

文章编号: 0258-7025(2009)02-0403-07

大光学深度波长调制吸收光谱的研究

王允韬 蔡海文 耿建新 方祖捷

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 由于在高光学深度下,比尔-朗伯特(Beer-Lambert)定律的线性近似不再成立,波长调制光谱(WMS)中常用的偶次谐波探测失效。比较研究了适用于高光学深度的对数光谱方法和比值方法,理论研究了这两种方法的测量分辨率以及信号幅度随光学深度变化的规律,研制了一套波长调制光谱光纤甲烷传感器。得到了对数方法中光源功率调制的傅里叶系数表达式;研究了制约对数光谱方法和比值方法分辨率的因素。研究表明,对数光谱方法的测量分辨率高于比值方法 2~3 个数量级。

关键词 光谱学;波长调制光谱;高光学深度;对数光谱;光纤甲烷传感

中图分类号 O433.5⁺4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093602.0403

Study of Wavelength Modulation Absorption Spectroscopy under Large Optic Depth

Wang Yuntao Cai Haiwen Geng Jianxin Fang Zujie

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Linear approximation of Beer-Lambert law is no longer accepted under high optic depth, so that the popular 2nd harmonic detection in wavelength modulation spectroscopy (WMS) becomes invalid. Logarithmic spectroscopy in WMS is compared with the second-to-first harmonic ratio method. The relationship between harmonic signal and optical depth as well the resolution of both is studied theoretically. WMS optical fiber methane sensor at 1650 nm are described. The Fourier coefficients of amplitude modulation of laser in logarithmic spectroscopy are achieved, and the factors affecting the resolution of both methods are studied. The results show that signal-to-noise ratio(SNR) with the logarithmic method is 2~3 order larger than that of ratio method.

Key words spectroscopy; wavelength modulation spectroscopy; high optic depth; logarithmic spectroscopy; fiber methane sensor

1 引言

波长调制光谱(WMS)是目前在遥感、检测、传感、分析等领域获得广泛应用的技术^[1~3]。将 WMS 技术与光纤传感、半导体激光器等技术相结合可以构造价格低廉、应用灵活的传感系统^[4~6]。

目前对于 WMS 的理论分析已经相当深入。但是大多数分析都建立在小光学深度假设的基础上,此时可以对比尔-朗伯特(Beer-Lambert)定律做线性近似,使问题简化。但是在高光学深度条件下,线

性近似不再成立,WMS 中各次谐波的幅度与光学深度之间不再保持单调关系^[7],为解调增加了困难,而且会导致严重的误报或漏报。

如果使用半导体激光器作为光源,那么激光器本身的功率调制会在 WMS 中产生一次谐波,以二次和一次谐波幅度的比值表征气体浓度可以消除光源平均功率波动所带来的影响。这种方法被称为比值方法,是一种广泛应用的方法。比值方法只需要一条光路就可消除光源功率波动的影响,优于需要

收稿日期:2008-03-31;收到修改稿日期:2008-06-30

基金项目:科技部科技型中小企业技术创新基金和国家自然科学基金面上项目(60707021)资助课题。

作者简介:王允韬(1977-),男,陕西人,博士研究生,主要从事光纤气体传感方面的研究。E-mail: fica@163.com

导师简介:方祖捷(1942-),男,浙江人,研究员,博士生导师,主要从事光纤光学方面的研究。

E-mail: zjfang@siom.ac.cn

两条光路的自平衡方法^[8],而且比值方法消除了信号的非单调性,扩大了 WMS 技术的测量动态范围^[9]。扩大 WMS 的动态范围的另一个可供采用的方法是对数光谱方法,其实质是在提取谐波信号前对光信号取对数。理论上,不论光学深度多大,对数光谱的谐波信号都能够保持与光学深度的线性关系^[10,11]。同时,对数光谱方法也可以消除光源功率波动及光路随机扰动的影响。

