

吸收光谱学：灵敏度特别高的分光技术

R. A. Provencal 等 *

现代技术的某些重要领域需要迅速、精确、适当地测量气体环境中的一些微量气体。其例子包括活性等离子体的处理、污染物质的监测以及半导体的生产等。为进行这些测量工作，目前所能获得的最普通的工具便是吸收光谱学。然而，对于许多应用来说，这种方法往往缺乏必要的灵敏度。

腔体振铃信号激光吸收光谱学是近

几年出现的一种新技术，该技术用以测量气体样品很小的光吸收。这种技术出现于1988年^[1]，而美国加利福尼亚大学的研究人员后来却把它发展成可测量激光产生的等离子体中的自由基和金属类^[2]。从那以后，研究人员曾用这种技术研究过化学反应物和火焰中的自由基、放电中的分子离子、超音速喷气流中的水束和生物分子、稳态分子的振动谱波以及一般的痕迹分析。

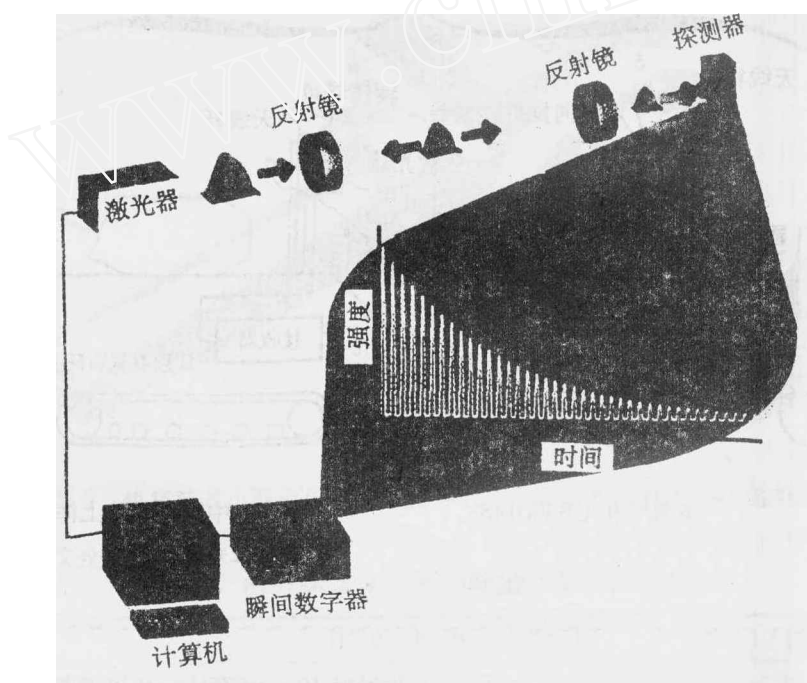


图1 在腔体振铃激光吸收光谱学中，研究人员把一个激光脉冲注入一个稳定的光学腔体。在每次反射时，很小一部分光透过反射镜。一个探测器探测不断衰减的脉冲序列，并把它数字化以便满足一个一级指数表达式，即 $I = I_0 \times e^{-Tct/2L}$ ，其中 L 是反射镜的间距， C 是光束， T 是腔体的透射（包括腔体内的吸收）。从整个腔体的损耗中减去反射镜的损耗，可以得出腔体内的吸收

* 美国航空航天局 GSRP 成员

利用非常简单的脉冲激光技术, 这种方法可在约 $10\ \mu\text{s}$ 的时间内容易地探测出由一个气体样品产生的约 $1\ \text{ppm}$ 的分式吸收(事实上, 这种技术是如此的简单以至某些大学的教学实验室现在以此为特色, 甚至用这种技术来测量火焰中的自由基)。

更高的灵敏度是可能的, 但测量工作和测量装置的复杂性也更高。而且, 这种技术操作于可见光、紫外, 最近已操作于红外^[3]。

在最简单的实验中(见图1), 来自一个可调染料激光器的光脉冲进入由一对高反射率($>99.9\%$)反射镜形成的一个腔体。在容易达到的条件下, 腔体中捕获的

辐射强度以指数形式衰减。至最初强度的 $1/e$ 的衰减时间被称为“振铃信号时间”, 这与腔体中的光学损耗有关。使用这种方法的关键是在每个波长的增量处测量这一振铃信号时间。这可容易地转换成直接的吸收光谱, 根据吸收光谱可容易地推断出微量气体的浓度。

