

基于柱面镜光学多通池的CH₄高灵敏度探测

陈家金^{1,2} 赵卫雄¹ 高晓明¹ 张为俊^{1,2}

¹中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

²安徽大学物理与材料科学学院, 安徽 合肥 230601

摘要 光学多通池被广泛应用于吸收光谱气体检测中,用来增加吸收光程,提高探测灵敏度。提出了一种由两块圆柱型柱面镜构成的光学多通池,其结构紧凑,镜面有效利用率高,相比传统相同基长的多通池可实现的光程有很大的增加。通过调节前后两柱面镜的间距和相对旋转角度,可得到不同的光斑分布,实现不同的光程。实验中使用1.653 μm的分布反馈式二极管激光器作为光源,采用直接吸收光谱方法对CH₄气体进行了探测,在气体有效吸收光程为13.8 m的情况下,检测极限达到了0.68 μmol/mol,并利用该系统实现了大气中的CH₄探测。

关键词 光谱学; 光学多通池; 柱面镜; 吸收光谱; CH₄高灵敏度探测

中图分类号 O433.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0930003

Optical Multipass Cell Based on Two Cylindrical Mirrors for High Sensitivity Detection of Methane

Chen Jiajin^{1,2} Zhao Weixiong¹ Gao Xiaoming¹ Zhang Weijun^{1,2}

¹Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

²School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei, Anhui 230601, China

Abstract The optical multipass cell has been widely used in the detection of absorption spectroscopy to increase the optical path length and improve the detection sensitivity. A multipass optical cell based on two cylindrical mirrors is described for application to tunable diode laser absorption spectroscopy. The multipass cell has the characteristics of simple and compact structure, high efficient use of mirror area, longer optical path length at the same base length compared with traditional multipass cells. Rotation of the cylindrical mirrors and variation in the cell base length have been used to achieve different spot patterns and path lengths. CH₄ direct absorption measurement using the multipass cell with a fibre-coupled distributed-feedback laser at 1.653 μm has been performed. Detection sensitivity of 0.68 μmol/mol is realized for absorption optical path length of 13.8 m, and the detection of atmospheric CH₄ has been achieved with the system.

Key words spectroscopy; optical multipass cell; cylindrical mirrors; absorption spectroscopy; high sensitivity detection of CH₄

OCIS codes 300.1030; 300.6340; 080.2730

1 引 言

目前光学多通池已被广泛应用于可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术中,可以在相对较小的体积内实现长的光程,进而提高探测灵敏度,降低检测极限^[1-2]。光学多通池需要对池内的反射镜进行仔细的调节,以保证光束通过其中一个反射镜上的孔进入多通池内,并在特定的来回反射次数后,从入射孔或另外一

收稿日期: 2015-04-01; 收到修改稿日期: 2015-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(41127001)

作者简介: 陈家金(1991—),男,硕士研究生,主要从事高灵敏度激光光谱探测技术方面的研究。

E-mail: chenjiabin64@163.com

导师简介: 张为俊(1962—),男,博士,研究员,主要从事环境痕量污染物检测方法、气溶胶光学特性等方面的研究。

E-mail: wjzhang@aiofm.ac.cn(通信联系人)

个孔出射。常用的多通池有 White 池^[3-4], Chernin 池^[5-8], Herriott 池^[9-10], 离散镜池^[11-12]和柱面镜池^[13-16]。

White 型多通池由三块反射镜组成,可以实现光束在多通池内的多次反射并在工作镜镜面上最多形成两排光斑分布,但是这种设计本身存在一些缺点,如体积过大,稳定性差,镜面有效利用率低等,限制了 White 池的应用范围。Chernin 型多通池是在 White 池基础上改进的光学多通池,由 5 块反射镜构成,可以在镜面上形成偶数列、任意行的光斑分布,有效利用了腔镜面积,并且在实验中调节方便,可以根据需要随时改变吸收光程,但是其结构复杂,体积较大,限制了其在小型化仪器需求中的应用。

