

共焦腔增强的空气拉曼散射

李斌 罗时文 余安澜 熊东升 王新兵 左都罗

Confocal-cavity-enhanced Raman scattering of ambient air

Li Bin Luo Shi-Wen Yu An-Lan Xiong Dong-Sheng Wang Xin-Bing Zuo Du-Luo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 190703 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.190703

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.190703>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I19>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

相位敏感型光时域反射传感系统光学背景噪声的产生机理及其抑制方法

The mechanism and suppression methods of optical background noise in phase-sensitive optical time domain reflectometry

物理学报.2017, 66(7): 070707 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.070707>

光学微操纵过程的轴平面显微成像技术

Observation of particle manipulation with axial plane optical microscopy

物理学报.2017, 66(1): 010702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.010702>

荧光激光雷达技术探测水面油污污染系统仿真研究

Simulation of fluorescence lidar for detecting oil slick

物理学报.2016, 65(7): 070704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.070704>

基于激光诱导叶绿素荧光寿命成像技术的植物荧光特性研究

Study of plant fluorescence properties based on laser-induced chlorophyll fluorescence lifetime imaging technology

物理学报.2015, 64(19): 190702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.190702>

一种新型的用于差分吸收激光雷达中脉冲式光学参量振荡器的种子激光器的频率稳定方法

A novel frequency stabilization method for the seed laser of the pulse optical parametric oscillator in differential absorption lidar

物理学报.2015, 64(2): 020702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.020702>

## 共焦腔增强的空气拉曼散射\*

李斌<sup>1)</sup> 罗时文<sup>1)</sup> 余安澜<sup>1)</sup> 熊东升<sup>1)</sup> 王新兵<sup>1)2)</sup> 左都罗<sup>1)2)†</sup>

1)(华中科技大学, 武汉光电国家实验室, 武汉 430074)

2)(华中科技大学, 光学与电子信息学院, 武汉 430074)

(2017年5月11日收到; 2017年6月15日收到修改稿)

拉曼光谱是一种无损、快速的物质成分分析和检测方法. 由于拉曼信号强度微弱, 使得拉曼光谱的检测应用受到极大的限制. 针对增强拉曼散射信号强度、提高检测灵敏度这一问题, 设计了一种用于自发拉曼散射信号增强的共焦腔样品池, 开展了基于该共焦腔的空气拉曼散射信号增强研究. 共焦腔的腔镜反射率为92%, 这一设计在保证共焦腔通带宽度与激光器线宽匹配的同时能有效地降低共振调节难度. 实验中采用 $0^\circ$ 探测构型收集拉曼信号, 并由成像式拉曼光谱仪获取光谱信号. 实验发现, 在共振状态下, 共焦腔的耦合效率达到87.5%, 单向激光功率实现约11倍放大; 与无共振腔相比, 共焦腔对拉曼信号实现17倍放大, 信噪比提高2倍. 此外, 空气中 $\text{CO}_2$ 的 $3\sigma$ 检测限达到200 ppm量级. 结果表明, 该系统对自发拉曼散射信号增强效果显著, 并且有较高的检测灵敏度.

关键词: 共振共焦腔, 拉曼散射, 气体分析

PACS: 07.60.-j, 33.20.Fb, 07.07.Df

DOI: 10.7498/aps.66.190703

## 1 引言

拉曼光谱检测是一种快速、高效、无损的检测方法, 而且能够实现多组分的同时检测. 鉴于以上特点, 拉曼光谱在危险物品检测<sup>[1]</sup>、油气成分分析<sup>[2]</sup>、环境监测<sup>[3]</sup>以及医疗等<sup>[4]</sup>领域有广泛的应用. 然而, 自发拉曼散射的信号强度极其微弱, 约为瑞利散射强度的千分之一, 并且极易受荧光干扰<sup>[5]</sup>, 这极大地限制了拉曼光谱的应用.

自发拉曼散射的信号强度与激发光源的功率和波长以及散射光的收集立体角等因素相关, 因此, 短波长的激光光源<sup>[6,7]</sup>与高收集效率的样品池<sup>[8-11]</sup>被不断地开发并应用到拉曼光谱中. 尽管高功率激光器能有效地提高拉曼散射信号的强度, 但受成本、体积等因素限制较大, 因此利用低功率的光源实现外腔功率放大达到高功率激光器效果的方式得到了人们的重视. 常用的方法包括多光

