

文章编号 1004-924X(2022)04-0363-09

一次谐波锁频的快速光腔衰荡光谱检测

胡 迈^{1,2}, 陈 祥¹, 张 辉³, 胡梦鹏³, 金文玲⁴, 李 萌³, 阚瑞峰^{1*}

(1. 中国科学院 合肥物质科学研究院 安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031;

2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026;

3. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

4. 哈尔滨工业大学 可调谐激光技术国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 本文介绍了一种赫兹级响应速率的光腔衰荡光谱探测大气痕量气体的检测技术。将 100 MHz 正弦波调制信号加载在电光相位调制器上产生边带, 用混频器提取载波与边带通过 3 m 气体吸收池后拍频所产生的一次谐波作为误差信号, 实现了 1 572 nm 分布式反馈激光器对于二氧化碳气体分子 6 361.25 cm⁻¹ 处超精细跃迁线的频率锁定。采用波分复用方法对空腔衰荡时间和有气体吸收时的衰荡时间进行同时测量, 在 330 mm 光学谐振腔上得到了 4.82×10⁻¹⁰ cm⁻¹ 的系统检测限。在较大的二氧化碳浓度范围内, 系统具有良好的线性响应, 线性相关系数大于 0.999 9。系统长时间的观测结果与 Picarro 商用仪器的数据高度吻合, 二者偏差小于 1.0%。该系统论证了一次谐波锁定激光频率至分子超精细跃迁线并用于光腔衰荡光谱系统实现快速痕量气体检测的可行性。

关 键 词: 相位调制; 一次谐波锁频; 光腔衰荡光谱; 快速痕量气体检测

中图分类号: TP391; TH691.9 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/OPE.20223004.0363

Fast optical cavity ring-down spectroscopy detection based on first harmonic frequency locking

HU Mai^{1,2}, CHEN Xiang¹, ZHANG Hui³, HU Mengpeng³, JIN Wenling⁴,
LI Meng³, KAN Ruifeng^{1*}

(1. *Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institute of Physical Science,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;*

2. *University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;*

3. *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences,
Changchun 130033, China;*

4. *National Key Laboratory of Science and Technology on Tunable Laser, Harbin Institute of
Technology, Harbin 150001, China)*

* *Corresponding author, E-mail: kanruifeng@aiofm.ac.cn*

Abstract: Optical cavity ring-down spectroscopy with a Hz-level response rate is introduced to detect trace

收稿日期: 2021-08-27; 修订日期: 2021-10-11.

基金项目: 国家重点研究发展计划项目 (No. 2019YFB2006003); 国家自然科学基金项目 (No. 61805286); 中国科学院环境光学与技术重点实验室开放基金项目 (No. 2005DP173065-2021-03); 安徽省自然科学基金项目 (No. 2008085QF317)

gases in the atmosphere. By loading a 100 MHz modulated sine wave signal on the electro-optic phase modulator that generates sidebands and using the mixer to extract the first harmonic generated as the error signal by the beat frequency of the carrier and sidebands after passing through the 3 m gas absorption cell, the frequency locking of a 1 572 nm distributed feedback laser on the 6 361.25 cm^{-1} hyperfine transition line of carbon dioxide gas molecule was achieved. The ring-down time of the cavity without gas and the ring-down time with gas absorption were simultaneously measured using the wavelength-division multiplexing method, and the detection limit of the system obtained was $4.82 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ on a 330 mm optical resonator. The system has a good linear response in a large carbon dioxide concentration range, and the linear correlation coefficient is greater than 0.999. The long-term observation results of the system are highly consistent with the data from Picarro commercial instruments, and the deviation between the two is less than 1.0%. The system proved the feasibility of locking the laser frequency to the molecular hyperfine transition line using the first harmonic and applying it to the optical cavity ring-down spectroscopy system to achieve a fast trace gas detection.

Key words: phase modulation; first harmonic frequency locking; optical cavity ring-down spectroscopy; fast trace gas detection

1 引言

随着科技的不断发展,温室气体监测、人体呼出气分析、爆炸物检测以及化学过程监控等应用领域对痕量气体传感技术响应速度、测量灵敏度有了更高要求。光腔衰荡光谱作为激光吸收光谱技术的一种^[1],除具备非接触式测量、指纹吸收特征外,还具有不易受光强扰动影响、有效吸收光程可达几十公里的优点,在需要超高灵敏度探测应用中已展现其优势;然而在实际应用中低效的激光与谐振腔共振方式以及离散的吸收光谱曲线限制了该技术的响应速度和测量灵敏度,所以进行快速、高灵敏度光腔衰荡光谱技术研究依然具有重大意义。

近几年该技术作为新一代高灵敏光谱检测技术已被广泛应用在了分子光谱研究和大气痕量气体监测等领域^[1],如杜星湖、薛颖等人开展了光腔衰荡光谱技术测量反射率研究^[2];Thiébaud J, Fittschen C等人采用近红外连续波腔衰荡光谱技术在 6 25 cm^{-1} 波段首次发现了OH自由基吸收线^[3];Chen Y, Lehmann K K等人同样利用近红外连续波腔衰荡光谱技术对环境大气甲烷及其同位素进行了高精度测量^[4]。此外,在提高该技术响应速度和灵敏度方面也取得了进展,如Morville J, Kassi S等人研究了光反馈腔增强吸