随着气体测量技术的发展,对气体测量仪器的要求越来越高,小型化、高精度成为其主要趋势,相应地也要求光学多通池具有较小的体积。Herriott 型多通池由两块球面反射镜组成,光学系统结构紧凑,可在镜面上形成椭圆形的的光斑分布,但腔镜面积没有得到有效利用。离散镜多通池克服了 Herriott 型多通池的缺点,有效地利用了腔镜面积,可在镜面上形成李萨如图形的光斑分布,但是离散镜片加工成本高,成品率低。柱面镜光学多通池的构思是将离散镜多通池的镜片用易加工的圆柱面镜代替,同样可在镜面上形成密布的光斑分布,这样在降低了加工成本的同时,仍然保证了对镜面的有效利用,可在小体积内实现长光程。

本文描述了一种柱面镜光学多通池的原理与设计,建立了一套基于柱面镜多通池的 TDLAS 系统,使用中心波长为 1.653 μm 的分布反馈式(DFB)二极管激光器作为光源,采用直接吸收光谱方法对 CH₄ 气体进行了高灵敏度探测,并利用该系统实现了大气中的 CH₄ 探测。

2 柱面多通池原理

柱面镜多通池的几何结构如图 1 所示。前柱面镜 M₁ 的中心有一个半径为 r_n 的通光孔,沿着 x 轴方向有曲率半径 R₁,反射镜的焦距 f₁=R₁/2。后柱面反射镜的曲率半径为 R₂,焦距 f₂=R₂/2,沿 y 轴方向,此时旋转角 δ=0°。柱面镜 M₁, M₂ 的中心分别位于 z=0, z=d 处。入射光束在 xz 平面内, x=y=z=0 处以角度 -φ₀ 入射。在合适的情况下经过 N 次反射后,光束会再次在 x=y=z=0 附近以角度 φ₀ 从通光孔出射。要实现这些要求,后柱面镜需要旋转合适的角度 δ≠0, 并且选取合适的腔镜间距 d。

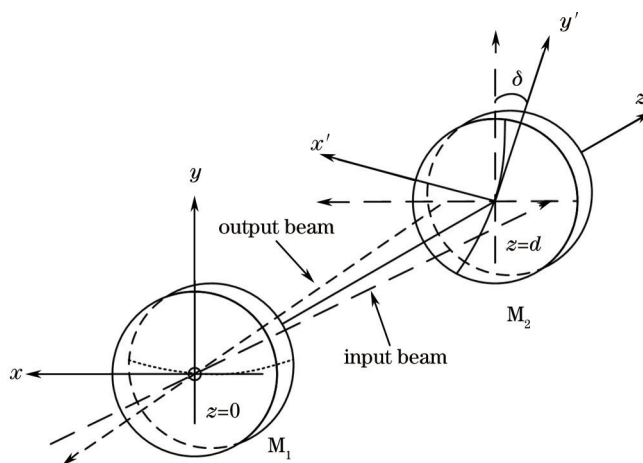


图 1 柱面光学多通池的几何结构图

Fig.1 Geometry of the multipass cell with two cylindrical mirrors

可以用光线追迹矩阵来研究镜面上的光斑分布情况,设初始入射光线为列向量 $r_0 = [x_0 \quad x'_0 \quad y_0 \quad y'_0]^T$, 其中 x_0 和 y_0 为光线的 x 轴和 y 轴坐标, x'_0 和 y'_0 为光线沿 x 轴和 y 轴的斜率,上标 T 代表矩阵的转置,经过 N 次反射后传播光线变为 $r_N = [x_N \quad x'_N \quad y_N \quad y'_N]^T$ 。前柱面镜 M₁ 的反射矩阵为

$$R_1(f_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{f_1} & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (1)$$

后柱面镜面 M₂ 在旋转角度 δ=0° 时的反射矩阵为

$$R_2(f_2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{f_2} & 1 \end{bmatrix}, \quad (2)$$

光线在空间中的传播矩阵为

$$D(d) = \begin{bmatrix} 1 & d & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & d \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3)$$