程腔<sup>[12,13]</sup>、近共焦腔<sup>[14-16]</sup>、功率放大腔<sup>[17-19]</sup>等, 其中多光程腔和近共焦腔都是利用激发光在样品池内的多次反射来增加光程, 进而提高焦点位置处的功率来实现拉曼信号增强; 功率放大腔则是利用腔内光束干涉共振实现功率放大, 以达到增强拉曼信号强度的效果. Utsav等<sup>[12]</sup>对Hill和Hartley<sup>[13]</sup>提出的多光程腔进行了改进, 与单光程获得的信号相比, 强度增大了83倍, 信噪比增大超过9倍. Li等<sup>[14]</sup>报道的近共焦腔将200 mW的激光功率增大到超过9 W的腔内功率, 实现了变压器油中8种溶解气体的同时检测. Salter等<sup>[19]</sup>报道了用于气体分析的腔增强拉曼光谱, 利用光反馈稳频实现腔内功率放大 $10^3$ 量级. Thorstensen等<sup>[18]</sup>报道的基于共振Fabry-Perot腔的拉曼探针能够使信号增强50倍.

关于自发拉曼散射信号增强的研究, 已有报道多使用高反射率(大于99.9%)的腔镜构成功率放大腔. 对于多光程法, 这能够有效地减少反射损耗,

\* 国家自然科学基金(批准号:61675082)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zuoduluo@hust.edu.cn

增加反射次数; 对于共振增强却极大地增加了共振耦合的难度<sup>[20]</sup>, 而且高反射率的腔镜对环境洁净度有较高要求. 国内关于拉曼光谱信号增强的研究多集中于近共焦腔、空芯光纤等, 而关于共振腔的报道较少. 2008年, Li等<sup>[16]</sup>报道了用于变压器油中溶解气体检测的近共焦腔的拉曼系统. 2015年, 杨德旺等<sup>[15]</sup>报道了基于近共心腔的气体拉曼光谱增强的研究, 通过优化实验条件, 信号强度和信噪比增强均在70倍左右. 2016年, 郭金家等<sup>[9]</sup>报道了基于空芯光纤的气体拉曼光谱探测, 信号强度增强60倍以上, 信噪比增强6倍.

为实现自发拉曼散射信号增强, 本文设计了一套基于共焦腔的气体拉曼光谱检测装置, 并开展了基于该共焦腔的空气拉曼散射信号增强研究. 该共焦腔由曲率半径为150 mm、反射率约为92%平凹镜构成. 稳定共振状态下测得共振腔的输出功率为42 mW, 此时入射光的耦合效率为87.5%, 腔内的单向激光功率放大约11倍. 以空气中的O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>以及H<sub>2</sub>O为探测物质评估了共焦腔的拉曼检测效果, 与没有共振腔时获得的结果相比, 信号强度增强17倍, 信噪比提高2倍.

## 2 实验装置

基于共振共焦腔的拉曼散射实验装置如图1所示, 该装置包括功率增强及测量系统(红色虚线框内部分)与拉曼光谱检测系统. 为避免外部振动对共焦腔的干扰, 实验在隔振光学平台上进行. 实验中, 采用0°前向探测构型收集拉曼散射光, 光谱仪狭缝设定为30 μm, 光谱仪标定后的分辨率为7 cm<sup>-1</sup>.

激发光源为半导体抽运的二倍频Nd:YAG激光器(Action532Q-0050, AOTK), 额定功率50 mW, 标称线宽小于30 MHz. 共焦腔由直径38 mm、曲率半径150 mm的平凹镜构成, 其平面镀膜532 nm增透膜, 凹面反射率为92%. 激光线滤光片(F1)用来滤除激光器内部的荧光干扰, 镀银高反镜M1, M2调节入射光与共焦腔同轴. L1焦距315 mm, 实现激光器和共焦腔之间的模式匹配. 共焦腔的输入镜由三维平移台控制, 实现共焦腔腔长的粗调; 输出镜与压电陶瓷控制器(E-665, PI)连接(控制精度5 nm), 实现腔长的精密调节. 压电陶瓷控制器的扫描电压和扫描频率由信号发生器(DS345, Stanford Research System)控制.

光电探测器(photoelectric detector, PD)和功率计(XLP12-3S-H2-D0, Gentec Electro-Optics)分别用来记录共振腔的透射光信号与功率, 以此判断模式匹配以及共焦腔的功率放大效果. L2焦距350 mm, 用来准直拉曼光信号; 二向色镜(Dic)和长通滤光片(F2)起到分离激光和拉曼散射光的作用; 最后, 拉曼散射光经收集镜头进入拉曼光谱仪并由CCD探测器(Pixis-400B, Princeton Instruments)记录. 实验中使用的二向色镜和长通滤光片均为Semrock产品, 光学密度(optical density, OD)大于5; 光谱仪为自制的成像式拉曼光谱仪<sup>[21]</sup>, 能有效地提高拉曼信号的收集效率. 该光谱仪由透射式体相全息光栅(HD1800 lines/mm@532 nm, Wasatch Photonics)与相机镜头构成, 其中箱体外的收集镜头和箱体外的准直镜头均为Nikkor 50 mm f/1.8D, 箱体内部相全息光栅后的会聚镜头为Nikkor 85 mm f/1.4D.