本文主要研究高光学深度 WMS 技术中的比值方法和对数光谱方法,重点研究各自的测量分辨率。

2 波长调制光谱的理论模型

2.1 光源

半导体激光器的直接电流调谐通常会使波长和功率都发生变化。假设注入电流为 $i = i_0(t) + i_m \cos \omega t$, 其中 $i_0(t)$ 为直流偏置, i_m 为电流调制幅度, ω 为调制的角频率,则输出功率为

$$I = I_0(1 + a_1 \cos \omega t + a_2 \cos 2\omega t), \quad (1a)$$

式中 I_0 为光源的平均功率, a_1 为光源功率调制的一次项系数, a_2 为二次项系数,这三个参数可以通过激光器的功率电流特性估算

$$I_0 = \eta(i_0 - i_{th}), \quad (1b)$$

$$a_1 = \frac{i_m}{i_0 - i_{th}} \left[1 + \frac{\eta'}{\eta_0} \Big|_{\eta=\eta_0} (i_0 - i_{th}) \right], \quad (1c)$$

$$a_2 \approx \frac{1}{2} \frac{\eta''}{\eta_0} \Big|_{\eta=\eta_0} \frac{i_m^2}{(i_0 - i_{th})\eta_0}. \quad (1d)$$

式中 η 为激光器的斜率效率, η_0 是电流为 i_0 时的斜率效率, η' 为斜率效率对电流的导数, i_{th} 是激光器的阈值电流。

对于本文所用的激光器,可以认为出射波长和注入电流之间存在线性关系,所以电流将输出波长调制为: $\lambda = \lambda_0(i_0) + m \cos \omega t$, 其中 m 为波长调制幅度, $\lambda_0 = b(i_0 - i_{th}) + \lambda_{th}$ 为波长调制中心, b 为波长电流系数, λ_{th} 为阈值电流时的激光波长。以 λ_c 表示气体光谱中心波长, $\delta\lambda$ 表示气体光谱的半峰全宽,可以定义归一化波长偏移量 $\mu = 2(\lambda_0 - \lambda_c)/\delta\lambda$, 结合波长调制中心 λ_0 的表达式,可以得到平均电流 i_0 与 μ 参量间的关系为 $i_0 = \frac{\delta\lambda}{2b}\mu + \frac{\lambda_c - \lambda_{th} + bi_{th}}{b}$, 将该式代入(1b), (1c), (1d)中,可以得到 $I_0(\mu)$, $a_1(\mu)$, $a_2(\mu)$ 的表达式。

2.2 光场与气体吸收光谱的相互作用

根据比尔-朗伯特定理,经过气体吸收之后的光强为 $I_{out} = I \exp[-\alpha(\lambda)cl]$, 其中 I 为注入光强, l

为光波与气体作用的距离, c 为气体浓度, $\alpha(\lambda)$ 为气体的吸收系数。在常温常压下可以认为 $\alpha(\lambda)$ 符合洛伦兹线型展宽: $\alpha = \alpha_0/[1 + (\lambda - \lambda_c)^2/(\delta\lambda/2)^2]$, 其中 α_0 为光谱峰值吸收系数。当光源波长被余弦调制,即 $\lambda = \lambda_0(i_0) + m \cos \omega t$ 时,输出光强可以表示为

$$I_{out} = I_0(1 + a_1 \cos \omega t + a_2 \cos 2\omega t) \times \exp \frac{-\alpha_0 cl}{1 + (\mu + M \cos \omega t)^2}, \quad (2)$$

式中 $M = 2m/\delta\lambda$ 为归一化波长调制幅度。(2)式中指数项的分式可以做傅里叶级数展开

$$I/[1 + (\mu + M \cos \omega t)^2] = \sum_{n=0}^{\infty} S_n \cos(n\omega t), \quad (3a)$$

式中 S_n 为波长调制的洛伦兹线型的傅里叶级数,有^[4,12]

$$S_n = \left\{ \frac{j^n [(1 + j\mu) - \sqrt{(1 + j\mu)^2 + M^2}]^n}{M^n \sqrt{(1 + j\mu)^2 + M^2}} + c. c. \right\} \times \left(1 - \frac{\delta_{n0}}{2} \right), \quad (3b)$$

偶数次的 S_n 是随 μ 变化的偶函数,奇数次 S_n 是奇函数。对于高斯线型和更一般的佛克托线性, S_n 的形式会更复杂一些,但是其奇偶性不会改变^[13]。

