

基于波长调制的离轴积分腔输出光谱技术

吴 涛^{1,2}, 徐 冬^{1,2}, 何兴道^{1,2}, 赖 荣^{1,2}, 程 涛^{1,2}

¹南昌航空大学江西省光电检测技术工程实验室, 江西 南昌 330063;

²南昌航空大学无损检测与光电传感技术及应用国家地方联合工程实验室, 江西 南昌 330063

摘要 介绍了基于波长调制的离轴积分腔输出光谱(WM-OA-ICOS)技术的实验装置。使用 $1.392\ \mu\text{m}$ 的分布反馈式(DFB)激光器作为光源,以反射率为 99.8%、相距 60 cm 的两片镜片组成的谐振腔为气体吸收池,选择 $7185.87\ \text{cm}^{-1}$ 的 CH_4 吸收谱线,对不同浓度的 CH_4 气体进行探测。通过优化压力、调制频率、相位和振幅等参数,并结合 Allan 方差,得出系统的稳定时间为 203 s。实验选取 100 s 的测量时间,得出 CH_4 气体的探测极限为 8.7×10^{-7} ,相应的最小的可探测吸收为 $2.2 \times 10^{-6}\ \text{Hz}^{-1/2}$ 。相对于离轴积分腔输出光谱技术,WM-OA-ICOS 技术的灵敏度约提高了 21 倍。采用二次谐波峰值高度($2f$)以及二次谐波峰值高度与一次谐波中值之比($2f/1f$)两种方法测量 CH_4 气体浓度,结果发现, $2f/1f$ 方法的稳定性更好,线性度更高。

关键词 光谱学; 激光吸收光谱; 波长调制光谱技术; 离轴积分腔输出光谱; 二次谐波; 二次谐波与一次谐波之比

中图分类号 O433 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201737.0830002

Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy Technique Based on Wavelength Modulation

Wu Tao^{1,2}, Xu Dong^{1,2}, He Xingdao^{1,2}, Lai Rong^{1,2}, Cheng Tao^{1,2}

¹Jiangxi Engineering Laboratory for Optoelectronic Testing Technology, Nanchang Hangkong University,
Nanchang, Jiangxi 330063, China;

²National Engineering Laboratory for Nondestructive Testing and Optoelectronic Sensing Technology and Application,
Nanchang Hangkong University, Nanchang, Jiangxi 330063, China

Abstract An experimental device of wavelength modulated off-axis integrated cavity output spectroscopy (WM-OA-ICOS) technique is reported. A distributed feedback (DFB) laser with central wavelength of $1.392\ \mu\text{m}$ is chosen as light source. A resonant cavity is composed of two mirrors with reflectivity of 99.8% and 60 cm distance, and the cavity is used as gas absorption cell. The absorption line of CH_4 at $7185.87\ \text{cm}^{-1}$ is selected to detect CH_4 with different concentrations. The stability time of the system is obtained to be 203 s by optimizing the instrument parameters (pressure, modulation frequency, phase and amplitude) combining with Allan variance. The detection limit of CH_4 is obtained to be 8.7×10^{-7} by selecting the measurement time of 100 s, and the corresponding minimum detectable absorption is $2.2 \times 10^{-6}\ \text{Hz}^{-1/2}$. Compared with that of off-axis integrated cavity output spectroscopy technique, the sensitivity of WM-OA-ICOS technique increases by 21 times. The second harmonic peak height and the ratio of the peak height of second harmonic to the medium of first harmonic ($2f/1f$) are used to measure the concentration of CH_4 , and the results show that the latter has better stability and higher degree of linearity correlation.

Key words spectroscopy; laser absorption spectroscopy; wavelength modulation spectroscopy technique; off-axis integrated cavity output spectroscopy; second harmonic; ratio of the second harmonic to the first harmonic

OCIS codes 300.1030; 300.6380; 300.6260; 300.6340

收稿日期: 2017-03-16; 收到修改稿日期: 2017-04-19

基金项目: 国家自然科学基金(41265011)、江西省研究生创新专项资金(YC2015-S330)、人社部留学人员科技活动项目择优资助项目

作者简介: 吴 涛(1979—),男,博士,副教授,主要从事非相干宽带腔增强技术、同位素测量技术、大气布里渊散射激光雷达等方面的研究。E-mail: wutccnu@nchu.edu.cn

