

*Diss. ETH No. 16278*

# ***Open-path and fiber-based Cavity Ringdown Spectroscopy***

*A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZURICH*

*for the degree of  
Doctor of Natural Sciences*

*presented by*

**DANIEL EDGAR VOGLER**

*Dipl. Phys., ETH Zürich  
born on the 27th February 1975  
citizen of Lungern, Obwalden*

*accepted on the recommendation of*

*Prof. Dr. M. W. Sigrist, examiner  
Prof. Dr. U. Keller, co-examiner  
Dr. H. Brändle, co-examiner*

2005

# Abstract

This thesis concerns the use of the cavity ringdown technique in the near-infrared range. The cavity ringdown method is an extremely precise spectroscopic technique which determines the light intensity decay time within a cavity formed by highly-reflective dielectric mirrors. Measurements of acetylene impurities in pure ethylene gas and the determination of optical losses in fiber cavities by the cavity ringdown technique are the content of this thesis.

For the production of polymers, high-purity ethylene gas is required. In order to detect smallest concentrations of impurities in ethylene, a complete cavity ringdown setup was constructed and the corresponding software for the data analysis was developed. The setup is based on a continuous-wave near-infrared external cavity diode laser, an acousto-optic modulator and a cavity whose length can be swept in the nanometer range by a piezo-electric transducer. A minimum detectable absorption coefficient of  $6.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$  (SNR = 3) could be achieved. This corresponds to an acetylene concentration of 67 ppbV in synthetic air at 100 mbar gas pressure and at a wavelength of 1530 nm. Smallest acetylene concentrations in a gas flow configuration could also be analyzed successfully at the same wavelength and a detection limit of 460 ppbV in ethylene was measured at 20 mbar. Furthermore, a linear dependence of the absorption coefficient on the acetylene concentration was found. The cavity ringdown setup was also successfully applied to the determination of isotope ratios. As example, an isotope ratio of  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_2$  to  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  of acetylene was determined in agreement with the natural abundance of  $2.47 \pm 0.13 \%$  ratio.

The cavity ringdown technique was implemented in silica-based single-mode fibers for the first time by our group. Thereby, facets of fiber connectors were coated with dielectric mirrors in order to form the cavity within the fiber. This way, minute bending losses in fibers were determined. The experimental results were compared with values based on a theoretical model yielding excellent agreement. Bending loss modulation with respect to the curvature radius of the fiber predicted by the model could be verified experimentally. A detection limit of  $1.72 \cdot 10^{-3}$  dB per cavity pass was achieved in a 10 m-long fiber cavity. Compared to bend insensitive fibers with a loss  $< 0.05$  dB for 30 turns around a 20 mm thick cylinder, this limit is one order of magnitude smaller. Furthermore, the fiber cavity ringdown scheme was successfully used for the measurement of hydrogen diffusing in or out of the fiber cavity. Thereby, a hydrogen saturated fiber cavity showed an additional loss of 1.2 dB/km at 1586 nm. A theoretical consideration confirmed the temporal evolution of the measured losses in a fiber cavity during the diffusion process. In addition, the diffusion constant of hydrogen in silica could be evaluated experimentally as  $D_{H_2-silica} = (3.02 \pm 0.07) \cdot 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s at 30° C in agreement with diffusion constants of hydrogen in silica found in literature.

This thesis starts with a general overview of spectroscopy and concerns theoretical and experimental considerations of one particularly spectroscopic method, namely the cavity ringdown technique. A short theoretical treatment of the cavity ringdown method is given in chapter two whereas the third chapter describes our near-infrared based, open-path cavity ringdown experiment in detail. This chapter also depicts and discusses results of measurements accomplished. Furthermore, chapter four introduces the newly developed fiber cavity ringdown technique accompanied with the presentation of loss measurements in bent fibers and measurements of hydrogen diffusion in or out of a fiber cavity. Finally, the thesis closes with a conclusion and an outlook.

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Cavity Ringdown Technik im nahen Infrarotbereich. Die Cavity Ringdown Methode ist eine sehr präzise spektroskopische Messtechnik, die auf der Bestimmung der Lichtintensitätzerfallszeit innerhalb einer Kavität beruht. Die Kavität wird dabei von hochreflektierenden dielektrischen Spiegeln geformt. Die Messung von Acetylenverunreinigungen in reinem Ethylengas und die Bestimmung von optischen Verlusten in Glasfasern mittels der Cavity Ringdown Methode bilden den Inhalt dieser Arbeit.