收光谱技术,在 100 ms 光扫描的情况下发生了 200 次衰荡事件^[5];Truong G W, Douglass K O 等人研究了频率捷变快速扫描光谱技术,依靠将 EOM 产生的边带锁定至谐振腔纵模上获得了 8 kHz 的扫描速率^[6]。目前,光腔衰荡光谱技术结合 PDH 锁频与光反馈在高灵敏、快速测量已取得了重大突破^[1,7];但由于 PDH 锁频需要将激光频率锁定至超稳定腔上^[8],光反馈需要将反馈光相位进行稳定可靠的实时调制,所以光腔衰荡光谱技术结合上述方法实现高灵敏、快速测量的系统存在鲁棒性差、结构复杂的特点,而可靠、快速、高精度的光腔衰荡光谱衍生技术依然是未来研究重点。

本文采用 1 572 nm DFB 激光器,结合一次谐波锁频技术与光腔衰荡光谱技术;将激光器出光频率锁定在了二氧化碳(CO_2)气体分子 6 361.250 cm^{-1} 超精细跃迁线上,利用 PZT 扫描腔长的工作方式实现了激光与谐振腔高效共振,并在实验室条件下搭建了 CO_2 气体测量系统,实现了对大气 CO_2 高灵敏探测。

2 基础理论

2.1 CRDS 测量原理

特定频率光强为 I_{in} 的光通过均匀气体物质

后,由于光与气体物质发生相互作用,其光强衰减为 I_{out} 。 I_{out} 与 I_{in} 的关系可由 Beer-Lamber 定理描述^[9-10]:

$$I_{\text{out}} = I_{\text{in}} \cdot \exp(-\alpha_{\nu} L), \quad (1)$$

其中: α_{ν} 为特定频率光谱吸收系数, L 为光与物质相互作用距离。

光腔衰荡光谱技术是基于 Beer-Lamber 定理结合腔增强技术的高灵敏光谱检测技术,其原理如图1所示。

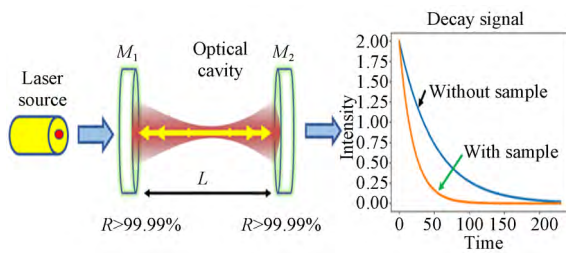


图1 光腔衰荡光谱原理图

Fig.1 Schematic diagram of optical cavity ring-down spectroscopy

一束入射光与反射率优于 99.99% 谐振腔形成共振,腔内光强会得到有效增强,当强度达到一定阈值后迅速切断入射光,使腔内光自由衰荡并在透射端实时监测光强信息^[11-14]:

$$I_{\nu}(t) = I_{0\nu} \cdot \exp\left[-\frac{tc}{L}(1 - R + \alpha_{\nu}L)\right], \quad (2)$$

其中: C 为光速, L 为两镜面的物理距离, R 为光腔反射镜反射率, α_{ν} 为特定波长光谱吸收系数, $I_{0\nu}$ 为切断光时的初始光强。

在系统测量过程中将初始光强降为 $1/e$ 所需的时间称为衰荡时间^[14]。按式(2)透射光强表达式,在无气体吸收时空腔衰荡时间 τ_0 为:

$$\tau_0 = \frac{L}{C(1 - R)}. \quad (3)$$

存在气体吸收时,衰荡时间 τ_{ν} 为:

$$\tau_{\nu} = \frac{L}{C(1 - R + \alpha_{\nu}L)}. \quad (4)$$

结合(3)和(4)可知,腔体气体光谱吸收系数为:

$$\alpha_{\nu} = \frac{1}{C\tau_{\nu}} - \frac{1}{C\tau_0}. \quad (5)$$

而吸收光谱中下式成立^[15]:

$$\alpha_{\nu} = S(T)P_{\text{总}}X\psi(\nu), \quad (6)$$

其中: $S(T)$ 为吸收谱线强度, $P_{\text{总}}$ 为气体总压, X 为组分摩尔浓度, $\psi(\nu)$ 为吸收线型函数。

由于 $S(T)$ 对特定吸收线只与温度有关, $P_{\text{总}}$ 可以通过测量得到,所以得到吸收系数后,利用(7)可计算气体分压或组分摩尔浓度^[15]:

$$P = XP_{\text{总}} = \frac{\alpha_{\nu}}{S(T)\psi(\nu)}. \quad (7)$$

2.2 一次谐波锁频原理

为定量描述特定频率光透过一段气体吸收池后的情况,我们将入射光束用光场表达式描述^[16]:

$$E_{\text{in}} = E_0 e^{i\omega t_0}, \quad (8)$$

其中: E_{in} 为入射光场, E_0 为入射光振幅, ω 为光的角频率, t_0 为时间。

透过一段有吸收的气体后光场变化为:

$$E_{\text{out}} = E_0 \cdot (e^{-\alpha_{\nu}L})^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i(\omega t_0 + \omega \frac{L}{c})}, \quad (9)$$

