法[5](LIF)和共振增强多光子电离方法[5](REMPI)等,所有这些探测吸收的方法均有较高的吸收灵敏度和较高的信噪比.

光腔衰荡(cavity ring-down, CRD)光谱技术是20世纪80年代末兴起的一种超高灵敏探测吸收光谱

* 国家自然科学基金(批准号:19774069,19734006)资助项目

2000-09-11 收到初稿 2000-12-01 修回

技术^[6]是测量光谱吸收的一种有效方法,与其他测量吸收方法的本质区别在于:它测的是光在光腔中的衰荡时间,是一个强度的比值,不受光强度波动的影响,光在光腔内可以往返几千米甚至几百千米,这是其他吸收探测方法所不能比拟的。

2 光腔衰荡测吸收的基本原理

光腔衰荡的基本原理图如图 1 所示,当脉冲光入射到高反射光腔中时,由于腔镜的反射率很高,一般在 99.9%—99.9999%,使入射光能在光腔内往返很多次,然后逐渐消失。我们在光腔的后面探测入射光光强的衰减情况,就可得到如图 2 所示的衰荡曲线。

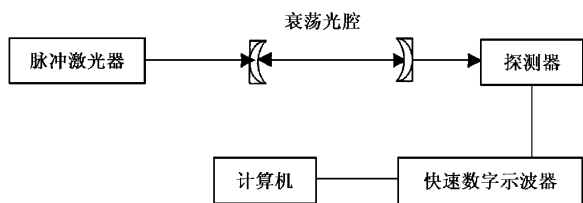


图 1 腔衰荡原理图

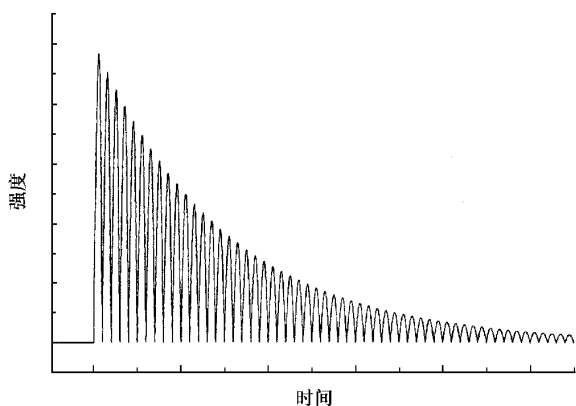


图 2 光腔衰荡曲线

在不考虑光的衍射及散射损耗时,当单色光脉冲入射到光腔中,衰荡信号遵从单指数衰减规律:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (4)$$

$$\tau = \frac{L}{c} \frac{1}{1-R}, \quad (5)$$

式中 I_0 为初始入射光强, I 为 t 时刻的光强, τ 为光在光腔中的衰荡时间。实际中,当脉冲光入射到高反腔内($R > 99.9\%$)时,只有很少的光在光腔内被捕陷,每次衰荡透透镜片的光就更少($\sim 1-R$),透过光的强度与输出镜的反射率有关,是时间的函数,衰

减时间受腔的特性控制。从图 2 可知腔内的光强是不连续的,且包络线以指数形式衰减。腔的衰荡时间 τ 定义为腔内的光强 I 与腔的最初入射光强 I_0 的比值为 $1/e$ 的时间。腔的衰荡时间决定于腔内的吸收效率。在利用光腔衰荡测腔内介质的吸收时,我们首先测出空腔时的衰荡时间 τ_0 ,然后再测出有吸收介质时的衰荡时间 τ ,这样我们就可以通过下式得到腔内吸收介质的吸收系数:

$$\alpha L_s = \frac{L}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right), \quad (6)$$

由(6)式可以看出,所测的介质的吸收系数只与腔的衰荡时间和腔长有关,对于给定的腔,腔长是一定的,要提高吸收系数的测量精度只有提高衰荡时间的测量精度,由(5)式可知腔镜的反射率是决定衰荡时间的唯一因素,研究表明,对于反射率大于 99.9% 的镜片,反射率每提高一个 9,所测量的吸收系数的最小值就提高两个量级^[5]。

随着技术的发展,镀膜镜片的反射率越来越高,现在在技术上可以实现 99.9999% 的镜片镀膜,这对应于,用腔衰荡光谱测量介质的吸收系数,可以精确到 10^{-14} cm^{-1} 。

3 腔衰荡光谱的优点

在腔衰荡光谱出现之前,人们主要用直接吸收法、激光诱导荧光方法(LIF)、共振增强多光子电离方法(REMPI)、长程吸收探测法等来测量原子、分子的吸收光谱,所有这些方法历史都比较悠久,并且对吸收光谱的测量也比较成功。但激光诱导荧光方法(LIF)和共振增强多光子电离方法(REMPI)这两种方法对于包含了多个原子的系统,由于分子内部存在快速能量转换、预解离或其他动力学过程,所以这两种方法将不再适应。对于小系统,电离共振带的强度经常被分子内的弛豫所破坏,这种情况下 LIF 和 REMPI 也是不可靠的;对于包含有快速光解的分子束光谱,尽管 LIF 和 REMPI 可以有效地测量共振结构,但动力学影响也使光谱的解释非常复杂。