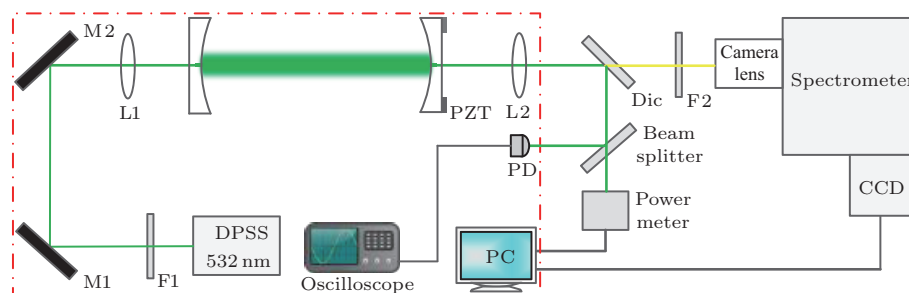


图1 (网刊彩色) 基于共振共焦腔的拉曼散射实验装置示意图 F1, 532 nm 线滤光片; L1, 模式匹配透镜; L2, 准直透镜; F2, 长通滤光片; Dic, 二向色镜; PD, 光电探测器

Fig. 1. (color online) Schematic of Raman scattering setup based on the resonant confocal cavity. F1, 532 nm line filter; L1, mode-matching lens; L2, collimating lens; F2, long-pass filter; Dic, dichroscope; PD, photoelectric detector.

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 共焦腔内功率增强

共焦腔的主要参数: 自由光谱区 (free spectral range, FSR)、精细度 (finesse,  $F^*$ ) 和通带半高宽 (full width at half maximum, FWHM) 由以下公式给出 [22]:

$$FSR = \frac{c}{2nL}, \quad (1)$$

$$F^* = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}, \quad (2)$$

$$FWHM = \frac{FSR}{F^*}, \quad (3)$$

其中,  $n$  为腔内介质折射率,  $L$  为共焦腔的腔长,  $R$  为腔镜的反射率.

为保证能将激光束能量全部耦合至共振腔, 最好共振腔的带宽能略大于激光器线宽. 激光器的标称线宽为 30 MHz, 共焦腔的腔长为 150 mm, 代入 (1)—(3) 式, 可计算获得合适的共焦腔  $F^*$  值约为 33.3、腔镜反射率为 91.0%. 定制腔镜的实测反射率为 91.8%, 由此得到共焦腔的实际  $F^*$  和  $FWHM$  分别为 36.7 和 27.2 MHz. 较低反射率的腔镜能够有效地提高入射光的耦合效率, 并且降低共振腔的调节难度. 共振腔的调节步骤如下: 首先, 调节入射光与共焦腔同轴; 其次, 调节共焦腔入射镜, 使共焦腔达到共焦距离, 初步达到腔共振; 第三, 调节模式匹配透镜, 抑制腔内高阶横模, 此时共焦腔实现基模共振; 最后, 调节压电陶瓷使共焦腔稳定在共振状态.

调节共焦腔的腔长, 拍摄到模式失配和模式匹配时共振腔的透射光斑模式如图 2(a1) 和图 2(a2) 所示, 其中光斑与共振腔输出镜间隔约 2 m. 模式失配时, 透射光斑呈现高阶横模, 激光能量分散, 此时腔内功率无明显增强; 模式匹配时, 高阶横模被抑制, 透射光斑为基模, 激光能量集中, 此时腔内功率显著增强. 腔共振状态下, 调整扫描电压, 在一个扫描周期 (1 s) 内获得大于一个自由光谱区的扫描范围, 得到透射光信号随扫描电压的变化情况如图 2(b) 所示. 为避免损坏 PD, 共振腔的透射光信号由中性密度衰减片进行衰减. 与共振腔的基模透射相对应, 规则的透射光谱表明入射光和共振腔之间模式匹配良好. 通过图 2(b) 测得的 FSR 和

FWHM 得到共振腔的精细度  $F^*$  为 35.2,  $F^*$  的减小主要由共振腔的吸收等损耗引起.