其中: E_{out} 为透射光场, c 为光速。

结合(8)和(9)透射系数为:

$$T_{(\omega)} = \frac{E_{\text{out}}}{E_{\text{in}}} = (e^{-\alpha_{\nu}L})^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i\omega \frac{L}{c}}. \quad (10)$$

利用 EOM 对入射光进行相位调制:

$$E_{\text{in}} = E_0 e^{i(\omega t_0 + \beta \sin \Omega t_0)}, \quad (11)$$

其中: β 为调制深度, Ω 为调制频率。

当相位调制频率超过激光器线宽,入射光场利用 Bessel 公式展开:

$$E_{\text{in}} \approx E_0 [J_0(\beta) + 2iJ_1(\beta)\sin\Omega t_0] e^{i\omega t_0} = E_0 [J_0(\beta)e^{i\omega t_0} + J_1(\beta)e^{i(\omega+\Omega)t_0} - J_1(\beta)e^{i(\omega-\Omega)t_0}]. \quad (12)$$

从上式可以看出相位调制后产生了三束频率不同的入射光,即频率为 ω 的载波以及频率为 $\omega \pm \Omega$ 的一阶边带^[16-18]。

此时出射光场为:

$$E_{\text{out}} = E_0 [T_{(\omega)}J_0(\beta)e^{i\omega t_0} + T_{(\omega+\Omega)}J_1(\beta)e^{i(\omega+\Omega)t_0} - T_{(\omega-\Omega)}J_1(\beta)e^{i(\omega-\Omega)t_0}]. \quad (13)$$

假设 $P_0 = |E_0|^2$, 则载波功率为:

$$P_c = [J_0(\beta)]^2 P_0. \quad (14)$$

一阶边带功率:

$$P_s = [J_1(\beta)]^2 P_0. \quad (15)$$

出射功率为:

$$P_{out} = P_c |T_{(\omega)}|^2 + P_s \left(|T_{(\omega+\Omega)}|^2 + |T_{(\omega-\Omega)}|^2 \right) + 2\sqrt{P_c P_s} \{ \text{Re} [T_{(\omega)} T_{(\omega+\Omega)}^* - T_{(\omega)}^* T_{(\omega-\Omega)}] \times \cos \Omega t_0 + \text{Im} [T_{(\omega)} T_{(\omega+\Omega)}^* - T_{(\omega)}^* T_{(\omega-\Omega)}] \times \sin \Omega t_0 \} + (2\Omega \text{ terms}) \quad (16)$$

当 Ω 较小且远小于气体分子吸收线宽时,对 $T_{(\omega+\Omega)}$, $T_{(\omega-\Omega)}$ 利用泰勒级数展开后求和可得:

$$T_{(\omega)} T_{(\omega+\Omega)}^* - T_{(\omega)}^* T_{(\omega-\Omega)} \approx \frac{d|T|^2}{d\omega} \Omega. \quad (17)$$

则从 P_{out} 提取的实数项为:

$$P_{out} = P_c |T_{(\omega)}|^2 + P_s \left(|T_{(\omega+\Omega)}|^2 + |T_{(\omega-\Omega)}|^2 \right) + 2\sqrt{P_c P_s} \frac{d|T|^2}{d\omega} \Omega \cos \Omega t_0 + (2\Omega \text{ terms}) \quad (18)$$

可以看出其包括一个直流项和一个频率为 Ω 的交流项,通过混频器滤波后,最终可以得到误差信号:

$$\epsilon = 2\sqrt{P_c P_s} \frac{d|T|^2}{d\omega} \Omega. \quad (19)$$

对式(19)中误差信号进行分析可知,其强度不仅与载波、边带功率有关,还与透射衰减系数相关。而透射衰减系数又与吸收系数以及与吸收系数相关的组分分压、线强和线型有关:

$$\frac{d|T|^2}{d\omega} = -L e^{-\alpha_s L} P X S \frac{d\Phi(\omega)}{d\omega}, \quad (20)$$

其中: S 为吸收谱线强度, P 为气体总压, X 为组分摩尔浓度, $\Phi(\omega)$ 为吸收线型函数。

结合式(19)和(20),误差信号的表达式为:

$$\epsilon = -2\sqrt{P_c P_s} \Omega \left(L P X S e^{-\alpha_s L} \frac{d\Phi(\omega)}{d\omega} \right). \quad (21)$$

从式(21)中,我们可以看出误差信号包含线型导数的一次谐波分量(即信号过零点),所以该信号可作为PID反馈控制的输入信号。

综上所述,边带与载波通过气体吸收后拍频能产生与分子超精细跃迁线相关的频率误差信号,将此信号输入PID控制器,实现偏置电流的反馈控制,最终可将激光器出光频率锁定在气体分子超精细跃迁线上。