光学腔体是人们最熟悉的干涉装置, 而且人们对振铃实验中的干涉效应以及其它潜在的复杂性进行过许多讨论, 但我们已经证明, 通过实际的设计研究, 一般很容易避免这种复杂性^[3]。图2对腔体激光振铃吸收光谱学的时间范畴图与更为熟悉的频率范围图进行了比较。

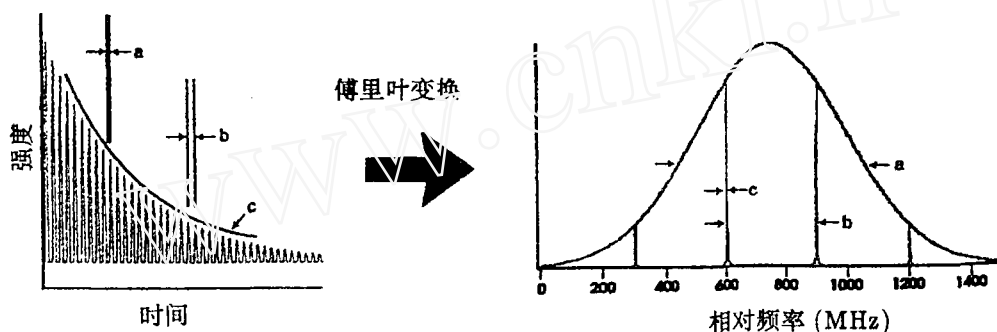


图2 腔体出射的脉冲序列的傅里叶变换显示出更为熟悉的在频率上等距的窄腔模式图。在时间范畴和频率范围内标出的三个基本结构表明, 时间范畴中的窄结构导致频率范围内的宽结构(反之亦然)。激光脉冲的时间分布(指受傅里叶变换限制的脉冲)被变换成激光频率带宽(a); 脉冲重复时间被描绘成基本的腔体模式间距(b); 腔体的振铃时间被描绘成洛伦兹纵向腔体模式(c)

由于测量到的主要是腔体中的光强度的振铃时间而不是光强度本身, 因此激光功率的波动对测量结果仅有最小的影响。这是这种方法与普通吸收光谱学方法的主要差别。这也是一个重要的优点, 因为它大大减少了对光源的限制。

在一般情况下, 间距为 $0.5\ \text{m}$ 的“超级反射镜”(反射率 $>99.95\%$) 将使脉冲通过样品 10000 次, 而光强度则在约 $10\ \mu\text{s}$

的时间内衰减到 $1/e$ 。以 1% 的精度测量衰减剖面的吸收系数, 单个激光脉冲就会产生约 1×10^{-6} 的分式吸收灵敏度。

虽然这种技术是在可见光谱区内发展起来的^[1,2], 但看来它为紫外和红外谱区的分光技术也提供了最大的机会。在紫外谱区中所做的实验是人们用这种技术研究了火焰中的 O-H 自由基^[4]。来自圣地亚国家实验室和伯克利的研究小组已把这种

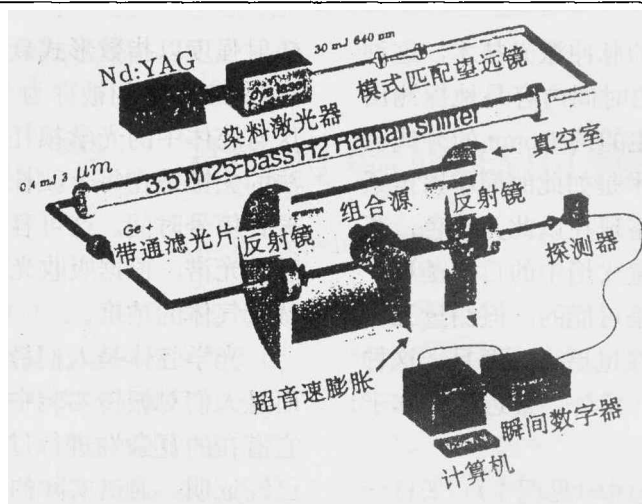


图 3 伯克利腔体振铃激光吸收光谱学系统以来自一个 Nd:YAG 泵浦的染料激光器的 30 mJ 可调光开始。受激喇曼散射把这一辐射转变成近 0.4 mJ 的可调红外辐射,后者受到滤波并被注入一个光学腔体内。通过后部反射镜从腔体出射的光在一个 2 mm 的 InSb 探测器上聚焦,而一个数字存储示波器对 20 次激光发射进行放大、数字化处理和平均