当后柱面镜 M_2 的主轴相对于初始 x 轴和 y 轴坐标旋转 δ 角度, 此时 M_2 的反射矩阵变为

$$R'_2(f_2) = T(-\delta)R_2(f_2)T(\delta), \quad (4)$$

式中 $T(\delta)$ 为旋转矩阵^[17]:

$$T(\delta) = \begin{bmatrix} \cos \delta & 0 & \sin \delta & 0 \\ 0 & \cos \delta & 0 & \sin \delta \\ -\sin \delta & 0 & \cos \delta & 0 \\ 0 & -\sin \delta & 0 & \cos \delta \end{bmatrix}, \quad (5)$$

这样, 在一次往返中光线的传播矩阵为

$$C = R_1(f_1)D(d)T(-\delta)R_2(f_2)T(\delta)D(d). \quad (6)$$

经过 N 次反射后 (N 为偶数), 前镜 M_1 上的光斑位置和光线的斜率可以通过下式计算:

$$r_N = D(d)T(-\delta)R_2(f_2)T(\delta)D(d)C^{N/2-1}r_0. \quad (7)$$

经过 $N-1$ 次反射后, 后镜 M_2 上的光斑位置和光线斜率可以通过下式计算:

$$r_{N-1} = D(d)C^{N/2-1}r_0. \quad (8)$$

为了降低镜片加工成本, 使两柱面镜的曲率半径相等, 令 $R_1=R_2=500$ mm, 镜面的最大直径 $D=50$ mm。因为光线最后需要从前柱面镜的孔出射, 考虑到孔的半径 $r_h=2$ mm, 所以当(7)式满足

$$x_N^2 + y_N^2 < r_h^2, \quad (9)$$

光线就会从前柱面镜的孔出射, 使用 Matlab 语言编写计算机程序, 设计合适的距离 d 和后柱面镜旋转角度 δ , 求解满足(9)式和 $f_1=f_2$ 的上述矩阵方程, 就可以从理论上研究柱面镜光学多通池的光斑分布情况。图 2 给出了总反射次数为 50 次时, 前后柱面镜上理论模拟和实验观察到的光斑分布图, 此时腔镜距离 $d=160.7$ mm, $\delta=38.5^\circ$ 。图 3 给出了总反射次数为 162 次时, 前后柱面镜上理论模拟和实验观察到的光斑分布图, 此时腔镜距离 $d=152.1$ mm, $\delta=40.9^\circ$ 。结果表明理论模拟和实际观察到的光斑分布符合得很好。

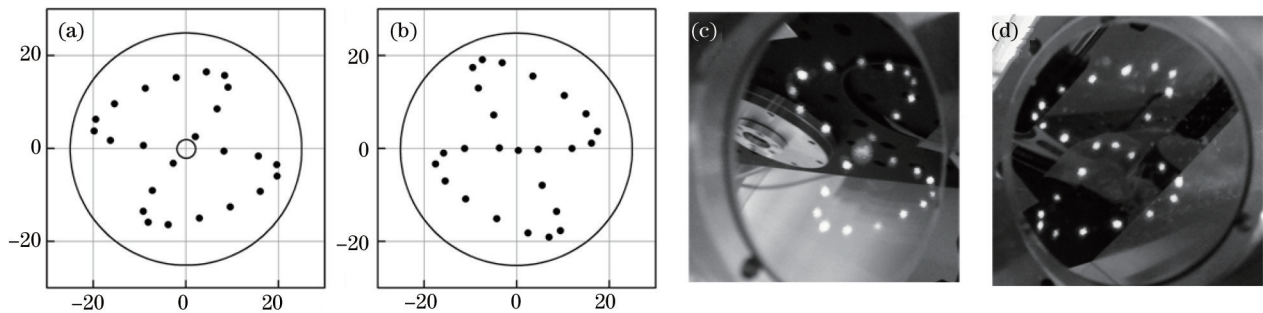


图 2 反射次数为 50 时, 前后柱面镜上的光斑分布情况, 腔镜距离 $d=160.7$ mm, 焦距 $f_1=f_2=250$ mm, $\delta=38.5^\circ$, $\varphi_0=-4^\circ$ 。

(a) 计算得到的前柱面镜上光斑分布; (b) 计算得到的后柱面镜上光斑分布;

(c) 观察到的前柱面镜上光斑分布; (d) 观察到的后柱面镜上光斑分布

Fig.2 Spot patterns on the mirrors after reflectance for 50 times, $d=160.7$ mm, $f_1=f_2=250$ mm, $\delta=38.5^\circ$, $\varphi_0=-4^\circ$.