3 系统装置

系统采用两光源分别对有吸收时的衰荡信号和空腔衰荡信号进行同时测量,获取与组

分分压相关的吸收系数值。利用一次谐波锁频技术将某一激光光源出光频率锁定至分子高精度跃迁线上以减小频率误差对系统测量的影响;另一激光移频至无吸收处对空腔衰荡时间进行实时监测以解决背景漂移带来的系统误差。

图2是频率锁定光腔衰荡光谱测量系统示意图。选用美国SRS公司商用激光驱动LDC 501分别驱动激光光源LD1和LD2;其中LD1出光波段处在目标分子吸收谱线中心波长附近,主要用于测量有吸收时的衰荡时间;LD2出光波段处在无气体吸收区域用于测量空腔衰荡时间。LD1出光后利用光纤分束器按70:30进行分光,一路进入电光相位调制器(EOM, MPZ-LN-20-00-P-P-FA-FA, Ixblue, France)被函数发生器以(KEYSIGHT, 33600A) 100 MHz 正弦波调制后产生边带,此后经过3 m 气体吸收池被探测器2(Throlabs, PDA10CF/EC)接收;另一路与LD2产生的光进行合束并经过LDC 502驱动的BOA(Throlabs, BOA1004P)放大后进入330 mm的殷钢光学谐振腔对衰荡信号进行监测。在此期间,探测器2接收的信号接入混频器(Mixer, ZFM-4-S+, Mini-Circuits) RF端口与函数发生器另一通道产生100 MHz参考信号进行混频用以提取锁频所需的误差信号。提取的误差信号作为PID模块(FALC110, TOPTICA)的输入信号,而PID输出端与LD1驱动器相连实现出光频率锁定。在LD1出光频率被锁定、LD2出光频率被移至无吸收区域后,用另一台函数发生器产生的幅值为3 V、频率为100 Hz、偏置为2 V、50%对称性锯齿波调制PZT使两种频率的光都能耦合进入谐振腔形成稳定驻波场。当某一频率光累积使得探测器1(LD-GPD1000, GPD Optoelectronics Corp)输出电信号达到设定阈值,比较器发出两路低电平,一路触发AOM切断光源,另一路连接NI采集卡PFI端口触发模拟输入采集。采集后的信号经过拟合、平均滤波等处理得到 τ_r 和 τ_0 以及吸收系数 α_s ,从而进一步反演气体组分浓度。

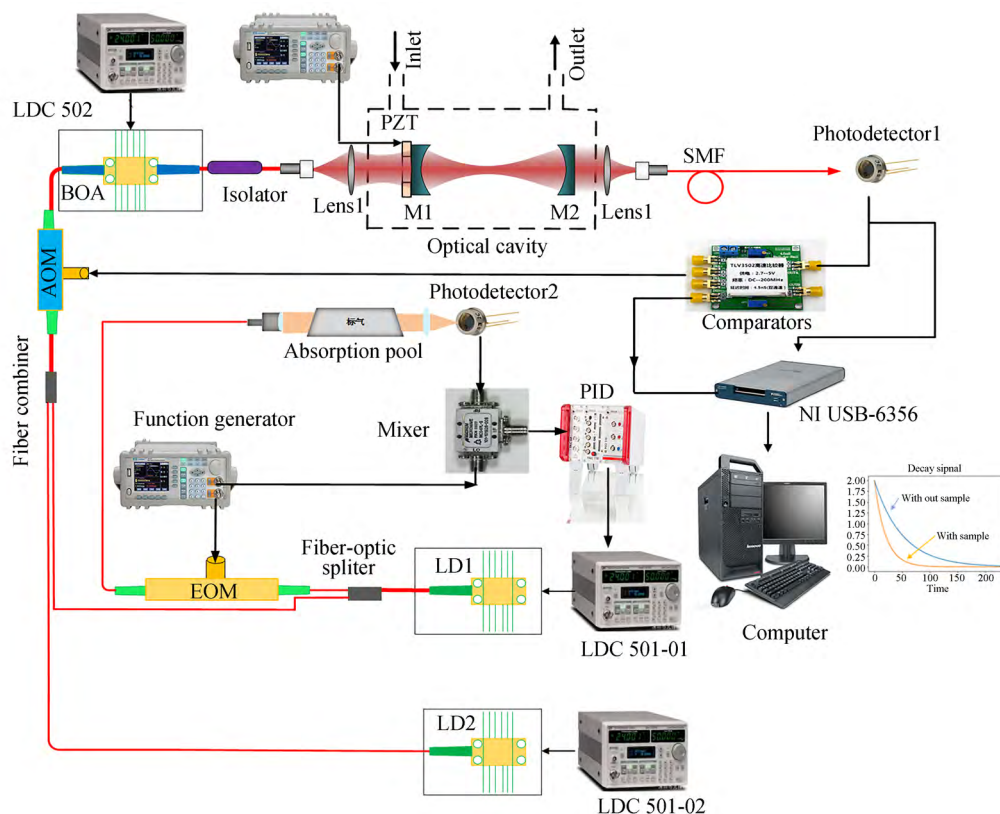


图2 测量系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the measurement system