1 引 言

随着半导体激光光源的发展,在通信波段内将近红外连续半导体激光器作为光源测量痕量气体的研究受到了越来越多的关注。结构简单、体积小、灵敏度高、易于操作的实验装置一直是研究者不断追求的目标。1988年,O'Keefe等^[1]首次实现了腔衰荡吸收光谱(CRDS)技术,在有限体积内获得了千米量级的吸收光程。之后,陆续出现了腔增强吸收光谱(CEAS)技术^[2]和积分腔输出光谱(ICOS)技术^[3],这使得实验装置更加简单,操作更加容易。2001年,Paul等^[4]最先提出了离轴积分腔输出光谱(OA-ICOS)技术,该技术可以有效抑制 Fabry-Perot(F-P)腔干涉造成的光强波动,从而提高了测量的灵敏度。与共轴相比,离轴的方式更容易调节,抗干扰能力更强,更适用于外场测量。为了进一步提高探测的灵敏度,可采用调制技术来降低系统的噪声。根据调制频率的不同,可将调制技术分为波长调制技术和频率调制技术。波长调制技术的实现方式比较简单,并且灵敏度高,多用于实际测量^[5]。频率调制技术的灵敏度更高,但装置比较复杂。

波长调制离轴积分腔输出光谱(WM-OA-ICOS)技术集波长调制技术和离轴积分腔输出光谱技术的优点于一体,受到了越来越多的关注。Kasyutich等^[6]和 Zybin等^[7]使用该技术分别获得了 $1.9 \times 10^{-6} \text{ Hz}^{-1/2}$ 和 $7 \times 10^{-7} \text{ Hz}^{-1/2}$ 的探测灵敏度。Bakhirkin等^[8-9]使用该技术在 $5 \mu\text{m}$ 波段对 NO 的浓度进行了测量,探测极限达到 10^{-9} 以下。Zhao等^[10]对 WM-OA-ICOS 技术与 OA-ICOS 技术进行了对比,结果发现,与后者相比,前者的信噪比提高了 14 倍,前者的探测灵敏度为 $3.6 \times 10^{-6} \text{ Hz}^{-1/2}$ 。Lou等^[11]使用低成本的 F-P 二极管激光器,采用 WM-OA-ICOS 技术的 $2f$ 方法进行探测,探测灵敏度可达 $8.7 \times 10^{-5} \text{ Hz}^{-1/2}$ 。Pakmanesh等^[12]采用波长调制光谱(WMS)技术的 $2f/1f$ 方法对人体呼出的 CO 浓度进行了检测,在 1 s 内的探测极限为 7×10^{-9} 。本文以 $1.392 \mu\text{m}$ 的可调谐半导体激光器作为光源,搭建了一套基于 WM-OA-ICOS 技术的实验装置,分别采用 $2f$ 和 $2f/1f$ 两种方法对不同浓度的 CH_4 进行了测量。

2 实验原理

通过改变调谐电流可以改变半导体激光器的波长。当一个频率为 f 的余弦信号叠加到调制电流 $i(t)$ 上时,调制电流可以表示为

$$i(t) = i_c + i_a \cos(2\pi ft), \quad (1)$$

式中 i_c 、 i_a 分别为中心电流值和电流的调制振幅, t 为时间。电流的调制又会引起相应的频率调制,对应输出的瞬时频率 $\nu(t)$ 为

$$\nu(t) = \nu_c + \nu_a \cos(2\pi ft). \quad (2)$$

由(2)式可知,激光器的发射频率与中心频率 ν_c 和调制振幅 ν_a 有关,因此相应的吸收线型函数也是与时间相关的函数。对于峰值归一化的洛伦兹线型函数,其频率方程按照(2)式来调制,可以表示为

$$\phi_L(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a, t) = \frac{1}{\pi \gamma_L} \frac{1}{[(\nu_c - \nu_0)/\gamma_L + \nu_a \cos(2\pi ft)/\gamma_L]^2 + 1}, \quad (3)$$

式中 $\bar{\nu}_d$ 为宽度归一化的中心偏移量, $\bar{\nu}_d = (\nu_c - \nu_0)/\gamma_L$; $\bar{\nu}_a$ 为宽度归一化的调制振幅, $\bar{\nu}_a = \nu_a/\gamma_L$; γ_L 为洛伦兹线型函数的半峰全宽; ν_0 为吸收峰的中心频率。在 OA-ICOS 中,由腔引入了一个额外的加宽,即 γ_L 多出了一项系数 $[1 + 1/(B\gamma_L)]^{1/2}$ ^[13],其中 $B = \pi/(CLN_L S)$, C 为介质的体积分数, L 为有效吸收长度, N_L 为 Loschmidt 常数, S 为线强。