(a) Calculated spot pattern on the front mirror; (b) calculated spot pattern on the rear mirror;

(c) observed spot pattern on the front mirror; (d) observed spot pattern on the rear mirror

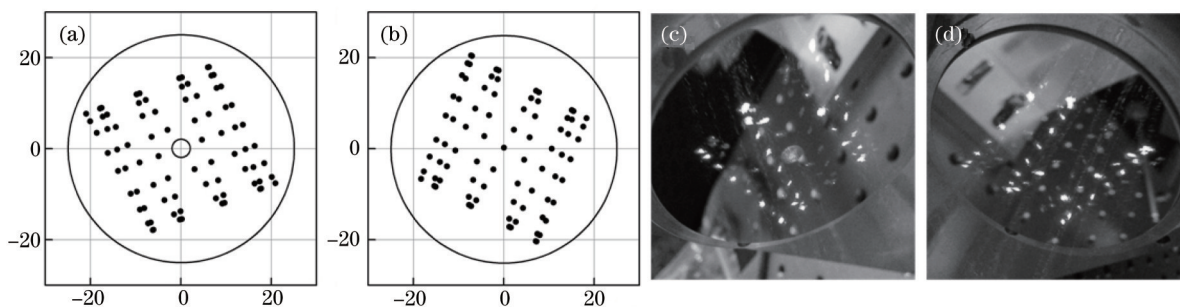


图3 反射次数为162时,前后柱面镜上的光斑分布情况,腔镜距离 $d=152.1$ mm,焦距 $f_1=f_2=250$ mm, $\delta=40.9^\circ$, $\varphi_0=-4^\circ$ 。(a) 计算得到的前柱面镜上光斑分布; (b) 计算得到的后柱面镜上光斑分布; (c) 观察到的前柱面镜上光斑分布; (d) 观察到的后柱面镜上光斑分布

Fig.3 Spot patterns on the mirrors after reflectance for 162 times, $d=152.1$ mm, $f_1=f_2=250$ mm, $\delta=40.9^\circ$, $\varphi_0=-4^\circ$.

- (a) Calculated spot pattern on the front mirror; (b) calculated spot pattern on the rear mirror;
- (c) observed spot pattern on the front mirror; (d) observed spot pattern on the rear mirror

3 实验装置

实验所用柱面镜直径为 50 mm,焦距为 250 mm,其中一块镜片中心位置处有直径为 4 mm 的通光孔,镜面镀有保护金膜,在 800 nm 以上波段反射率大于 98%,适用于整个红外波段。多通池基长为 15 cm,体积为 0.29 L,通过仔细调节前后两柱面镜的间距和相对旋转角度,可在镜面上实现不同的光斑分布,得到不同的光程(8~35 m 可调),实验中使用的光程为 13.8 m。

实验测量装置如图 4 所示,实验采用中心波长为 1.653 μm 的 DFB 二极管激光器作为光源,激光输出功率约为 10 mW,激光器的电流和温度通过 LDC-3724B(ILX Lightwave Inc.)激光器电源驱动器控制。函数发生器产生的三角波信号送入激光控制器的调制输入端,通过改变激光注入电流,实现激光频率的调谐。输出激光再经过 2:98 的光纤分束器(BS),2%的光被连接到波长计(Wavemeter WA-1500)读取激光器的波长数值,98%的光经准直透镜(CL)后耦合到柱面镜光学多通池内,再经过多通池多次反射后出射的光束被会聚到 In-GaAs 光电探测器(PD New Focus Inc. 2011FC-M)上,光电信号通过数据采集卡(DAQ card),再送入装有 Lab-View 程序的计算机进行数据采集与处理。