待测物质的峰值光学深度记为 $x = \alpha_0 cl$, 在小光学深度假设下,比尔-朗伯特定理可以做线性近似

$$I_{out} = I \exp[-\alpha(\lambda)cl] = I[1 - \alpha(\lambda)cl] =$$

$$I[1 - x \sum_{n=0}^{\infty} S_n \cos(n\omega t)].$$

可以看出此时各次谐波幅度与光学深度间具有简单的线性关系。但是在光学深度条件下,由于小吸收近似失效,系数 S_n 不再能够直接代表各次谐波幅度,需要严格地利用比尔-朗伯特定理

$$\sum_{n=0}^{\infty} D_n(x) \cos(n\omega t) = \exp[-x \sum_{n=0}^{\infty} S_n \cos(n\omega t)], \quad (4)$$

式中 $D_n(x)$ 为(4)式右边函数的傅里叶系数,如果不考虑光源功率调制, D_n 代表相对于光源平均功率 I_0 归一化的 n 次谐波幅度,可以由 S_n 计算得到^[7,14]。 D_n 不仅是 μ 和 M 的函数,同时也是光学深度 x 的函数。此外,偶数次的 D_n 是随 μ 变化的偶函数,奇数次 D_n 是奇函数。

如果考虑光源功率调制,则有

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_n(x) \cos(n\omega t) =$$

$$(1 + a_1 \cos \omega t + a_2 \cos 2\omega t) \sum_{n=0}^{\infty} D_n(x) \cos(n\omega t), \quad (5)$$

式中 C_n 为(5)式右边函数的傅里叶系数,代表考虑了光源功率调制的归一化谐波幅度,通过简单的三角运算, C_n 可以表示为 D_n 的线性组合。

2.3 从谐波信号幅度反演光学深度

对于直接二次谐波方法,反演光学深度的公式为 $x = C_2^{-1}(I_2/I_0)$, 其中上角标 -1 表示反函数。 I_0 为注入光的平均功率,并非出射光强信号频谱中的零频率项,后者也会随着光学深度变化。而且除非引入一条参考光路,否则不能动态测量 I_0 , 所以直接二次谐波方法不能消除光源功率波动、光路随机扰动等影响。对于比值方法,反演光学深度的公式为 $x = C_{21}^{-1}(I_2/I_1)$, 其中 $C_{21}(x) = C_2(x)/C_1(x)$ 。

图1绘出了 $\mu = 0$ 时的二次和一次谐波的归一化幅度 C_2, C_1 以及两者的比值 $C_{21}(C_2/C_1)$, 计算所取参数为 $M = 1.7, a_1 = -1.6, a_2 = 0$ 。

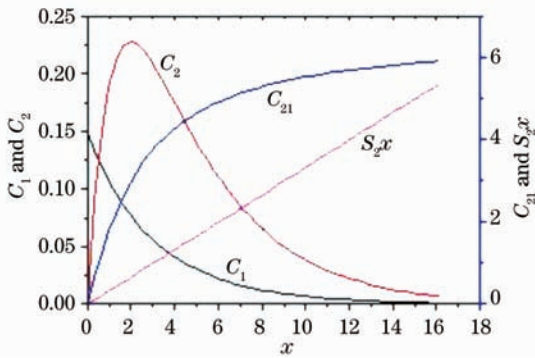


图1 模拟计算的二次和一次谐波归一化幅度以及它们的比值随光学深度的变化

Fig. 1 Calculated normalized amplitude of 2nd and 1st harmonics and their ratio versus optic depth

从图1中可以看出, C_2 随光学深度 x 变化的曲线有一个极值点,此处的灵敏度为0,二次谐波方法在此处完全失效。此外,同一个 C_2 值对应两个光学深度值,这种双值性会造成严重的误判。从图中还可以看出,比值 C_{21} 随光学深度的变化保持了单调性,但是不能够保持线性,而且吸收越大灵敏度越低,在 $x \approx 15$ 处的曲线斜率大约只有 $x \approx 0$ 处的 $1/40$ 。

2.4 波长调制对数光谱

所谓对数光谱就是在取得各次谐波分量前对光强信号取对数,取对数的过程可以将相乘的关系变为相加,并且可以消除指数项。对(2)式两边取对数,可得^[10,11]

$$\ln I_{\text{out}} = \ln I_0 + \ln(1 + a_1 \cos \omega t + a_2 \cos 2\omega t) - x \sum_{n=0}^{\infty} S_n \cos(n\omega t), \quad (6a)$$