3.1 吸收谱线选择

在吸收光谱测量系统中选择合适的测量谱线将有利于提高系统的信噪比。在选择测量谱线时,一般会从两方面考虑:(1)根据目标气体浓度范围选择合适谱线强度;(2)尽量避免测量环境其他气体组分干扰。以温度 $T=300\text{ K}$, 压力 $P=1.01\times 10^5\text{ Pa}$, 光程 $L=1\text{ cm}$, CO_2 气体浓度为 $400\times 10^{-6}\text{ ppm}$, CH_4 气体浓度为 $2\times 10^{-6}\text{ ppm}$, H_2O 浓度2%为条件, 结合 HITRAN 数据库对 $1\,571.8\sim 1\,572.3\text{ nm}$ 波段的气体吸收进行了模拟^[19-20], 其结果如图3所示。

从图3可以看出, 在 $1\,572\text{ nm}$ ($6\,361.25\text{ cm}^{-1}$) 吸收中心波长处 CO_2 吸收系数为 $7\times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$, 而此处2%水汽产生的干扰为 $4.5\times 10^{-10}\text{ cm}^{-1}$, 因此选用该波段进行二氧化碳浓度测量还需考虑水汽背景干扰去除。针对空腔衰荡测量我们选取了 $6\,310.15\sim 6\,310.25\text{ cm}^{-1}$ 谱段, 此范围内2%水汽变化引起的吸收系数变化为 $4.2\times 10^{-10}\text{ cm}^{-1}$ 与中心波长水汽引起的吸收系数变化相当, 因此可作为依据将中心波长水

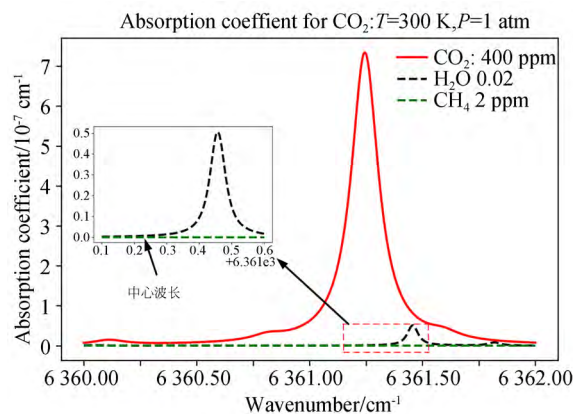


图3 二氧化碳吸收谱线与干扰气体谱线模拟

Fig. 3 Simulation of CO_2 absorption feature and interference absorption of H_2O vapor and CH_4

汽干扰扣除。

3.2 光学谐振腔设计

图4(a)是谐振腔光路结构图, 图4(b)是谐振腔及高反镜与PZT粘接系统照片。谐振腔由外径32 mm、内径9 mm、长度360 mm的殷钢管状型材制成, Layertec公司曲率半径1 m、反射率高

达99.996%的高反镜(波长范围:1 500~1 700 nm)和Throlabs公司环形PZT(PA44M3K)用安捷伦密封胶(Torr Seal, Agilent)粘接形成一体后再与腔体相连,最后得到的谐振腔两高反镜之间物理距离为330 mm。将光整形入射进光学谐振腔的准直器采用Throlabs CFC-8X-C,该款准直器通过调焦的方式使光与谐振腔基模实现大致匹配,同时在谐振腔透射端设置与发射端一致的光路并利用空间滤波方式实现100:1横模抑制比。

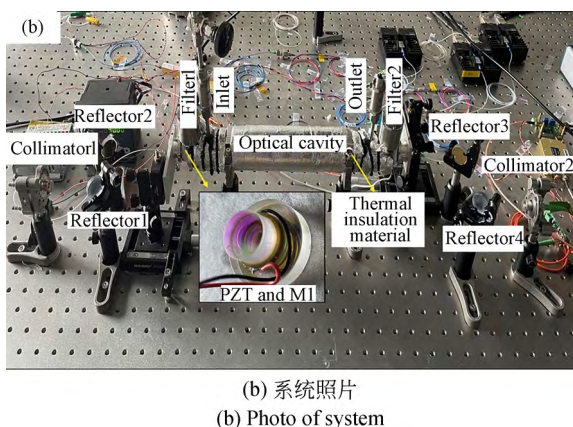
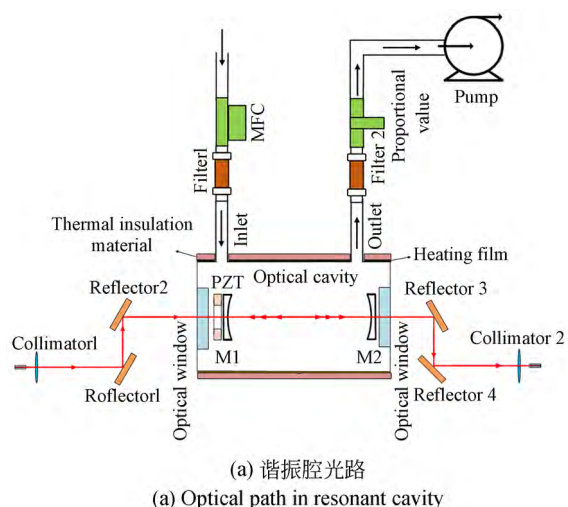