将(2)式对吸收峰位置及吸收谱线线宽归一化,引入调制宽度归一化解调频率 $\bar{\nu}(t)$:

$$\bar{\nu}(t) = \bar{\nu}_d + \bar{\nu}_a \cos(2\pi ft). \quad (4)$$

电流的调制会引起功率调制,同时考虑到电流的非线性项,则激光的瞬时功率可表示为

$$I(t) = I_0 [1 + i_0 \cos(2\pi ft + \varphi_1) + i_2 \cos(2\pi ft + \varphi_2)], \quad (5)$$

式中 I_0 为频率 ν 处的平均激光光强, i_0 和 i_2 分别为线性和非线性强度调制的振幅, φ_1 为频率调制和强度调制的相位差, φ_2 为非线性强度调制的相位差。

在数学中,任何周期性函数都可以表示成傅里叶级数的形式。调制电流和探测信号都是周期性函数,探测器接收的与时间相关的信号 $S(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a, t)$ 可表示为

$$S(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a, t) = \sum_{n=0}^{\infty} S_n^{\text{even}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a) \cos(2\pi nft) + \sum_{n=0}^{\infty} S_n^{\text{odd}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a) \sin(2\pi nft), \quad (6)$$

式中 $S_n^{\text{even}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a)$ 和 $S_n^{\text{odd}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a)$ 分别为探测信号的 n 阶傅里叶变换的偶次分量和奇次分量。实验中均使用锁相放大器探测谐波信号,锁相放大器的 n 次谐波输出的同步成分和异步成分分别对应于探测信号 n 阶傅里叶系数的偶成分和奇成分。因此,锁相放大器的 n 次谐波信号可以表示成 n 阶傅里叶系数奇成分和偶成分的线性组合,即

$$\tilde{S}_n(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a, \theta_n) \equiv S_n^{\text{even}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a) \cos \theta_n + S_n^{\text{odd}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a) \sin \theta_n, \quad (7)$$

式中 θ_n 为锁相放大器的参考相位角。 n 阶傅里叶变换的偶次分量和奇次分量可表示如下:

$$S_n^{\text{even}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a) \equiv \tilde{S}_n^{\text{in-phase}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a) = \frac{2 - \delta_{n0}}{\tau} \int_0^{\tau} S(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a, t) \cos(2\pi nft) dt, \quad (8)$$

$$S_n^{\text{odd}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a) \equiv \tilde{S}_n^{\text{out-phase}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a) = \frac{2}{\tau} \int_0^{\tau} S(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a, t) \sin(2\pi nft) dt, \quad (9)$$

式中 $\tilde{S}_n^{\text{in-phase}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a)$ 为同步相位成分; $\tilde{S}_n^{\text{out-phase}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a)$ 为异步相位成分; τ 为积分时间; δ_{n0} 为克罗内克符号, n 为偶数时取 1, n 为奇数时取 0。

通常情况下,采用锁相放大器的 n 次谐波同步相位输出进行谐波的探测。根据(8)式,在调制频率振幅远小于吸收谱线线宽的情况下,在中心频率附近进行泰勒展开,得到同步输出信号的表达式为

$$\tilde{S}_n^{\text{in-phase}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a)_{\bar{\nu}_a \ll 1} \approx -\eta I_D \frac{2 - \delta_{n0}}{2^n n!} \bar{\nu}_a^n \bar{\phi}^{(n)}(\bar{\nu}_d) \alpha_0, \quad (10)$$

式中 η 为光电转换系数,是探测器信号与探测到的激光功率的比值; I_D 为没有吸收时的激光功率; $\bar{\phi}^{(n)}(\bar{\nu}_d)$ 为中心频率为 $\bar{\nu}_d$ 时的线型函数的 n 次导数; α_0 为谐振时的光学厚度, $\alpha_0 = \sigma_0 LC$, σ_0 为谐振处的吸收截面, C 为介质的体积分, L 为有效吸收长度。在 OA-ICOS 技术中, $L = L'/(1-R)^{[10]}$, L' 为腔长, R 为腔镜的反射率。

在(10)式中,取 $n=2$,可得到二次谐波信号与气体浓度的关系:

$$\tilde{S}_2^{\text{in-phase}}(\bar{\nu}_d, \bar{\nu}_a)_{\bar{\nu}_a \ll 1} \approx -\frac{1}{4} \eta I_D \bar{\nu}_a^2 \bar{\phi}^{(2)}(\bar{\nu}_d) \alpha_0 = -\frac{1}{4} \eta I_D \bar{\nu}_a^2 \bar{\phi}^{(2)}(\bar{\nu}_d) \sigma_0 LC. \quad (11)$$