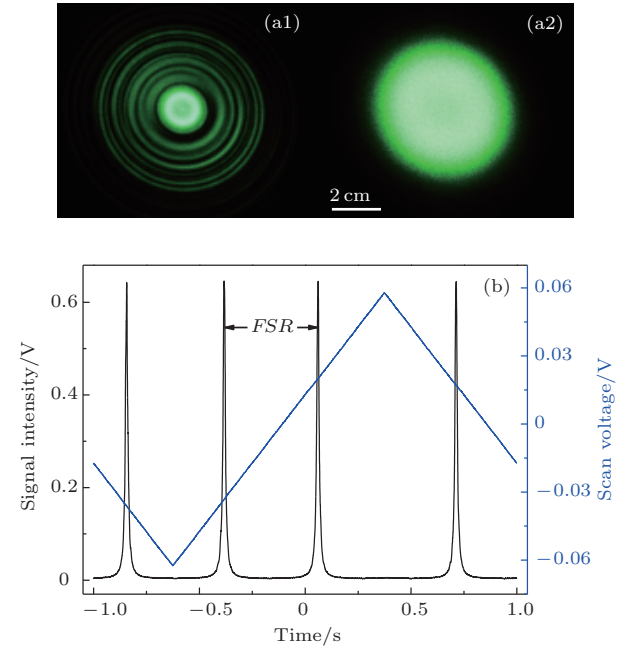


图 2 (网刊彩色) 共振腔的透射光斑模式与扫描共振腔的透射光信号 (a1) 模式失配; (a2) 模式匹配; (b) 透射光信号随扫描电压的变化

Fig. 2. (color online) The transmitted beam pattern of the resonant cavity and the transmitted signal of the scanning resonant cavity: (a1) Mode mismatch; (a2) mode match; (b) dependence of the transmitted signal to the scanning voltage.

共振状态下, 共焦腔的功率放大效果可通过共焦腔内的单向激光功率 ( $I_{cav}$ ) 与入射光 ( $I_{in}$ ) 和透射光 ( $I_{out}$ ) 之间的功率关系得到 [23]:

$$\frac{I_{out}}{I_{in}} = \frac{(1-R)^2 \exp(-2\alpha_0 L)}{[1-R \exp(-2\alpha_0 L)]^2}, \quad (4)$$

$$\frac{I_{cav}}{I_{in}} = \frac{(1-R) \exp(-2\alpha_0 L)}{[1-R \exp(-2\alpha_0 L)]^2}, \quad (5)$$

其中,  $\alpha_0$  表示单位长度内由传输和反射引起的激光损耗.

实验测得稳定共振状态下共焦腔的透射功率为 42 mW, 此时入射激光的功率为 48 mW, 共焦腔的耦合效率达到 87.5%. 由 (4) 式计算得到共振腔的损耗  $\alpha_0$  为  $1.97 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , 代入 (5) 式得到共振腔的功率放大倍数为 10.7. 尽管功率放大倍数较小, 与文献 [18] 相比, 本文的共焦腔有更高的耦合效率, 而且易调节、稳定性高. 在激光功率放大的同时, 共振腔内的拉曼信号也得到增强.



### 3.2 环境空气的拉曼散射信号

实验中以实验室空气作为样品气体, 记录了  $O_2$ ,  $N_2$  和  $H_2O$  的拉曼信号. 以共振腔的透射激光作为参考光, 用 L2 对拉曼散射光进行准直, 以提高拉曼信号的收集效率. 受 L2 准直效果的影响, 光谱仪收集镜头对焦在 3 m (光谱仪收集镜头刻度值) 时获得最强的拉曼散射信号. 实验记录了光谱仪狭缝较宽 (图 3(a)) 和最佳分辨率状态 (图 3(b)) 下的空间分辨的空气拉曼光谱, 其中 CCD 积分时间为 1 s. 图中标示了  $O_2$ ,  $N_2$  和  $H_2O$  拉曼信号的位置, 在  $O_2$ ,  $N_2$  的拉曼散射信号处, 由于信号较强, 可清晰观测到狭缝的形状. 当狭缝较宽时, 有较强的连续荧光背景, 受此干扰,  $H_2O$  的拉曼信号较难辨别; 连续荧光背景随狭缝收窄而逐渐变弱, 当收窄到 30  $\mu\text{m}$  时, 光谱背景非常微弱,  $H_2O$  的拉曼信号清晰可辨; 此时继续收窄狭缝, 拉曼信号的强度急剧下降. 因此, 狭缝宽度设定为 30  $\mu\text{m}$  时, 可获得较低荧光背景、较高分辨率和信号强度的拉曼光谱.