图4 光学谐振腔结构图

Fig. 4 Framework of the optical resonant cavity

为消除流速不稳使腔内折射率变化造成腔纵模抖动,系统进样流速控制在了50 sccm。在进气端安装阿斯特公司AST10-HLM微小气体流量控制器,同时在出气端安装Clippard公司CFC-H型压控模块对腔体进样速度和压力进行精准控制。为减小温度波动带来的影响,我们采

用主动控温的方式。在殷钢腔体长度中心打孔预埋Throlabs公司TH100PT温度传感器,腔外表依次粘接铜箔层、加热层和保温层。控制过程中温度传感器采集腔体温度信息,并作为萨妮精密公司MC3100S高精度PID温度控制器的输入,考虑到实验室温度波动范围为15~35℃我们主动控温设在了40℃。

4 实验与结果分析

4.1 分子超精细跃迁线锁定测试

根据2.2节一次谐波锁频理论与3.1节所选CO₂吸收谱线,我们在实验室条件下将日本NEL公司1 572.00 nm(NLK1L5GAAA)波段的DFB激光器出光波长锁定至了二氧化碳(CO₂)气体分子6 361.250 cm⁻¹超精细跃迁线上。测试过程中将纯二氧化碳气体充入有效吸收光程为3 m的Herriott池,通过不断优化池内总压、解调相位等获取最佳误差信号。

图5为误差信号测量结果,图5(a)是用10

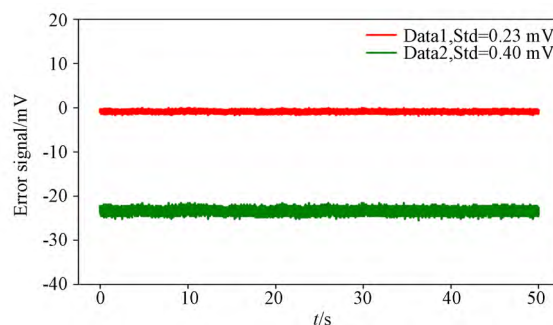
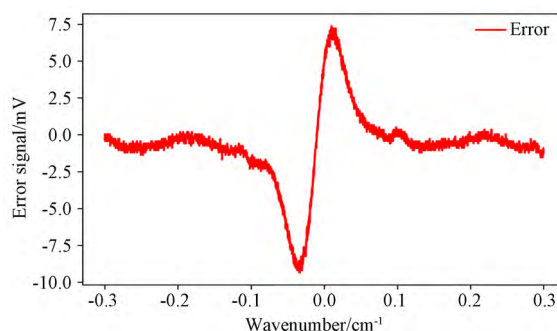


图5 误差信号测量值

Fig. 5 Error signal measurement values

Hz、500 mV、100% 对称性锯齿波调制激光器时,在PID模块(FALC110,TOPTICA) mon端检测到的误差信号。图5(b)是激光器锁定前后误差信号的对比,图中Data2代表未锁定时误差信号偏离值和抖动,Data1代表100%二氧化碳、3 m多次反射池、室温、100 hPa 低压条件下锁定时的误差信号,可以看出锁定时误差信号的标准差较未锁定时减小了近一倍,在同一实验条件下锁定前后误差抖动可认为只与频率抖动相关,所以该方法除可以将激光频率锁定至分子超精细跃迁线上外,还可以进一步提高激光频率稳定性。

4.2 系统性能分析

4.2.1 系统检测限分析

CRDS系统的检测限定义为:

$$\alpha_{\min} = \frac{1}{c\tau_0} \cdot \frac{\Delta\tau_{\min}}{\tau_0}, \quad (22)$$

其中: τ_0 为空腔衰荡时间, $\Delta\tau_{\min}$ 为可探测到的衰荡时间最小变化量, $\frac{\Delta\tau_{\min}}{\tau_0}$ 为测量空腔时衰荡时间的相对偏差, c 为光速。

实验过程中向测量腔室以50 sccm的流速持续通入99.999%的高纯氮气。在100 Hz、2 V锯齿扫描驱动PZT工作的情况下,用NI采集卡计数器功能对触发衰荡事件个数进行计算,得到有效次数为160次/s;但受限于系统上位机e指数拟合速率,所以在检测限测试时以平均约15 Hz的速度连续获取10 000次空腔衰荡时间。对获取的数据做Allan方差分析结果如图6所示。结合式(22),当测量次数为144时检测限为 $4.81 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 。

4.2.2 系统标定

用10 000 ppm不确定度1%的二氧化碳与高纯氮气做气源,结合配气系统(SONIMIX 7100)分别配制3 000 ppm、2 000 ppm、1 000 ppm、500 ppm、400 ppm、300 ppm、200 ppm、100 ppm和50 ppm的标准气体对系统进行标定;利用配气系统自带流量控制功能,将进气流速控制在120 ml/min,实验中每组标准气体的测量时间均超过5 min,实验结果如图7所示。在较大的二氧化碳浓度范围内,系统具有良好的线