则对数光谱各次谐波幅度为

$$L_n = (a_n^* - x S_n), \quad (6b)$$

式中 a_n^* 系数是对数光谱的光源功率调制幅度,可以实测得到,也可以从 a_1, a_2 解析计算得到,若 $a_2 \ll a_1$, 则最低的二阶 a_n^* 为

$$a_0^* = \ln\left(\frac{1 + \sqrt{1 - a_1^2}}{2}\right),$$

$$a_1^* = 2\left(\frac{1 - \sqrt{1 - a_1^2}}{a_1}\right),$$

$$a_2^* = -\left(\frac{1 - \sqrt{1 - a_1^2}}{a_1}\right)^2$$

从(6b)式可以很容易反演得到物质的光学深度。由于各阶谐波信号的幅度与光源平均功率 I_0 无关,对数光谱方法自动消除了光源功率波动的影响^[10,11]。

图1中还绘出了 $S_2 x$, 因为 a_2^* 很小,所以 $S_2 x$ 可以精度很高地代表 $L_2(x)$ 。从图中可以看出, $L_2(x)$ 在较低光学深度下的灵敏度低于 $C_{21}(x)$, 在高光学深度下灵敏度高于 $C_{21}(x)$ 。

3 实验方案及测试结果

实验装置如图2所示。光源采用1650 nm波段的分布反馈式(DFB)激光器,注入电流直接波长调制。注入电流为4 kHz的正弦波叠加在3 Hz的三角波之上,正弦调制幅度为4 mA,三角调制幅度为10 mA,输出平均功率1~2 mW。激光器结构中包含半导体致冷器和热敏电阻。采用常规温控电路调整其中心波长处于瓦斯吸收线附近,温控精度约为0.1 °C。

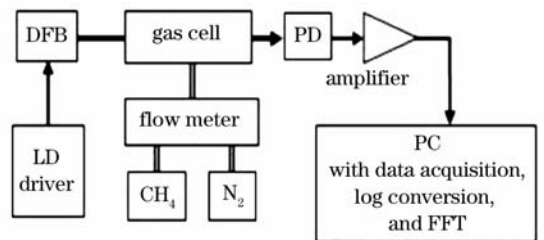


图2 实验设置

Fig. 2 Experimental setup

波长调制的光波经过单模光纤进入传感探头。传感探头由一对光纤准直器构成,作用距离为60 cm。用一台流量计向实验气室中注入甲烷和氮气

的混合气体,通过两者之间的流量比来确定气室中的甲烷浓度。经吸收池的光波用 InGaAs 光电探测器接收,一级放大后用数据采集卡采集,采样频率 100 kHz。在 LabVIEW 平台上进行对数运算,所需的直流及各次谐波分量利用快速傅里叶变换算法得到。

对甲烷 $2\nu_3$ 带若干吸收线进行了测量。固定甲烷体积分数为 2%。不加正弦调制,利用三角波注入电流使光源的出射波长扫描物质的吸收光谱,得到甲烷在 1648.2 nm 处的带 $R(5)$ 吸收谱线^[15],谱线线型与洛仑兹函数符合得很好。甲烷分子的吸收截面为 $\sigma = 1.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。半峰全宽为 0.051 nm,实验表明,在一定范围内,谱线半峰全宽不随浓度变化。

图 3 显示了实验测得(空心圆点)的 $C_{21}(x)$ 和其理论预测(细实线),以及实验测得(空心方点)的 $L_2(x)$ 与其线性拟合(细实线)。实验中所取参数为 $M = 1.7$, $a_1 = -0.16$ 。从图 3 中可以看出比值方法的灵敏度随吸收的增加而下降,并且在较高光学深度时波动较大。实验测得的 $L_2(x)$ 的斜率略小于 S_2x ,但是依然可以保持很好的线性。