根据(11)式可知,经锁相放大器解调后的二次谐波信号与谐振处($\bar{\nu}_d=0$)的 α_0 成正比。由于 σ_0 和 L 为常数,故二次谐波的峰值强度与 C 成正比。通过测量不同浓度下二次谐波的峰值强度与已知浓度的关系可以获得峰值强度与 C 的线性表达式,根据该线性表达式可以计算得到混合气体中未知气体的浓度。

在洛伦兹线型函数条件下,结合(3)式可以推导出光强信号,进而得到 WM-OA-ICOS 技术下的最佳调制系数为^[14]

$$\bar{\nu}_{a,n}^{\text{opt}} = \frac{n}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{n}\right)^2}} \cdot \sqrt{\frac{\delta_0(\nu_0) + \alpha(\nu_0)L'}{\delta_0(\nu_0)}}, \quad (12)$$

式中 $\delta_0(\nu_0)$ 和 $\alpha(\nu_0)$ 分别为频率 ν_0 处腔镜的总损耗和吸收系数。与 WMS 技术的调制系数相比,(12)式中的最佳调制系数多出了一项 $\sqrt{\frac{\delta_0(\nu_0) + \alpha(\nu_0)L'}{\delta_0(\nu_0)}}$, 由于 $\delta_0(\nu_0) = 1 - R \gg \alpha(\nu_0)L'$ (R 为腔镜的反射率), 因此 WM-OA-ICOS 技术的最佳调制系数会相应变大。

3 实验装置

WM-OA-ICOS 的测量系统示意图如图 1 所示,主要包括激光器、谐振腔、探测器和锁相放大器等。图中的 M1 和 M2 为高反射率平凹镜。光源选择分布反馈式(DFB)激光器(NLK1E5GAAA, NEL), 其中中心波长为 $1.392 \mu\text{m}$, 线宽约为 2 MHz, 输出功率为 20 mW。激光控制器(LDC-3724C, ILX Lightwave)控制电流和温度。使用加法电路将锁相放大器(SR830, SRS)产生的正弦波与函数发生器产生的锯齿波进行叠加,以调制激光器的电流。输出的激光经准直后通过光纤耦合器分为两束,一束光(80%)以离轴的方式入射到长度约为 60 cm 的谐振腔,谐振腔由两个直径为 2.5 cm、反射率约为 99.8% 的平凹镜组成,透

射光经过焦距为 50.8 mm 的透镜后聚焦到光电探测器上,探测信号分为两路分别输入到两个锁相放大器中进行解调,产生一次谐波信号和二次谐波信号;另一束光(20%)输入到波长计(Bristol Instruments)中进行激光频率校准,校准精度高于 $\pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$ 。使用数据采集卡(DAQ-2010, ADlink)同时采集一次谐波信号和二次谐波信号,并保存在计算机中进行进一步的分析和处理。实验数据的采集和存储都由 LabWindows 软件编写的双通道采集程序自动完成。此外,通过流量计 1 和流量计 2 将 CH_4 气体和高纯氮气进行混合,配制不同浓度的 CH_4 气体进行系统的优化和校准。真空泵和流量计 3 控制不同流量比的气体进入谐振腔中,同时使用压力控制器(640B, MKS)控制谐振腔内的压力。