技术推广到红外谱区,而来自伯克利研究人员最近已把这种推广工作做得更加深入 [6]。

到达红外

可调的脉冲式红外辐射可以利用光学参数放大器或者利用下转换可调染料或固体激光器类产生(例如,通过受激喇曼散射)。我们使用了如图 3 所示的一个系统,该系统基于商用染料激光器(德国生产的 FL 3002,带宽为 1200 MHz,脉冲宽度为 10 ns,脉冲能量为 30 mJ)在高压长路径氢燃料电池中的三级受激喇曼散射。这种方法产生的脉冲红外辐射的能量高达每个脉冲 1 mJ,其激光限制带宽从入射的染料激光波长处下移了 12465 cm^{-1} 。

现在可以买到在整个红外谱区内反射率 $> 99.9\%$ 的红外反射镜(例如,向圣地亚哥的激光功率光具公司购买),但这种反射镜非常昂贵。我们用标准的 InSb 或者 HgCdTe 探测器和数字示波器来处理振铃信号。利用这样的系统,我们曾达到过约

5×10^{-7} 的分式吸收灵敏度。

这种光谱仪很适合实用,我们已在各种应用中广泛使用这种光谱仪:

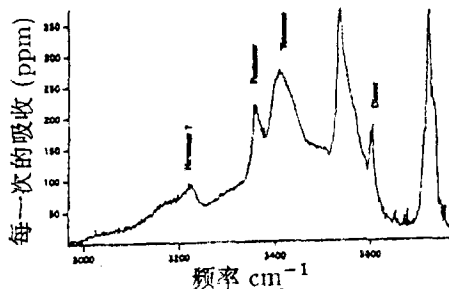


图 4 脉冲式超音速膨胀可以产生超低温 (5 K) 水自由基。O-H 延伸光谱中包含着水自由基,为此,联合的 O-H 振动通过氢键合中的相容效应顺序红移

• 我们分析了在脉冲式超音速喷气流中产生的 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 自由基的 O-H 弹性光谱(见图 4)。利用理论积分波段强度,很容易提取超音速膨胀中这些自由基的浓度,

从而证明直接吸收光谱学方法相对光子吸收非直接测量方法(例如预分解技术或者测辐射热技术)的一个优点。

- 我们研究了在激光引起的超音速等离子体中产生的线性 Cr 自由基 ν_3 波段中的高分辨率振动-转动跃迁(见图5)。

- 我们研究了在脉冲或超音速放电中探测到的 H_3O^+ 离子 ν_3 波段中的一条转动线(见图6)。

这两种物质对天体物理学的研究有很大的意义。其实,我们关于 C_5 的研究工作是一个全面计划的一部分,该计划的目的是在实验室中研究碳自由基及其在星际空间中的作用^[7]。

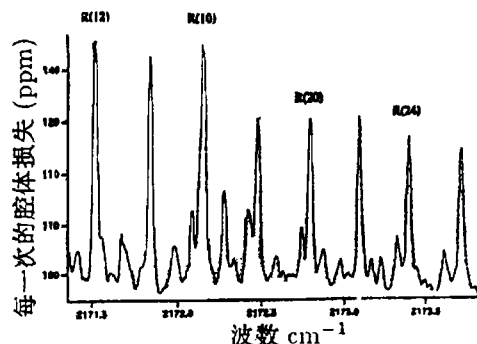


图5 脉冲激光使石墨蒸发后发生的超音速膨胀产生出超低温碳自由基,用光谱学技术可分析其振铃信号。这里是 C_5 的部分 ν_3 波段。较大的峰值是基本的振动-转动跃迁;较弱的特征则对应未指定的热波段跃迁

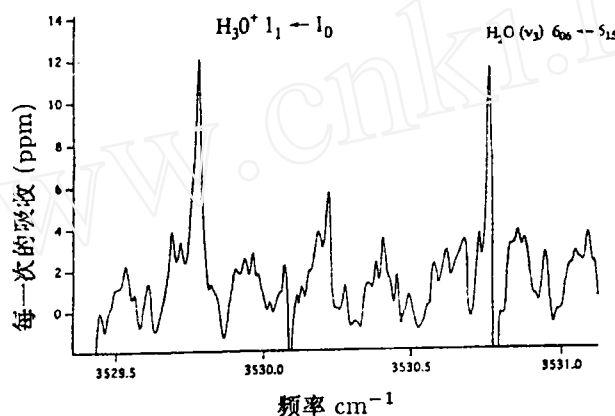


图6 脉冲式超音速放电能够产生超低温分子离子。图中的频谱显示出 H_3O^+ 的 $K=0 \rightarrow 1$ Q 支跃迁。这一频谱是利用在一个 4 in 狭缝上的 1 A 脉冲式 $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ 放电而获得的。图中给出了用于频率定标的水单体线