扣除 CCD 噪声后得到的空气拉曼光谱如

图 4 所示, 其中 CCD 积分时间为 10 s, 图 4(a) 和图 4(b) 分别表示光谱仪收集镜头对焦距离为 3 m 和无穷远. 对焦在无穷远时, 拉曼光谱有较低的背景, 但  $H_2O$  的拉曼散射信号非常微弱; 调节对焦距离到 3 m 时, 获得最强的拉曼散射信号, 此时光谱出现连续背景, 但  $H_2O$  的拉曼峰可清晰分辨. 以 2100—2200  $\text{cm}^{-1}$  范围内的平均强度为基线, 并以其标准偏差为噪声, 扣除基线后得到对焦距离为 3 m 时  $N_2$  的信号强度和信噪比分别为 39268, 1636, 对焦无穷远时则为 13795, 951.

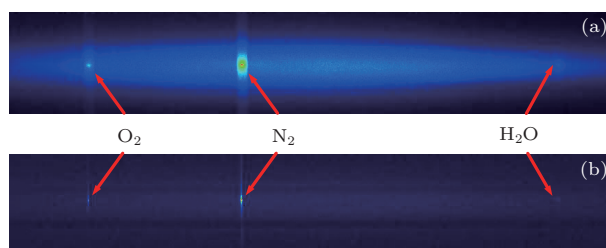


图 3 (网刊彩色) 积分时间 1 s 获得的空间分辨的空气拉曼光谱 (a) 狭缝较宽; (b) 缝宽 30  $\mu\text{m}$   
 Fig. 3. (color online) Spatially resolved Raman spectra of ambient air obtained with 1 s integration time: (a) Widely opened entrance slit; (b) slit width of 30  $\mu\text{m}$ .

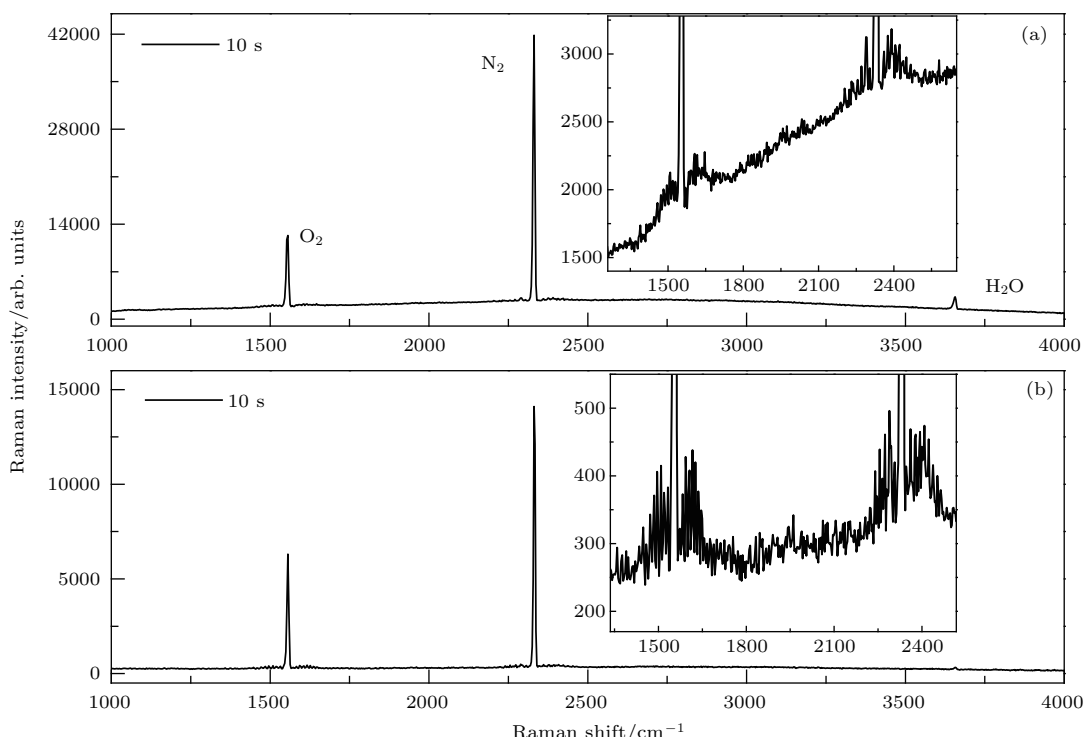


图 4 积分时间 10 s 获得的不同对焦距离处的空气拉曼光谱, 插图为  $O_2$  和  $N_2$  的转动峰 (a) 对焦距离 3 m; (b) 对焦距离无穷远

Fig. 4. Raman spectra of ambient air obtained at different focus distance with integration time of 10 s, inset: the rotational lines of  $O_2$  and  $N_2$ : (a) Focus distance 3 m; (b) focus distance infinity.