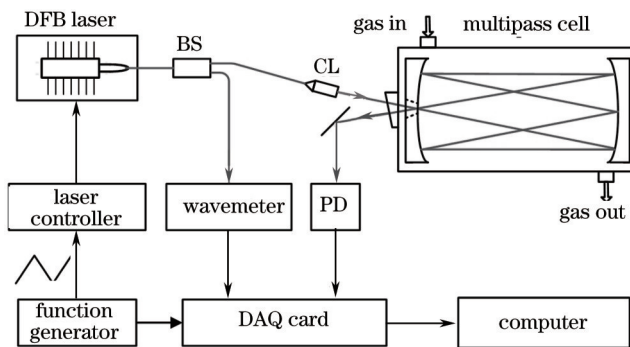


图 4 实验装置结构图

Fig.4 Experimental schematic diagram

4 实验结果与分析

实验中,三角波频率为 60 Hz,每次吸收光谱平均 200 次,采样时间为 3.3 s。实验时将多通池内抽真空后,再给多通池内充入纯度为 0.1% 的标准 CH_4 气体,直到多通池内压强达到 0.5 atm,记录此时 CH_4 气体的直接吸收光谱。然后对测量得到的吸收谱基线进行三阶多项式拟合^[18-19],取基线多项式和原始实验数据比值的自然对数,得到了光学厚度 $A_{00}[A_{00} = -\ln(I/I_0), I_0$ 为初始光强, I 为经过介质后的透射光强]的曲线,再对数据进行 Voigt 线型^[20-21]函数拟合得到的 CH_4 R(3) 线吸收谱如图 5 所示。由图 5 可得拟合得到的光学厚度残差的标准偏差为 3.58×10^{-4} (1σ),对应的检测灵敏度为 $2.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$,系统的信噪比(SNR)为 1475,最小可探测浓度

为 $0.68 \mu\text{mol/mol}$ 。为了评估系统的性能,在相同的压强(0.5 atm)和环境温度(293 K)下,测量了不同浓度的 CH_4 吸收谱线,图6给出了 CH_4 吸收谱线积分面积和浓度的关系,二者呈较好的线性关系($R^2 = 0.999$)。

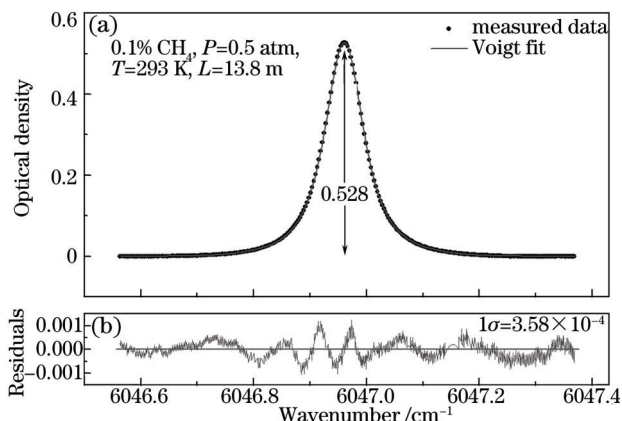


图5 0.5 atm时0.1% CH_4 在 $1.653 \mu\text{m}$ 处的直接吸收光谱
Fig.5 Processed spectra of 0.1% CH_4 line around $1.653 \mu\text{m}$ at a pressure of 0.5 atm

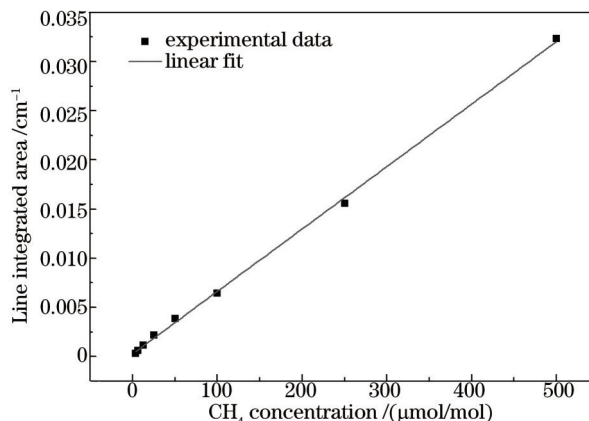


图6 CH_4 吸收谱积分面积和浓度之间的关系
Fig.6 Calculated area under the CH_4 absorption line at different concentrations