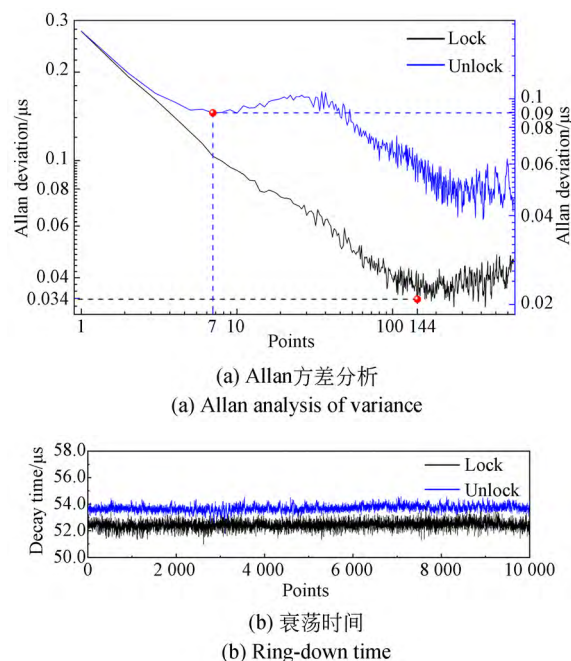


图6 Allan方差分析及衰荡时间
Fig. 6 Allan analysis of variance and ring-down times

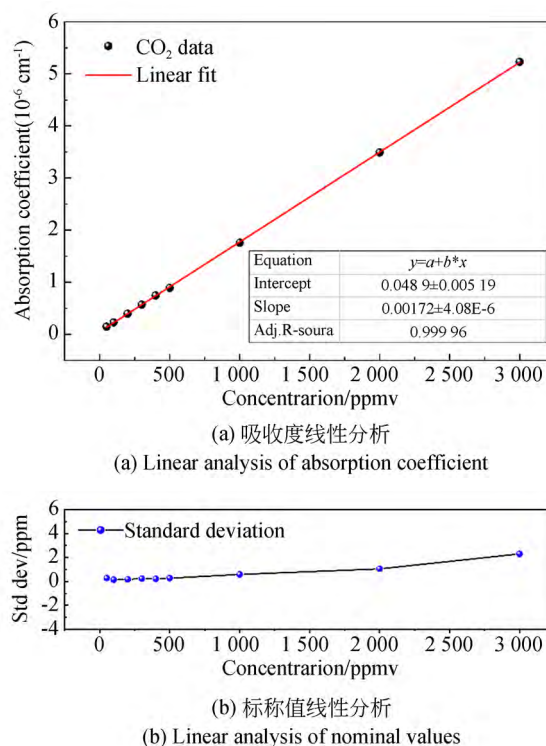


图7 吸收系数与标称值的线性分析
Fig. 7 Linear analysis of absorption coefficient and nominal values

性响应,线性相关系数大于0.999 9,并且在各浓度点计算得到的浓度标准偏差小于标

称 2‰。

4.3 系统与 Picarro 比对测试

系统与 Picarro 公司商业 CRDS 仪器(G2131-i)进行了 4.5 小时比对实验;实验时因单次浓度测量值是通过平均 50 次衰荡时间后计算得到的,所以系统响应时间约为 3 s(10 次平均时,响应时间优于 1s)。Picarro 与本系统取气管路固定在一起,测量环境相对封闭,人体呼出的二氧化碳是造成浓度波动的主要原因。图 8 是比对测试结果,从图中可以看出浓度变化趋势高度吻合,最大差异在 1% 以内。

5 结 论

用载波与边带拍频的余弦分量作为误差信号,将 1 572 nm DFB 激光器出光波长锁定至了二氧化碳 6 361.25 cm^{-1} 超精细跃迁线上,并提高了激光出光波长的稳定性。通过标准气体实验、

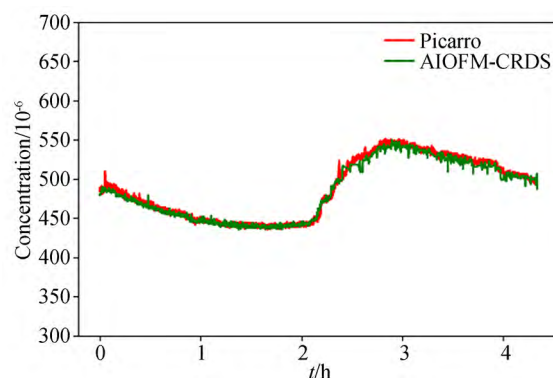


图 8 系统与 Picarro 对比测试结果

Fig. 8 Results of system and picarro comparison test

检测限分析以及与 Picarro 设备的比对测试,得到了系统检测限为 $4.82 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 、吸收系数与标称浓度相关性为 0.999 96 的结论。充分验证了一次谐波锁定激光频率至分子超精细跃迁线并用于光腔衰荡光谱测量系统实现痕量气体快速检测的可行性,同时也体现了该技术在大气环境监测领域具有广阔应用前景。