由于连续背景的提高, 导致对焦距离为 3 m 时  $N_2$  信噪比的增强效果没有信号强度显著. 此外, 如图 4 中的插图所示, 10 s 积分时间内能够清晰地探测到  $O_2$  和  $N_2$  主振动峰(Q支)两侧的转动峰, 而转动峰(O支和S支)的可分辨性随光谱背景的增强而显著降低. 激光与空气在共振腔内的作用区域为共振腔内的整个光束而不只是束腰, 导致拉曼散射光的准直效果并不理想, 因此拉曼信号强度随收集镜头对焦距离的改变发生显著变化. 此外, 实验中采用  $0^\circ$  探测构型收集拉曼信号, 使得来自共焦腔镜的荧光背景不可避免, 从而导致信号明显增强时信噪比增加不明显.

### 3.3 共振腔信号增强效果评估

通常, 拉曼散射信号的强度可以表述为<sup>[24]</sup>

$$I_R = \eta I_0 n L_e \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \Omega, \quad (6)$$

其中,  $I_R$  为散射光强度,  $\eta$  为拉曼散射光的收集效率,  $I_0$  为激光强度,  $n$  为气体分子密度,  $L_e$  为激光束的有效作用长度,  $\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}$  为散射截面,  $\Omega$  为收集立体角. 本文通过增强激光功率来实现拉曼散射信号强度, 因此本文实验结果主要受(6)式中参数  $I_0$  的影响.

为验证共振腔对拉曼散射信号的增强效果, 实验以无共振腔(移除共焦腔入射镜)时测得的空气拉曼散射信号作为对比, 相应的拉曼光谱如图 5(a) 所示. 在采集图 5(a) 的拉曼光谱时对光谱仪收集镜头的对焦距离进行了微调, 从而准确收集焦点位置及其附近的拉曼信号. 由于无共振腔时拉曼信号微弱, 将 CCD 积分时间设为 10 s, 而有共振腔时为 1 s. 同样以 2100—2200  $cm^{-1}$  范围内的平均强度为基线, 计算得到  $N_2$  的信号强度和信噪比分别增强 17 倍和 2 倍. 实验中共振腔中的单向激光功率约为入射激光的 11 倍, 理想情况下拉曼信号可得到 22 倍放大(前、后向激光束产生的拉曼散射均有一部分被收集). 受拉曼散射光的实际准直效果与收集效率的影响, 拉曼信号的实际放大效果与理想结果存在一定差距. 此外, 与无共振腔的结果相比, 在  $0^\circ$  探测构型中共振腔将引入更强的荧光背景. 因此, 相比于拉曼信号的显著增强, 共振腔对信噪比的贡献有限.

检测限是评价系统探测能力的重要参数, 系统的检测限越低表明系统的检测灵敏度越高. 此外, 不同气体成分的散射截面大小不同, 散射截面越大, 相同条件下系统的检测限越低. 图 5(b) 给出了积分时间 150 s 时得到的空气拉曼光谱, 此时光谱仪对焦距离为无穷远, 拉曼光谱背景较低, 能够较好地分辨光谱信息. 光谱图中  $O_2$  转动峰清晰可辨, 尽管  $CO_2$  的拉曼信号比较微弱, 但仍然可以辨别. 与计算  $N_2$  的信噪比类似, 以 1180—1280  $cm^{-1}$  范围内的平均强度为基线, 计算得到  $CO_2$  的信噪比为 4.8(1289.6  $cm^{-1}$ ) 和 9.1(1389.7  $cm^{-1}$ ). 大气环境中  $CO_2$  的浓度约为 400 ppm<sup>[25]</sup>, 以三倍于噪声强度对检测限进行计算, 得到  $CO_2$  的检测限为 249 ppm(1289.6  $cm^{-1}$ ) 和 132 ppm(1389.7  $cm^{-1}$ ). 实验结果表明, 共振腔显著增强了拉曼信号的强度并且具有较高的检测灵敏度. 尽管本文中以空气为样品气体, 增加气密样品池后该共焦腔同样适用于其他样品气体的分析检测.