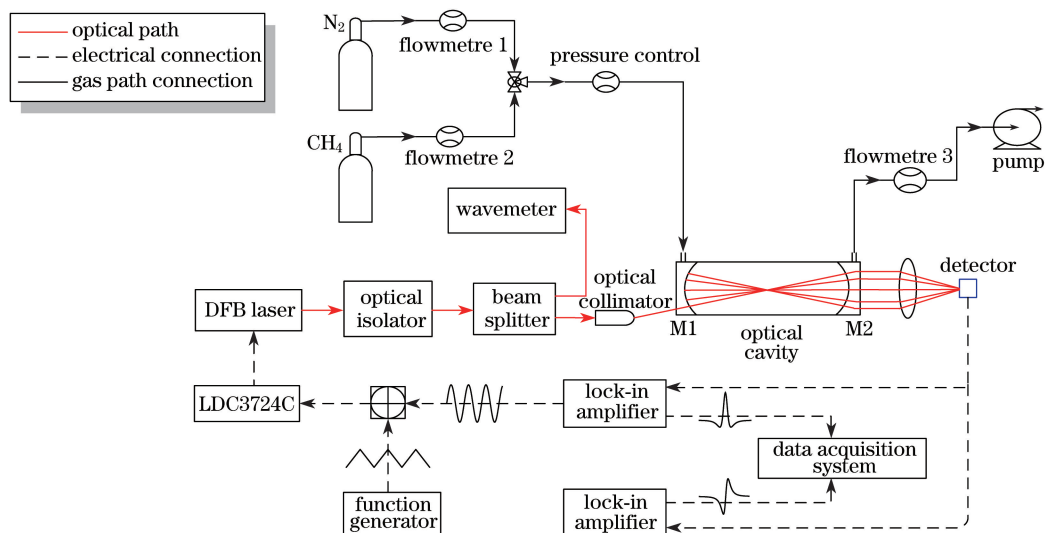


图 1 WM-OA-ICOS 测量系统示意图

Fig. 1 Schematic of WM-OA-ICOS measurement system

为了避免其他分子对 CH_4 吸收谱线探测的影响,需要选择一条孤立并且吸收较强的谱线。参考 HITRAN 2012 数据库^[15],最终选择位于 7185.87 cm^{-1} 的 CH_4 吸收谱线进行实验。

对 7185.87 cm^{-1} 附近 CH_4 和 H_2O 的吸收谱线进行了仿真,压力为 33.33 kPa, CH_4 和 H_2O 的体积分数分别为 7×10^{-3} 和 1×10^{-4} ,仿真结果如图 2 所示。从图 2 可看出, CH_4 和 H_2O 在 7185.87 cm^{-1} 附近完全分开了。

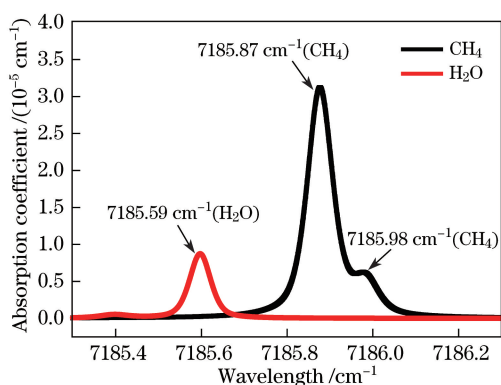


图 2 HITRAN 2012 数据库中 7185.87 cm^{-1} 附近 CH_4 和 H_2O 吸收光谱的仿真结果

Fig. 2 Simulation of CH_4 and H_2O absorbance near 7185.87 cm^{-1} using HITRAN 2012 database

4 实验结果与讨论

4.1 优化压强和调制振幅

在波长调制技术中,调制振幅对二次谐波信号的信噪比有影响,而调制系数 m 与调制振幅 v_a 、谱线的半峰全宽 γ_L 有关,即 $m = v_a / \gamma_L$ 。谱线的半峰全宽随着谐振腔内压力的增加而加宽。WMS 二次谐波的最佳

调制系数约为 2.2,但对于 WM-OA-ICOS,根据(12)式可知其最佳调制系数会增大。因此,为了获得最大的二次谐波信号,需要选择合适的压力和调制振幅。

在实验中,使用流量计 1 和流量计 2 将高纯氮气和 CH_4 气体进行混合,得到体积分数为 7×10^{-4} 的 CH_4 气体。在压力为 6.66~53.33 kPa(以 6.66 kPa 递增)、调制幅度为 0.07~0.7 V(以 0.02 V 递增)的条件下进行了 8 次实验。图 3 显示了不同的调制幅度与 $2f$ 信号峰值高度的关系。从图 3 中可以看出,在压力为 33.33 kPa、调制幅度为 0.54 V 的条件下,可以得到最大的 $2f$ 信号。在调制频率为 9 kHz 时测量了调制幅度与调制深度的关系,并进行了线性拟合,线性度为 0.9993,在最佳调制幅值为 0.54 V 下得到的调制深度为 0.057 cm^{-1} 。此外,从图 3 中还可以看出,在实验压力范围内,最佳调制振幅随着压力的增大而增大。虽然调制幅度的增大会增加二次谐波信号的宽度,但是选择相对孤立的谱线就不会影响测量结果。在实验中,尽量在最佳调制幅度附近选择调制幅度,使 $2f$ 信号最强。