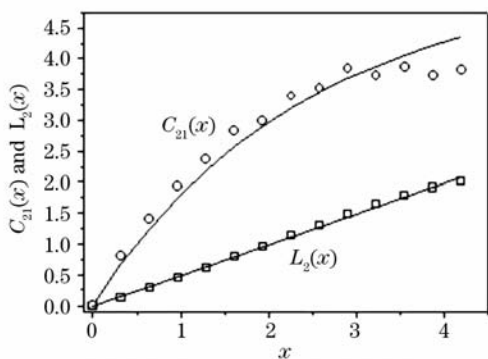


图 3 实验测得的 $L_2(x)$ 和 $C_{21}(x)$ 随光学深度的变化
Fig. 3 Measured $L_2(x)$ and $C_{21}(x)$ versus optic depth

4 误差分析

4.1 波长定位噪声

实验中测量了不同气体浓度时一次和二次谐波信号的噪声,用相同浓度下一组(10个)数据的标准差表征,如图 4 所示。其中“ Δ ”是一次谐波信号的噪声,“ \square ”是二次谐波信号的噪声,可以看出,一次谐波信号的噪声比二次谐波信号的噪声大一个数量级。这种差别的主要原因在于光源的波长调制中心相对于物质光谱吸收中心的随机漂移。

如前所述,当光源波长调制中心 λ_0 对准物质吸

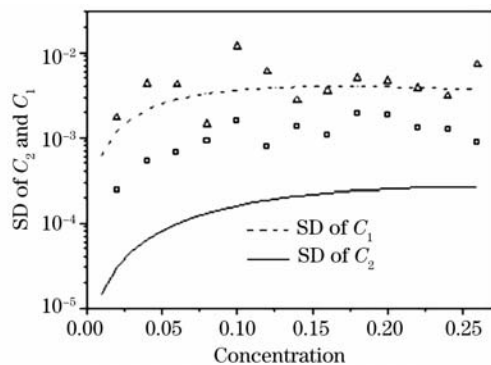


图 4 一次和二次谐波的归一化幅度标准差
Fig. 4 Standard deviations (SD) of normalized amplitudes of 1st and 2nd harmonics

收光谱中心 λ_c 时,参数 $\mu = 0$ 。大多数 WMS 系统利用 $\mu = 0$ 时的谐波信号反演光学深度,但是在实际操作中,系统不可能严格确保 $\mu = 0$ 。实际上,在系统取得谐波信号的时刻, μ 是一个在区间 $(-\sigma_\mu, \sigma_\mu)$ 中取值的随机数,称 σ_μ 为波长定位误差。

波长定位误差对各阶谐波信号的影响是不同的,根据 WMS 理论,在 $\mu = 0$ 附近,二次谐波幅度 $C_2(\mu)$ 对 μ 的一阶导数为零,而一次谐波幅度 $C_1(\mu)$ 的导数为最大值,如图 5 所示

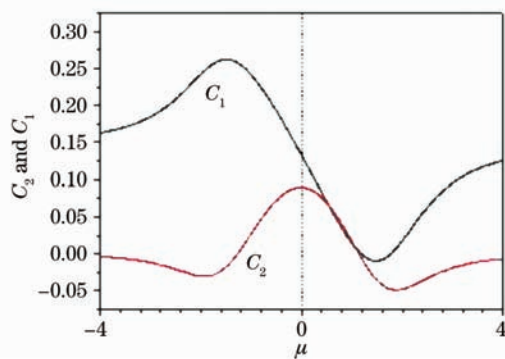


图 5 计算得到的一次及二次谐波信号随 μ 的变化
Fig. 5 Calculated 1st and 2nd harmonics varied with μ

图 5 中计算所取参数为甲烷体积分数 2%, $\alpha_0 l = 16.2$,其余同前。当 μ 在区间 $(-\sigma_\mu, \sigma_\mu)$ 中随机漂移时,二次谐波幅度的波动较小而一次谐波幅度的波动较大。将波长定位误差 σ_μ 造成的谐波幅度的噪声称为波长定位噪声,简称 μ 噪声。

本实验所用激光器的线性较好,所以 a_2 可被忽略,同时注意到 a_1 也是 μ 的函数,并且 $D_1(0) = D_3(0) = 0$, $\partial D_0 / \partial \mu |_{\mu=0} = \partial D_2 / \partial \mu |_{\mu=0} = 0$,由(5)式容易导出二次和一次谐波信号的 μ 噪声为

$$N_{2\mu} = \left(\frac{a_1}{2} \frac{\partial D_1}{\partial \mu} + \frac{a_1}{2} \frac{\partial D_3}{\partial \mu} \right) \sigma_\mu, \quad (7)$$

$$N_{1\mu} = \left[\frac{\partial D_1}{\partial \mu} + \frac{\partial a_1}{\partial \mu} \left(D_0 + \frac{D_2}{2} \right) \right] \sigma_\mu \quad (8)$$