甲烷是大气中重要的温室气体,大气中的甲烷浓度受人类活动的影响很大,给大气辐射过程和气候效应都会带来重要的影响^[22],因此检测大气中甲烷的含量是非常有必要的。图7给出了实际大气中的 CH_4 吸收光谱,对测量得到的吸收谱线进行 Voigt 线型拟合,反演得到大气中的 CH_4 浓度为 $1.87 \mu\text{mol/mol}$,与实际大气中 CH_4 浓度的典型值^[23]一致性很好。

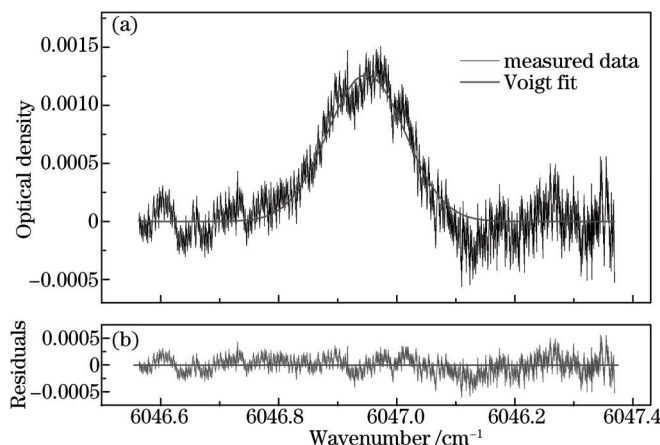


图7 实际大气 CH_4 吸收光谱
Fig.7 Atmospheric CH_4 absorption spectra

5 结 论

介绍了柱面镜光学多通池的原理与设计,通过调节前后两柱面反射镜的相对距离和旋转角度,可在镜面上实现不同的光斑分布,进而得到不同的光程。建立了一套基于柱面镜多通池的 TDLAS 系统,在有效光程为 13.8 m 的情况下,采用直接吸收光谱方法,使用 $1.653 \mu\text{m}$ 的 DFB 二极管激光器作为光源,对 CH_4 分子进行了探测,系统的检测极限达到了 $0.68 \mu\text{mol/mol}$,并将该系统应用于实际大气中的 CH_4 探测。进一步结合波长调制光谱技术,完全可实现实际大气中的 CH_4 实时探测。柱面镜光学多通池具有镜面利用率高,加工成本低,结构紧凑等优点,可在小体积内实现长光程,有利于便携式气体传感器的研制,在气体探测领域有广泛的应用。

参 考 文 献

1 Xia Hua, Dong Fengzhong, Tu Guojie, *et al.*. High sensitive detection of carbon monoxide based on novel multi-pass cell[J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(9): 2596-2601.
夏 滑,董凤忠,涂郭结,等.基于新型长光程多次反射池的CO高灵敏度检测[J].光学学报,2010,30(9): 2596-2601.