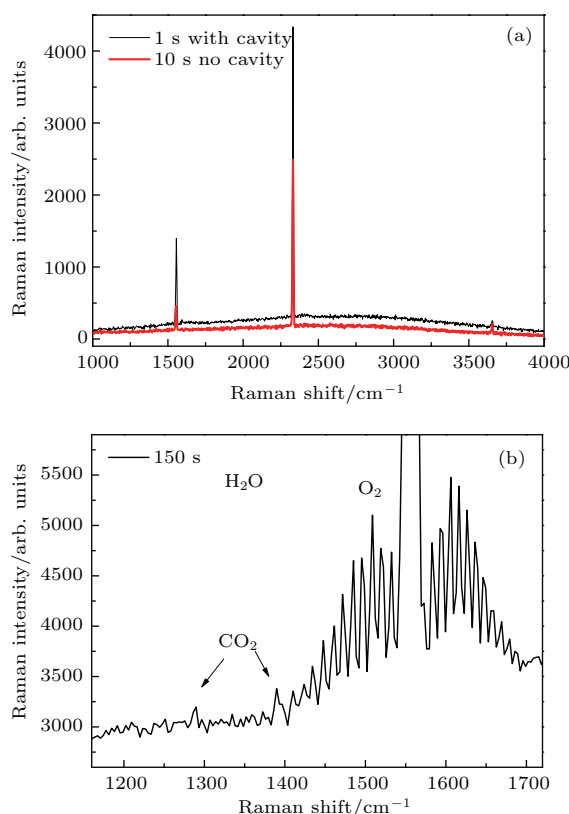


图 5 (网刊彩色) (a) 空气拉曼信号增强效果对比; (b) 150 s 积分时间获得的  $O_2$  和  $CO_2$  拉曼光谱  
Fig. 5. (color online) (a) Signal enhancement comparison to Raman signal of ambient air; (b) Raman spectra of  $O_2$  and  $CO_2$  obtained with integration time of 150 s.

## 4 结 论

为了提高拉曼散射的信号强度, 本文设计了一套反射率为92%的共焦腔作为拉曼散射的样品池, 并开展了基于该装置的空气拉曼散射实验. 实验结果表明, 共振腔实现激光功率放大约11倍, 拉曼信号放大17倍, 信噪比提高2倍.

用压电陶瓷对共焦腔的腔长进行精密控制, 维持其处于共振状态. 测得共振状态下的透射功率为42 mW, 此时入射光的耦合效率达到87.5%, 实现了入射光的高效率耦合, 保证了腔内功率放大效果.

在空气拉曼散射实验中, 1 s积分时间即获得了强烈的O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>以及H<sub>2</sub>O的拉曼信号; 增加积分时间到10 s, 可以清晰地探测到O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>的转动光谱信息. 通过对比无共振腔时获得的拉曼光谱发现, 共振腔对N<sub>2</sub>信号强度放大17倍. 以三倍于噪声强度对检测限计算, 积分时间150 s得到CO<sub>2</sub>的3 $\sigma$ 检测限在200 ppm量级.

实验中采用0°探测构型收集拉曼信号, 导致拉曼光谱背景较强, 信噪比增强效果较差. 为了进一步提高信号放大效果与信噪比, 共焦腔的进一步优化设计以及改进拉曼信号的探测构型是后续工作的努力方向.