Für die industrielle Herstellung von Polymeren wird reinstes Ethylengas benötigt. Um kleinste Konzentrationen von Verunreinigungen, insbesondere von Acetylen, in Ethylen messen zu können, wurde ein vollständiges Cavity Ringdown System aufgebaut und die entsprechende Auswertungssoftware entwickelt. Das System basiert auf einem kontinuierlichen, nah-infraroten Diodenlaser mit externer Kavität, einem akusto-optischen Modulator und einer Messkavität, deren Länge mit Hilfe eines piezoelektrischen Umwandlers im Nanometerbereich verändert werden kann. Ein minimaler detektierbarer Absorptionskoeffizient von  $6.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$  ( $\text{SNR} = 3$ ) wurde erreicht. Dies entspricht einer Acetylenkonzentration von 67 ppbV in synthetischer Luft bei 100 mbar und einer Wellenlänge von 1530 nm. Geringste Acetylenkonzentrationen in einem Durchströmungsversuch konnten bei derselben Wellenlänge ebenfalls erfolgreich untersucht werden, wobei eine Detektionslimite von 460 ppbV in Ethylen bei 20 mbar gemessen werden konnte. Es wurde eine lineare Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Acetylenkonzentration gefunden. Die Messanordnung eignet sich zudem für die Bestimmung von Isotopenverhältnissen.

Als Beispiel wurde ein Acetylenisotopenverhältnis von  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_2$  zu  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  von  $2.47 \pm 0.13 \%$  nachgewiesen. Dieser Wert stimmt mit Literaturwerten überein.

Die Cavity Ringdown Technik wurde von uns erstmalig in einmodigen Glasfasern, wie sie in der Telekommunikation verwendet werden, implementiert. Dabei wurden zwei Facetten von Fasersteckern mit dielektrischen Spiegeln versehen, um eine Kavität in einer Glasfaser erzeugen zu können. Auf diese Weise konnten geringste Krümmungsverluste in Glasfasern ermittelt werden. Die experimentellen Daten wurden mit Werten, die auf einem theoretischen Modell beruhen, verglichen, und eine sehr gute Übereinstimmung der Daten konnte aufgezeigt werden. Modulationen der Krümmungsverluste in Abhängigkeit des Krümmungsradius, die vom theoretischen Modell vorausgesagt werden, konnten experimentell bestätigt werden. In einer 10 m langen Faserkavität wurde ausserdem eine Detektionslimite von  $1.72 \cdot 10^{-3}$  dB pro Kavitätsthroughgang erreicht. Vergleicht man diesen Wert mit einer speziellen Glasfaser, die gegenüber Krümmungen unempfindlich ist, d.h. einen Krümmungsverlust von  $< 0.05$  dB bei 30 Windungen auf einem 20 mm dicken Zylinder aufweist, so liegt unsere Nachweisgrenze eine Grössenordnung unter diesem Wert. Die Faserkavitätsanordnung wurde ebenfalls erfolgreich eingesetzt, um Wasserstoff, welcher in die Faserkavität ein- oder ausdiffundiert, nachzuweisen. So wies eine wasserstoff-gesättigte Faserkavität einen zusätzlichen Verlust von 1.2 dB/km bei 1586 nm auf. Auch hier bestätigten theoretische Betrachtungen die gemessenen Verluste in der Faserkavität während des Diffusionsprozesses. Ausserdem konnte die Diffusionskonstante von Wasserstoff in Quarz aus den experimentellen Daten evaluiert werden:  $D_{\text{H}_2\text{-silica}} = (3.02 \pm 0.07) \cdot 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s bei 30° C in Übereinstimmung mit Literaturwerten für Diffusionskonstanten von Wasserstoff in Quarz.

Diese Arbeit beginnt mit einer allgemeinen Übersicht über die Spektroskopie und behandelt theoretische und experimentelle Aspekte von einer spektroskopischen Methode im Speziellen; der Cavity Ringdown Technik. Eine kurze theoretische Betrachtung dieser Methode wird im Kapitel zwei besprochen. Kapitel drei beschreibt detailliert unser Nah-Infrarot Cavity Ringdown Ex-

periment. Das Kapitel zeigt zudem die gewonnenen Messergebnisse auf und diskutiert sie. Kapitel vier führt die neu entwickelte Faserkavität Ringdown Technik ein, welche von Verlustmessungen in gekrümmten Faserkavitäten und Messungen von Wasserstoffdiffusion aus einer Faserkavität begleitet wird. Eine Schlussfolgerung und einen Ausblick beenden schliesslich diese Arbeit.