根据本实验系统中的波长电流关系、三角波扫描速率以及数据采集卡的采样率,可以估算波长定位误差为 $\sigma_\mu = 0.1$,将这个结果代入(7)式和(8)式中,可以得到不同光学深度时二次和一次谐波信号的 μ 噪声。图 4 中的实线和虚线分别是根据公式(7), (8)计算的二次及一次谐波信号的 μ 噪声,因为图 4 中的实验数据还经过滑动平均处理,(7),(8)两式的结果也乘以相应系数。

与图 4 中用三角形表示的实验结果相比较,(8)式很好地预测了一次谐波信号的噪声幅度,这说明一次谐波信号中主要的噪声源是 μ 噪声。(7)式计算的结果远比实验测得的二次谐波信号的噪声要小,这是因为二次谐波信号的 μ 噪声很小,噪声主要是由其他噪声源贡献的。

对于对数光谱,如果忽略 a_2^* ,那么二次谐波信号幅度应该在 $S_2(0)$ 与 $S_2(\sigma_\mu)$ 之间波动,所以其 μ 噪声幅度为

$$N_{L2,\mu} = -x[S_2(0) - S_2(\sigma_\mu)] \quad (9)$$

尽管(9)式并非严格推论的结果,但是能够直观地说明对数光谱中 μ 噪声产生的原因,并且预测其变化的趋势。(9)式计算的结果和实测值之间只会有一个常系数的差别,可以认为是一个满意的公式。

4.2 波长定位噪声对测量结果的影响

在传感系统中,人们所关心的是物质的浓度 c 。在实际应用中,不知道物质浓度的值,需要利用不同方法从谐波信号反演。对于直接二次谐波方法、比值方法和对数光谱方法,反演公式分别为 $c = C_2^{-1}(I_2/I_0)/\alpha_0 l$, $c = C_{21}^{-1}(I_2/I_1)/\alpha_0 l$, $c = (a_n^* - L_n)/S_n \alpha_0 l$ 。用这三个公式反演得到的浓度值,称之为浓度的测量值。为了研究不同方法的优缺点,需要比较浓度的测量值的噪声。从图 1 可以看出,在大光学深度条件下,直接二次谐波方法由于其非单调性而产生了严重的误判风险,而且在二次谐波的极值点附近,该方法的灵敏度趋于零,所以只比较了对数光谱方法和比值方法的噪声。

浓度的测量值噪声是由谐波信号的噪声贡献的,假设 N_n 是 n 次谐波的噪声,运用误差传递理论,比值方法的浓度测量值噪声(以下简称为比值方法的噪声)应该为

$$\sigma_c = \frac{1}{I_0 \alpha_0 l} \frac{1}{C'_{21}(x)} \frac{1}{C_1} \sqrt{N_2^2 + C_{21}^2 N_1^2}, \quad (10a)$$

或者

$$\sigma_c = \frac{1}{I_0 \alpha_0 l} \frac{1}{a_1 D_0 D'_2 - a_1 D'_0 D_2} \times \sqrt{\left(a_1 D_0 + \frac{a_1 D_2}{2} \right)^2 N_2^2 + D_2^2 N_1^2}, \quad (10b)$$

式(10b)中 D_n, D'_n 等参数的解析表达式形式过于复杂,一般还是数值计算更方便一些,但是由于 WMS 系统中一般利用 $\mu = 0$ 时的谐波信号,所以这些参数只是调制度 M 和光学深度 x 的函数。只要选定 M ,数值计算一次就可以得到适用于各种系统的 $D_n(x)$ 曲线,其应用还是很方便的。