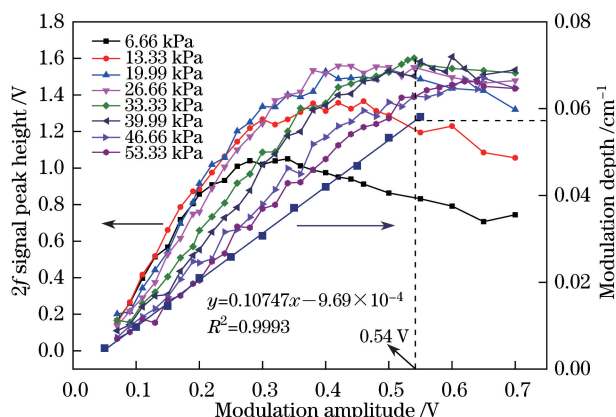


图 3 不同压力下调制幅度与 $2f$ 信号峰值高度的关系

Fig. 3 Relationship between modulation amplitude and $2f$ signal peak height at different pressures

4.2 优化调制频率和相位

波长调制技术通过叠加周期性调制信号来测量二次谐波信号。除了调制幅度外,探测相位和频率也是非常重要的参数,这两个参数都会对 $2f$ 信号的峰值高度造成影响。为了得到最优的探测相位和频率,设定 CH_4 的体积分数为 7×10^{-4} ,同时压力控制在 33.33 kPa,调制幅度设为 0.54 V,固定相位和频率中的一个参数,对另一个参数在一定范围内进行调节,依据 $2f$ 信号的峰值高度选择最佳的调制参数。

图 4 给出了 $2f$ 信号峰值高度随调制相位和调制频率的变化。从图 4(a)中可以看出,在 $-40^\circ \sim 140^\circ$ 范围内,当相位为 50° 时,二次谐波峰值信号可达到最大。在相同的实验条件下,在 5~18 kHz 范围内,最佳的探测频率为 9 kHz。

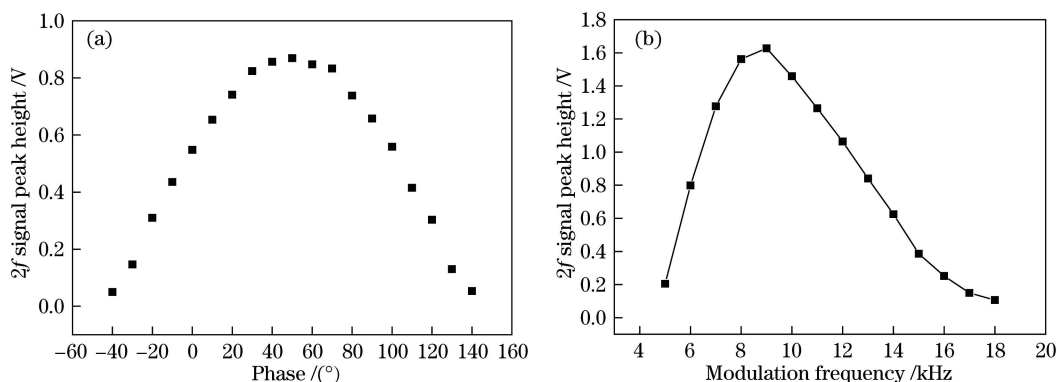


图 4 $2f$ 信号峰值高度随(a)调制相位和(b)调制频率的变化

Fig. 4 Variations of $2f$ signal peak height with (a) modulation phase and (b) modulation frequency

通过上述实验最终选择最佳的探测相位、调制频率及调制振幅分别为 50° 、9 kHz 及 0.54 V,以下实验都

是使用这 3 个最佳参数。

4.3 系统的稳定性

为了衡量系统的稳定性,对体积分数约为 1.4×10^{-4} 的 CH_4 气体连续进行了约 40 min 的测量,并采用 $2f$ 峰值强度方法得到了 CH_4 气体的浓度。图 5 给出了 Allan 方差曲线图,图中每个点都是 10 次测量的平均值。

通过计算 Allan 方差可以分析系统的稳定性和主要噪声成分。图 5(a)为 $2f$ 信号峰值高度随时间的变化曲线,图 5(b)为 Allan 方差与时间的关系。从图 5(b)中可以看出:系统最佳的探测时间约为 203 s;在 203 s 之前,影响系统的主要是白噪声,如图中的红色曲线所示,可以通过减小带宽来降低噪声,符合 $1/\tau$ 的原则;在 203 s 之后, $1f$ 噪声占据主要地位,与时间无关。此外还可以看出,影响系统的主要噪声为 $1f$ 噪声,这也是波长调制系统的主要噪声。