- 2 Tan Tu, Liu Kun, Wang Guishi, *et al.*. Research on high sensitivity measurement of N_2O and CO based on MIR-QCL and novel compact multi-pass gas cell[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(2): 0230005.
谈 图, 刘 锟, 王贵师, 等. 基于中红外QCL激光和新型多通池高灵敏度测量CO和 N_2O 的研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(2): 0230005.
- 3 J U White. Long optical paths of large aperture[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1942, 32(5) : 285.
- 4 Y Tang, W Liu, R Kan, *et al.*. Quantum cascade laser-based spectrometer for high sensitive measurements of trace gases in air[J]. *Chinese Optics Letters*, 2012, 10(4): 041404.
- 5 S M Chernin, E G Barskaya. Optical multipass matrix systems[J]. *Applied Optics*, 1991, 30(1): 51-58.
- 6 D R Glowacki, A Goddard, P W Seakins. Design and performance of a throughput-matched, zero-geometric-loss, modified three objective multipass matrix system for FTIR spectrometry[J]. *Applied Optics*, 2007, 46(32): 7872-7883.
- 7 Yang Xibin, Zhao Weixiong, Tao Ling, *et al.*. Measurement of volatile organic compounds in the smog chamber using a Chernin multipass cell[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(7): 5154-5162.
杨西斌, 赵卫雄, 陶 玲, 等. 一种新型光学多通池系统应用于烟雾箱内挥发性有机化合物探测[J]. *物理学报*, 2010, 59(7): 5154-5162.
- 8 Cheng Yue, Zhao Weixiong, Hu Changjin, *et al.*. Experimental study of the photochemical reaction in the smog chamber using a Chernin multipass cell[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(8): 0830001.
程 跃, 赵卫雄, 胡长进, 等. Chernin型多通池用于烟雾箱光化学反应过程的实验研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(8): 0860001.
- 9 D Herriott, H Kogelnik, R Kompfner. Off-axis paths in spherical mirror interferometers[J]. *Applied Optics*, 1964, 3(4): 523-526.
- 10 C Li, L Liu, X Qiu, *et al.*. Optical heterodyne Herriott-type multipass laser absorption spectrometer[J]. *Chinese Optics Letters*, 2015, 13(1): 013001.
- 11 J B McManus, P L Kebabian, M S Zahniser. Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 1995, 34(18): 3336-3348.
- 12 J B McManus, M S Zahniser, D D Nelson. Dual quantum cascade laser trace gas instrument with astigmatic Herriott cell at high pass number[J]. *Applied Optics*, 2011, 50(4): A74-A85.
- 13 J A Silver. Simple dense-pattern optical multipass cells[J]. *Applied Optics*, 2005, 44(31): 6545-6556.
- 14 V L Kasyutich, P A Martin. Multipass optical cell based upon two cylindrical mirrors for tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2007, 88(1): 125-130.
- 15 D Das, A C Wilson. Very long optical path-length from a compact multi-pass cell[J]. *Applied Physics B*, 2011, 103(3): 749-754.
- 16 C Shen, Y Zhang, J Ni. Compact cylindrical multipass cell for laser absorption spectroscopy[J]. *Chinese Optics Letters*, 2013, 11(9): 091201.
- 17 J B McManus. Paraxial matrix description of astigmatic and cylindrical mirror resonators with twisted axes for laser spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2007, 46(4): 472-482.
- 18 Yao Lu, Liu Wenqing, Liu Jianguo, *et al.*. Research on open-path detection for atmospheric trace gas CO based on TDLAS[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(2): 0215003.
姚 路, 刘文清, 刘建国, 等. 基于TDLAS的长光程环境大气痕量CO监测方法研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(2): 0215003.
- 19 Yuan Song, Kan Ruifeng, He Yabai, *et al.*. Laser temperature compensation used in tunable diode-laser absorption spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(5): 0515002.
袁 松, 阚瑞峰, 何亚柏, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱中激光器温度补偿[J]. *中国激光*, 2013, 40(5): 0515002.
- 20 B H Armstrong. Spectrum line profiles: The Voigt uncton[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1967, 7(1): 61-88.
- 21 Long Jingming, Zhou Weidong, Wu Zhiwei. A high sensitive spectral detection system of gaseous measurement based on LabVIEW [J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(1): 0115003.
龙精明, 周卫东, 吴志伟. 基于LabVIEW的气体高分辨率光谱探测系统[J]. *中国激光*, 2013, 40(1): 0115003.
- 22 E C Richard, K K Kelly, R H Winkler, *et al.*. A fast-response near-infrared tunable diode laser absorption spectrometer for *in situ* measurements of CH_4 in the upper troposphere and lower stratosphere[J]. *Applied Physics B*, 2002, 75(2-3): 183-194.
- 23 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun, *et al.*. Absorption measurements of ambient methane with tunable diode laser[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(4): 1927-1930.
阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱法测量环境空气中的甲烷含量[J]. *物理学报*, 2005, 54(4): 1927-1930.