参考文献:

- [1] MAITY A, MAITHANI S, PRADHAN M. Cavity ring-down spectroscopy: recent technological advancements, techniques, and applications[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(1): 388-416.
- [2] 杜星湖, 薛颖, 何星, 等. 基于耦合光腔衰荡技术的高反射率测量[J]. *中国激光*, 2020, 47(6): 0604006.
DU X H, XUE Y, HE X, *et al.* High reflectivity measurement based on coupled cavity ring-down technique[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(6): 0604006. (in Chinese)
- [3] THIÉBAUD J, FITTSCHEN C. Near infrared cw-CRDS coupled to laser photolysis: Spectroscopy and kinetics of the HO_2 radical[J]. *Applied Physics B*, 2006, 85(2/3): 383-389.
- [4] CHEN Y, LEHMANN K K, KESSLER J, *et al.* Measurement of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ of atmospheric CH_4 using near-infrared (NIR) cavity ring-down spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(23): 11250-11257.
- [5] MORVILLE J, KASSI S, CHENEVIER M, *et al.* Fast, low-noise, mode-by-mode, cavity-enhanced absorption spectroscopy by diode-laser self-locking[J]. *Applied Physics B*, 2005, 80(8): 1027-1038.
- [6] TRUONG G W, DOUGLASS K O, MAXWELL S E, *et al.* Frequency-agile, rapid scanning spectroscopy [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(7): 532-534.
- [7] HUA T P, SUN Y R, WANG J, *et al.* Frequency metrology of molecules in the near-infrared by NICE-OHMS[J]. *Optics Express*, 2019, 27(5): 6106-6115.
- [8] BLACK E D. An introduction to Pound - Drever - Hall laser frequency stabilization [J]. *American Journal of Physics*, 2001, 69(1): 79-87.
- [9] 李明星, 陈兵, 阮俊, 等. 近海大尺度区域二氧化碳的激光在线探测技术[J]. *光学精密工程*, 2020, 28(7): 1424-1432.
LI M X, CHEN B, RUAN J, *et al.* On-line detection of carbon dioxide in large scale offshore by laser technology [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2020, 28(7): 1424-1432. (in Chinese)
- [10] 聂伟, 许振宇, 阙瑞峰, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术测量低温流场水汽露点温度[J]. *光学精密工程*, 2018, 26(8): 1862-1869.
NIE W, XU Z Y, KAN R F, *et al.* Measurement

- of low water vapor dew-point temperature based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(8): 1862-1869. (in Chinese)
- [11] 袁峰,高晶,姚路,等. 球载CRDS高灵敏度甲烷测量系统的研制[J]. *光学精密工程*, 2020, 28(9): 1881-1892.
- YUAN F, GAO J, YAO L, *et al.* Development of highly sensitive balloon-borne methane measurement system based on cavity ringdown spectroscopy [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2020, 28(9): 1881-1892. (in Chinese)
- [12] DUDEK J B, TARSA P B, VELASQUEZ A, *et al.* Trace moisture detection using continuous-wave cavity ring-down spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(17): 4599-4605.
- [13] HE Y B, ORR B J. Ringdown and cavity-enhanced absorption spectroscopy using a continuous-wave tunable diode laser and a rapidly swept optical cavity[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 319(1/2): 131-137.
- [14] GIUSFREDI G, BARTALINI S, BORRI S, *et al.* Saturated-absorption cavity ring-down spectroscopy [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(11): 110801.
- [15] 李想. 海水关键溶解气体高灵敏激光原位分析方法研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- LI X. *Dissolved Gases Measurements in Seawater Using High Sensitivity Laser Spectrometer Technology* [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020. (in Chinese)
- [16] NICKERSON M. A review of Pound-Drever-Hall laser frequency locking [J]. *JILA, University of Colorado and NIST*, 2019.
- [17] BAHOURA M, CLAIRON A. Ultimate linewidth reduction of a semiconductor laser frequency-stabilized to a Fabry-Perot interferometer [J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2003, 50(11): 1414-1421.
- [18] SU J, JIAO M X, JIANG F. Pound-Drever-Hall laser frequency locking technique based on orthogonal demodulation[J]. *Optik*, 2018, 168: 348-354.
- [19] ROTHMAN L S, JACQUEMART D, BARBE A, *et al.* The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2005, 96(2): 139-204.
- [20] SIMECKOVA M, JACQUEMART D, ROTHMAN L S, *et al.* Einstein A-coefficients and statistical weights for molecular absorption transitions in the HITRAN database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2006, 98(1): 130-55.

作者简介:



胡 迈(1988—),男,湖南岳阳人,博士研究生,2012年、2015年于长春理工大学分别获得学士、硕士学位,主要从事红外吸收光谱方面的研究。E-mail: humai1111@163.com

通讯作者:



阚瑞峰(1977—),男,辽宁锦州人,博士,研究员,2000年于长春理工大学获得学士学位;2003年、2006年于中科院安徽光机所分别获得硕士与博士学位,主要从事光学与光谱学方面的研究。E-mail: kanruifeng@aiofm.ac.cn