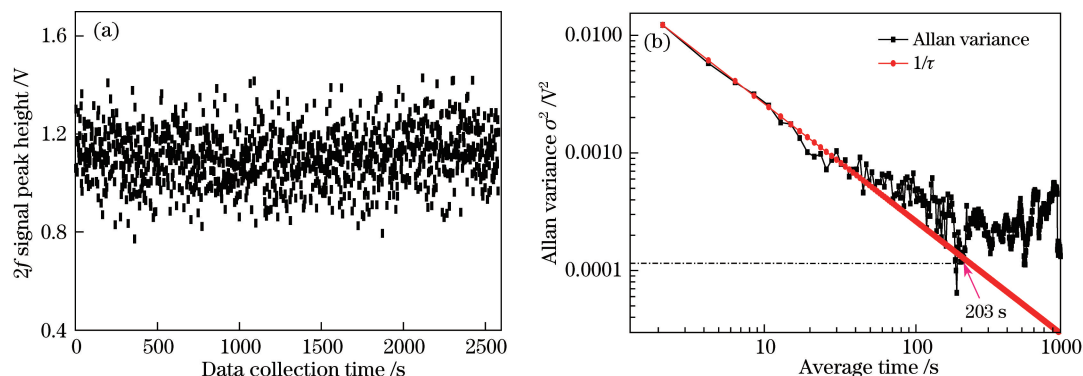


图 5 (a) $2f$ 峰值信号高度与时间的关系;(b) Allan 方差

Fig. 5 (a) Relationship between $2f$ signal peak height and time; (b) Allan variance

4.4 $2f$ 和 $1f$ 信号的测量

若要比较 $2f$ 和 $2f/1f$ 这两种方法,可以在较长时间内对 $2f$ 和 $1f$ 信号进行观察测量。将谐振腔内的压力控制在 33.33 kPa,使用频率为 10 Hz、峰峰值为 1 V 的锯齿波,并叠加频率为 9 kHz、幅度为 0.54 V、相位为 50° 的正弦波对激光器的电流进行调谐,可获得最大振幅的 $2f$ 信号。数据采样使用的是同一个触发信号,这样既可以保证信号的同步,又可以固定 $2f$ 峰值位置和 $1f$ 中间值。

通过流量计 1 和流量计 2 配比得到体积分数为 $0.7 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4}$ (以 0.7×10^{-4} 递增)的 CH_4 气体,它们的 $2f$ 和 $1f$ 波形如图 6 所示。根据(11)式可知,探测到的谐波信号与 α_0 成正比,即正比于吸收物质的浓度,并且高次谐波幅值随阶数增加而迅速下降。从图 6 中可以看出,偶次谐波的最大幅值在谐振位置,奇次谐波的幅值在谐振处为 0。通常选择二次谐波进行探测,而一次谐波常用于锁定激光频率。

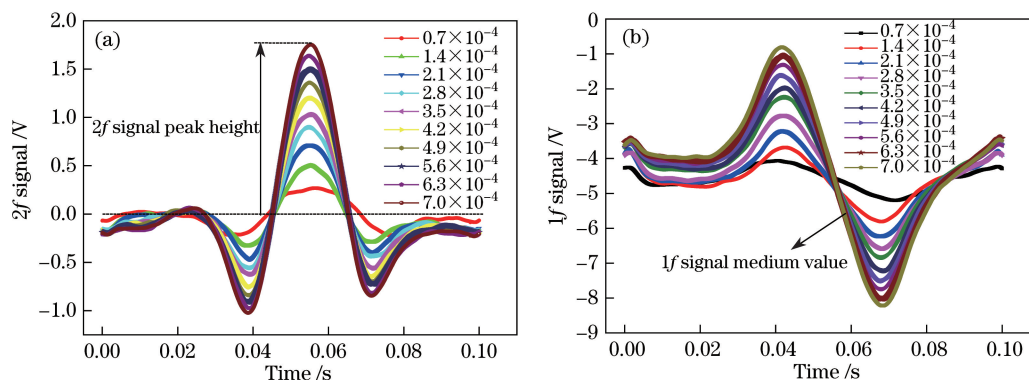


图 6 不同 CH_4 浓度下(a) $2f$ 信号和(b) $1f$ 信号波形

Fig. 6 Waveforms of (a) $2f$ signal and (b) $1f$ signal at different CH_4 concentrations

由图 7(a)可以看出, $2f$ 信号峰值高度随着 CH_4 浓度的增加而变大。在 $2f$ 方法中,可以用 $2f$ 信号峰值高度与浓度的线性关系来反演浓度。在图 7(b)中,对于 10 种不同浓度的 CH_4 ,谐振处 $1f$ 信号中间值基本

相同。由于激光器的功率波动,在较长时间的测量过程中, $2f$ 信号峰值高度和 $1f$ 信号中间值都会发生波动。因此,可使用 $2f/1f$ 方法进行测量,该方法可以减小激光器功率的波动,提高系统的稳定性。