## 参考文献

- [1] Zhang L, Zheng H Y, Wang Y P, Ding L, Fang L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 054206 (in Chinese) [张莉, 郑海洋, 王颖萍, 丁蕾, 方黎 2016 物理学报 **65** 054206]
- [2] Buldakov M A, Korolkov V A, Matrosov I I, Petrov D V, Tikhomirov A A 2013 *J. Opt. Technol.* **80** 426
- [3] Jochum T, Fischer J C, Trumbore S, Popp J, Frosch T 2015 *Anal. Chem.* **87** 11137
- [4] Schlüter S, Krischke F, Popovska-Leipertz N, Seeger T, Breuer G, Jeleazcov C, Schüttler J, Leipertz A 2015 *J. Raman Spectrosc.* **46** 708
- [5] Shreve A P, Cherepy N J, Mathies R A 1992 *Appl. Spectrosc.* **46** 707
- [6] Troyanova-Wood M A, Petrov G I, Yakovlev V V 2013 *J. Raman Spectrosc.* **44** 1789
- [7] Son H 2014 *Spectrosc. Lett.* **48** 79
- [8] Yang X, Chang A S P, Chen B, Gu C, Bondet T C 2013 *Sensors and Actuators B: Chemical* **176** 64
- [9] Guo J J, Yang D W, Liu C H 2016 *Spectrosc. Spect. Anal.* **36** 96 (in Chinese) [郭金家, 杨德旺, 刘春昊 2016 光谱学与光谱分析 **36** 96]
- [10] Yu A L, Zuo D L, Li B, Gao J, Wang X B 2016 *Appl. Opt.* **55** 3650
- [11] Rupp S, Off A, Seitz-Moskaliuk H, James M T, Telle H H 2015 *Sensors* **15** 23110
- [12] Utsav K, Silver J A, Hovde D C, Varghese P L 2011 *Appl. Opt.* **50** 4805
- [13] Hill R A, Hartley D L 1974 *Appl. Opt.* **13** 186
- [14] Li X Y, Xia Y X, Zhan L, Huang J M 2008 *Opt. Lett.* **33** 2143
- [15] Yang D W, Guo J J, Du Z F, Wang Z N, Zheng R E 2015 *Spectrosc. Spect. Anal.* **35** 645 (in Chinese) [杨德旺, 郭金家, 杜增丰, 王振南, 郑荣儿 2015 光谱学与光谱分析 **35** 645]
- [16] Li X Y, Xia Y X, Huang J M, Zhan L 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 3326
- [17] King D A, Pittaro R J 1998 *Opt. Lett.* **23** 774
- [18] Thorstensen J, Haugholt K H, Ferber A, Bakke K A H, Tschudi J 2014 *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public.* **9** 14054
- [19] Salter R, Chu J, Hippler M 2012 *Analyst* **137** 4669
- [20] Karpf A, Rao G N 2015 *Appl. Opt.* **54** 6085
- [21] Zuo D L, Yu A L, Li Z, Wang X B, Xiong Y H 2015 *Proc. of SPIE 9611 Imaging Spectrometry XX* San Diego, California, United States, August 9, 2015 96110N-1~9
- [22] Saleh B E A, Teich M C 2007 *Fundamentals of Photonics* (Second Edition) (Hoboken: Wiley-Interscience) pp394-395
- [23] Barnes J A, Gough T E, Stoer M 1999 *Rev. Sci. Instrum.* **70** 3515
- [24] Hanf S, Keiner R, Yan D, Popp J, Frosch T 2014 *Anal. Chem.* **86** 5278
- [25] Zhang S G, Hu S X, Lin J M, Shao S S, Cao K F, Huang J, Xu Z H 2014 *Infrared Laser Eng.* **43** 1135 (in Chinese) [张世国, 胡顺星, 林金明, 邵石生, 曹开法, 黄见, 徐之海 2014 红外与激光工程 **43** 1135]

# Confocal-cavity-enhanced Raman scattering of ambient air\*

Li Bin<sup>1)</sup> Luo Shi-Wen<sup>1)</sup> Yu An-Lan<sup>1)</sup> Xiong Dong-Sheng<sup>1)</sup>  
Wang Xin-Bing<sup>1)2)</sup> Zuo Du-Luo<sup>1)2)</sup>†

1) (Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

2) (School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

( Received 11 May 2017; revised manuscript received 15 June 2017 )

## Abstract

Raman spectroscopy is a powerful diagnostic method for gas analysis due to its advantages like non-invasiveness and fast speed. However, its applications are greatly restricted because of the weak signal level caused by small scattering cross section. In order to enhance the Raman signal level and improve the detection sensitivity, a sample cell of confocal cavity is designed and the enhanced Raman signal of ambient air based on this cavity is demonstrated experimentally. The confocal cavity is constructed with a pair of plano-concave reflectors with a curvature radius of 150 mm and reflectivity of 92%. This low reflectivity design not only allows for bandwidth matching with the line-width of excitation laser but also makes the resonant condition satisfied easily. The measured output power of the confocal cavity is over 42 mW in resonant condition, which gives a coupling efficiency of 87.5% when divided with the input power 48 mW. The high coupling efficiency enables the output power efficiently to reach 11 times that for the intra-cavity laser power in one direction. Raman scattering of ambient air is tested to verify the performance of the confocal cavity. In our experiments, the Raman signals are collected in a forward scattering configuration by an imaging Raman spectrometer which is connected to a CCD camera. Strong Raman signals of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, even H<sub>2</sub>O are observed with 1 s exposure time in resonant condition, and rotational lines (O-branch and S-branch) of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> are also clearly detected when exposure time is set to be 10 s. Compared with the results obtained without confocal cavity, the Raman signal level is enhanced 17 times and the signal-to-noise ratio is improved twice. In addition, a limit of detection ( $3\sigma$ ) at a magnitude of 200 ppm for CO<sub>2</sub> in ambient air is achieved for the resonant confocal cavity. These results indicate that the system can significantly enhance the spontaneous Raman scattering signal level and improve the detection sensitivity. Furthermore, the confocal cavity is applicable to the Raman analyses of other gas samples.

**Keywords:** resonant confocal cavity, Raman scattering, gas analysis

**PACS:** 07.60.-j, 33.20.Fb, 07.07.Df

**DOI:** 10.7498/aps.66.190703

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61675082).

† Corresponding author. E-mail: [zuoduluo@hust.edu.cn](mailto:zuoduluo@hust.edu.cn)