连续波光源

振铃光谱学的其它最新发展是采用窄带宽连续波激光器。研究小组已用这种方法演示出更高的光谱分辨率和更高的数据采集速率,但他们的实验难度要比使用脉冲激光器时高得多。

连续波方法是直接由最初的腔体振铃实验转变而来的,那些实验用连续波激光器测量了高性能光学涂料的反射率。这种

方法通过测量透过高光洁度腔体的、在强度上受到调制的激光束的相移来进行光谱学测量^[8]。

后来的实验调制光学腔体的长度以便切断与连续波染料激光束的共振耦合,并且监测随后发生的指数式强度衰减^[9]。利用这种结构,研究人员用多普勒限制线宽测得了乙炔中的振动谐波以及接近 5×10^{-8} 的分式吸收灵敏度(提高的灵敏度得益于

进入振铃腔体中的更多辐射以及由连续波激光器提供的高稳定性和高重复率)。该小组在一次类似的应用中还使用过近红外连续波二极管激光器^[9]。至少有另外两个小组曾报导过类似的结果^[10]。

连续波方法的优点包括潜在的更高灵敏度、更低的成本(如果使用红外二极管激光器的话)、更高的分辨率和更高的数据采集速率。这种方法的缺点是复杂程度高,而且目前所拥有的连续波光源的光谱覆盖范围具有很大的限制。

相反,随着超反射率光学涂料制造工艺的不断成熟,脉冲式方法不久将覆盖大部分的电磁波谱。

参考文献

- [1] O'Keefe, A. REV. SCI. INSTRUM. 59:2544.
- [2] O'Keefe, A. et al. CHEM. PHYS. LETT. 172:214.

- [3] Scherer, J. J. et al. CHEM. REV. 97:1:25 - 51.
- [4] Meijer, G. et al. CHEM. PHYS. LETT. 217:112.
- [5] Scherer, J. J. et al. CHEM. PHYS. LETT. 245:273 - 280.
- [6] Paul, J. B. et al. J. PHYS. CHEM. A. 101:5211.
- [7] Giesen, T. F. et al. SCIENCE, 265:756.
- [8] Engeln, R. et al. CHEM. PHYS. LETT. 262:105.
- [9] Romanini, D. et al. CHEM. PHYS. LETT. 270:538.
- [10] Paldus, B. A. et al. J. APPL. PHYS. 82:3199.

译自《Photonics Spectra》June 1998

顾聚兴 译

· 简 讯 ·

近红外成像摄谱仪

Specim 公司的 ImSpector N17 原来是为在 850 nm - 1750 nm 的近红外波段进行成像而设计的,它采用的是一种 InGaAs 矩阵摄像机。目前,该仪器已被改成一种谱线成像系统。

该系统的设计与用于硅摄像机波段的 ImSpector 摄谱仪一样采用直视摄谱仪结构。其实,摄谱仪的整体全息透射光栅以及涂有抗反射层的透射光具可提供很高的通量,尤其是这种通量与光的偏振无关。

ImSpector N17 可直接采用传感器无限 (SU) 公司的 128 × 128 元 InGaAs 摄像机。这种摄像机能同时产生可与 CCIR 兼容的模拟和 8/10 位的数字输出信号。此外,这种摄谱仪也可以采用即将出现的 320 × 240 位的摄像机,后者将能提供某些分析应用所必需的更大的动态

范围。

该系统配有安装透镜用的 C 形架或者纤维-光具适配器,这使得可与输入狭缝耦合的平行光纤输入端(每个 200 mm)多达 16 个。这便形成了一个无活动光机部件的多点近红外分析器。在使用 80 nm (原文为 m, 恐误。译者注)标准狭缝的情况下,图像的尺寸为 7.7 mm (光谱) × 9.8 mm (空间),光谱范围为 850 nm - 1750 nm ± 10 nm,光谱分辨率为 13 nm。空间分辨率为 15 线对 / 2 nm,数字孔径为 0.18 (f/2.8)。

标准狭缝的宽度为 80 mm,可获得的范围为 25 mm 至 160 mm,而有效的狭缝长度为 9.8 mm。总效率一般大于 40%,与偏振无关。根据用户的要求,Specim 公司乐于改进其产品的光学性能以使它们适合特定的应用。

□ 顾聚兴