将实验中测得的一次和二次谐波的噪声(即图 4 中用“ \triangle ”和“ \square ”表示的数据)代入到式(10a)或(10b)中,可以计算得到比值方法的噪声,在图 6 中用空心圆显示。图 6 中还显示了实测的比值方法的噪声,用实心方点表示,可以看出与前者吻合得很好,这证明式(10a),(10b)是正确的。两者之间细微的差异是由于模拟计算得到的 C_2, C_1 与系统实际的性能略有差异。

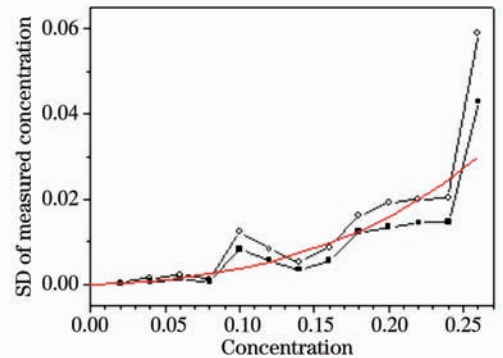


图 6 比值方法得到的标准差随甲烷浓度的变化
Fig. 6 Standard deviation of ratio method varied with methane concentration

将(7)式及(8)式计算得到的二次及一次谐波的 μ 噪声(即图 4 中用实线和虚线表示的数据)代入式(10a)或(10b),可以预测比值方法的噪声,在图 6 中用细实线表示。从图中可以看出,理论结果与实验吻合得较好。比值方法的噪声随甲烷浓度增大的趋势可以简单地解释为:在比值方法中一次谐波幅度处在分母的位置上,从图 1 中可以看出一次谐波幅度随光学深度减小,在大光学深度条件下,一次谐波幅度很小,这时候分母的一点微小波动都会造成比值很大的变化。

对于对数光谱,如果只考虑 μ 噪声,由(6b)式和(9)式容易推得浓度测量值的误差为

$$\sigma_c = -c[S_n(0) - S_n(\sigma_\mu)]/S_n(0), \quad (11)$$

(11)式显示了对数光谱的噪声会随甲烷浓度增大。

图7中空心点显示了实验测得的对数光谱方法的噪声随甲烷浓度的变化,噪声用一组(10个)数据的标准差表征。可以看出噪声变化的趋势的确如同(11)式预测的一样随浓度增加。利用(11)式计算的噪声幅度在图7中用虚线显示,因为实验结果经过了滑动平均,所以计算结果乘以了相应系数。可以看出计算结果比实测值稍大,这说明(9)式对 μ 噪声的估算偏大,在实际应用中需要用实验数据校正。

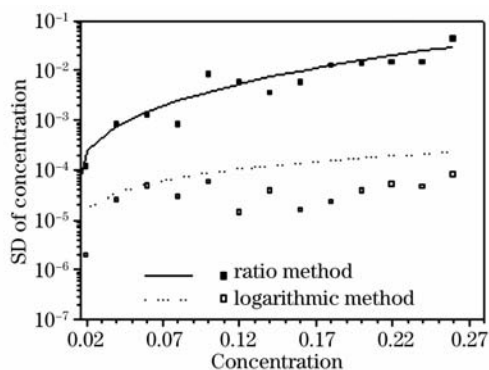


图7 对数方法和比值方法的标准差

Fig.7 SD of concentration for ratio and logarithmic methods

由于对数光谱方法不需要引入噪声很大的一次谐波信号,所以对数光谱方法的噪声应该比比值方法低很多。为了便于比较,图7中还重绘了图6中实测以及计算的比值方法的噪声,分别用实心点和细实线显示。从图中可以看出,比值方法的噪声比对数光谱方法要大2~3个数量级,所以在大光学深度条件下,对数光谱方法较比值方法为优。

σ_{μ} 估计为0.1,在1650 nm波段,该值相当于波长变化3 pm或者光频率变化300 MHz。这样的波长定位精度不算太高,但是在甲烷浓度测量中,使用对数光谱方法可以达到 10×10^{-6} 的测量分辨率,这证明了对数光谱方法对波长定位精度的要求不高,有利于降低系统的复杂程度。

5 结 论

对比值方法和对数光谱方法的噪声进行了分析,发现比值方法的噪声比对数光谱方法大。这种现象有两个主要的原因,其一是在比值方法中一次谐波信号处在分母的位置上,在大光学深度条件下,一次谐波信号的幅度很小,这时候分母的一点微小波动都会造成很大的噪声。其二是当调制中心波长在气体吸收线附近发生漂移时,二次谐波信号的波动较小而一次谐波信号的波动较大。针对这两点,