直接吸收方法可以更准确地测量振动带的绝对强度和用 LIF、REMPI 所探测不到的态。直接吸收方法的灵敏度比 LIF 和 REMPI 等光谱的灵敏度降低几个数量级,很难在瞬态样品(如自由基、团簇)研究中应用。

长程吸收法尽管可以使吸收长度相应地增长,但很难达到腔衰荡的吸收长度。

腔衰荡方法避免了上述方法的一切不足,是一种新兴的直接探测吸收的方法,可得到较高的灵敏度和谱分辨率.光在腔中的衰荡时间与激光的强度无关,是衰荡腔的固有属性,所以用腔衰荡测量的吸收系数不会受激光强度变化和光斑扰动的影响.对于反射率为99.9%的腔镜,用现今先进的数据采集方法,吸收的灵敏度可达 $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} (1 - R/I_0)$.

从上面可以看出,腔衰荡有以下优点:

(1)腔衰荡中,光在腔内可以往返数千米,这样就使介质的等效吸收长度大大增长,使测量的吸收系数的灵敏度非常高,这是其他测量方法所不能达到的.

(2)它测量的是光在光腔内的衰荡时间,是一个强度的比值,与光的强度没有直接的关系,从而避免了光脉冲起伏对测量精度的影响,使信噪比大大提高.

(3)腔衰荡的实验装置简单,比较容易调节.

4 影响腔衰荡测量精度的几个因素

作为腔衰荡测介质的吸收系数的实验装置,其主要包括光源、光腔、探测三大部分,下面我们就每一部分对精度的影响做一分析.

4.1 光源部分

作为入射进腔的光,首先必须是脉冲光,最初 O'Keefe^[6]就是用脉冲光进行衰荡吸收测量的,到了1997年, D. Romanini^[8]用经过斩波的连续光作出了衰荡吸收光谱,从而揭开了腔衰荡光谱的新的篇章.由于激光的线宽对介质的吸收系数的测量有着致命的影响.在用腔衰荡测介质的吸收系数时,激光的线宽必须远小于介质的吸收线宽,也是比尔(Beer)吸收定律成立的条件,否则,腔内激光的衰减将不再遵循单指数衰减规律而是多指数规律,这样实验按单指数规律测得的吸收系数将小于介质的真正吸收系数.由于连续光的线宽可以达到比脉冲光线宽窄得多,从而就可以保证激光的线宽远小于介质的吸收线宽.

腔衰荡技术是建立在腔内没有干涉的前提下,这时光腔对激光的通过不存在法布里效应,如果腔内存在激光干涉,那么就要考虑光腔的振动、激光的模式竞争、耦合和激光频率的漂移等造成探测信号的波动,及其对测量结果精度的影响.因此在选择光腔和激光时,要使激光的相干长度短至在腔内不能产生干涉为止.

在实验中还要注意激光光强的影响,避免发生饱和和吸收甚至漂白现象,这就要求选择适当的光强.

4.2 光腔部分

光腔是构成腔衰荡测量吸收方案的最重要组成部分,腔镜反射率的高低直接影响着测量的灵敏度,镜片反射率与所测介质的吸收系数的关系如表1所示.从表1可以看出,要想测量较小的吸收系数,腔镜的反射率必须尽可能的高.另外从(6)式可知,保持腔长的稳定也是很重要的.

表1 腔镜反射率与能够测量的最小吸收系数的关系

反射率	0.99	0.999	0.9999	0.99999	0.999999
最小吸收系数	10^{-7}	10^{-8}	10^{-10}	10^{-12}	10^{-14}

4.3 探测器部分

这主要取决于衰荡时间的测量精度,要求探测器的响应时间必须尽可能的快,一般为几个纳秒以下,并且采样率足够快和纵向分辨率也应较好.这就要求探测器必须是快速响应的探测器,同时与探测器相连的示波器应该是快速响应、采样率比较快的数字示波器.

5 腔衰荡技术的发展及应用前景

追根溯源,腔衰荡技术最初是用于镜片反射率的测量的.对高反射率的镜片,传统的测反射率的方法只能给出大于99.6%的结果^[9],不能精确测量.因此在1980年 M. Herbelin 等^[9]提出腔衰减相移技术(cavity attenuated phase shift,简称CAPS),用来精确测定镜片反射率,可以精确到百万分之五十至五百.

到1983年, Anderson^[10]在CAPS的基础上提出了腔衰荡技术. Anderson用腔衰荡直接测量光子在腔中的时间 τ .这就为用腔衰荡测光谱的吸收打下了基础.

1988年, O'Keefe 和 Deacon^[6]用脉冲光激发腔,大大地简化了实验装置,腔内强度的衰减不再是连续的,连续波长的激光扫描成为可能. O'Keefe 和 Deacon用这种脉冲光腔衰荡法探测氧分子的偶极禁戒跃迁 $^1\Sigma_g^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 的有效线宽,得到的吸收灵敏度可达百万分之一.

1997年, D. Romanini^[8]等用连续光斩波对HCCH在570nm附近的泛频跃迁进行探测,灵敏度达到 10^{-8} cm^{-1} ,这标志着腔衰荡技术已经趋于成熟,从此腔衰荡光谱被广泛运用于分子、原子、团簇吸收光谱

(下转第252页)