推导了通过谐波信号噪声计算浓度噪声的公式,以及通过波长定位误差计算谐波信号噪声的公式,并推导了对数光谱中光源功率调制的傅里叶系数,这个结果有助于深入理解对数光谱。

以甲烷在1650 nm的吸收线为例,搭建了一套使用分布反馈式半导体激光器的波长调制光纤气体传感系统,理论结果在该系统上得到了验证。发现比值方法的噪声比对数光谱方法要大2~3个数量级。一次谐波信号的噪声比二次谐波信号的噪声大一个数量级。

参 考 文 献

- 1 Wang Tiejun, Zhang Lei, Dong Lei *et al.*. Minimum detection limit for methane with single laser remote sensing [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(3):405~407
王铁云,张雷,董磊等.激光遥测甲烷气体最低可探测浓度[J].中国激光,2006, **33**(3):405~407
- 2 Gan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Tunable diode laser absorption spectrometer monitors the ambient methane with high sensitivity [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(9):1217~1220
阚瑞峰,刘文清,张玉钧等.可调谐二极管激光吸收光谱法监测环境空气中甲烷的浓度变化[J].中国激光,2005, **32**(9):1217~1220
- 3 J. Reid, D. Labric. Second-harmonic detection with tunable diode lasers- comparison of experiment and theory [J]. *Appl. Phys. B*, 1981, **26**(3): 203~210
- 4 K. Chan, H. Ito, H. Inaba. 10 km-long fibre-optic remote sensing of CH₄ gas by near infrared absorption [J]. *Appl. Phys. B*, 1985, **38**(1): 11~15
- 5 P. Kluczynski, O. Axner. Theoretical description based on Fourier analysis of wavelength-modulation spectrometry in terms of analytical and background signals [J]. *Appl. Opt.*, 1999, **38**(27): 5803~5815
- 6 Wang Jian, Huang Wei, Gu Haitao *et al.*. Gas temperature measurement with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1639~1642
王健,黄伟,顾海涛等.可调谐二极管激光吸收光谱法测量气体温度[J].光学学报,2007, **27**(9): 1639~1642
- 7 K. Uehara. Dependence of harmonic signals on sample-gas parameters in wavelength-modulation spectroscopy for precise absorption measurements [J]. *Appl. Phys. B*, 1998, **67**(4): 517~523
- 8 Chen Jiuying, Liu Jianguo, Zhang Yujun *et al.*. Autobalanced detection based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(2): 350~353
陈玖英,刘建国,张玉钧等.调谐半导体激光吸收光谱自平衡检测方法研究[J].光学学报,2007, **27**(2):350~353
- 9 T. Iseki. Calculation of the ratio between the second and first harmonic signals in wavelength-modulation spectroscopy for absorption measurement [J]. *Opt. Rev.*, 2003, **10**(1): 24~30
- 10 A. V. Zybin, V. V. Liger, Yu. A. Kuritsyn. Dynamic range improvement and background correction in diode laser atomic absorption spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta B*, 1999, **54**(4): 613~619
- 11 M. G. Allen, K. L. Carleton, S. J. Davis *et al.*. Ultra-sensitive dual-beam absorption and gain spectroscopy: applications for near-infrared and visible diode laser sensors [J]. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(18): 3240~3249

- 12 R. Arndt. Analytical line shapes for Lorentzian signals broadened by modulation [J]. *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**(8): 2522~2524
- 13 P. Kluczynski, A. M. Lindberg, O. Axner. Wavelength modulation diode laser absorption signals from Doppler broadened absorption profiles [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2004, **83**(3): 345~360
- 14 Yuntao Wang , Haiwen Cai , Jianxin Geng *et al.*. Behaviors of harmonic signals in wavelength -modulated spectroscopy under high absorption strength [J]. *Chin. Opt. . Lett.* , 2007, **5**(9): 552~555
- 15 L. S. Rothman, C. P. Rinsland , A. Goldman *et al.*. The HITRAN molecular spectroscopic database and Hawks (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1996, **60**(5): 665~710