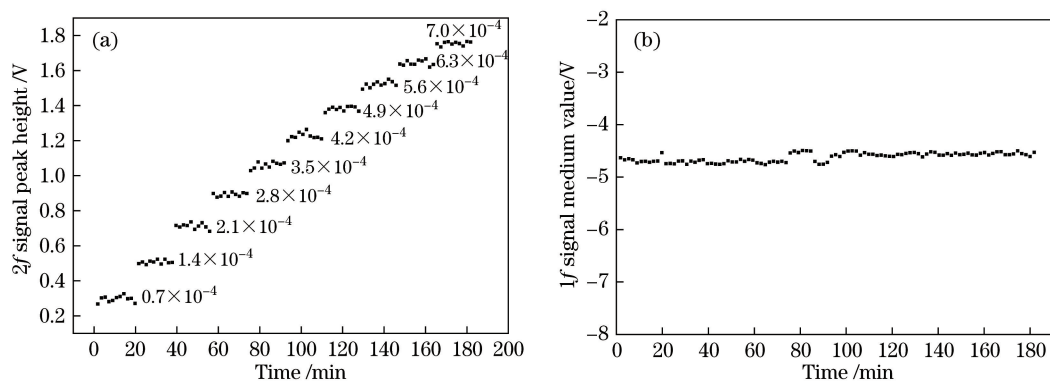


图7 较长时间测量得到的10种浓度CH₄的(a) $2f$ 信号峰值高度和(b) $1f$ 信号中间值

Fig. 7 Measured (a) $2f$ signal peak height and (b) $1f$ signal medium value over a long period of measurement for CH₄ of ten different concentrations

4.5 系统校准及探测灵敏度

若调制振幅较大,就表示气体浓度与二次谐波信号的线性关系只能在一定范围内适用,对于较高浓度的气体不再适用。图8给出了 $2f$ 信号峰值高度、 $2f$ 信号峰值高度与 $1f$ 信号中间值的比值($2f/1f$)与CH₄浓度的关系。由图8可以看出,当CH₄浓度较高时,信号强度与浓度不再呈线性关系,但当CH₄的体积分数低于 4.2×10^{-4} 时,谐波信号与浓度表现出良好的线性关系,如图8中的插图所示。

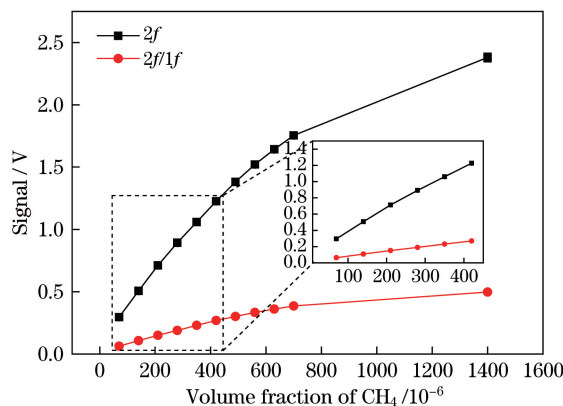


图8 $2f$ 信号峰值高度、 $2f/1f$ 与CH₄浓度的关系

Fig. 8 Variations of $2f$ signal peak height and the ratio of $2f$ signal peak height to $1f$ signal medium value ($2f/1f$) with CH₄ concentration

为了得到二次谐波信号与CH₄浓度的线性关系,使用流量计1和流量计2对CH₄气体进行配比,得到6种不同体积分数($0.7 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4}$,以 0.7×10^{-4} 递增)的CH₄气体,并配合使用压力控制器调节压力,同时使用真空泵将气体抽入到腔内进行校准实验。图9(a)给出了6种不同浓度的CH₄气体的 $2f$ 信号峰值高度、 $2f/1f$ 与时间的关系,每次测量的时间大约为1.8 min,在每个气体浓度下测量10次,每个浓度下的测量时间约为18 min。从图9(a)中可以看出, $2f/1f$ 与时间关系的稳定性更好。

将10次的测量结果进行平均之后就可以得到平均值与标准偏差,根据对应的浓度描绘出电压平均值与浓度的关系曲线,如图9(b)所示。在图9(b)中,黑色数据点表示 $2f$ 信号峰值高度与CH₄浓度的关系,红色数据点表示 $2f/1f$ 与CH₄浓度的关系。

根据图9(b)中的拟合关系式就可以通过测量 $2f$ 信号峰值强度和 $2f/1f$ 反演出相应的气体浓度。通过拟合可以看出, $2f/1f$ 法的线性相关度更高。

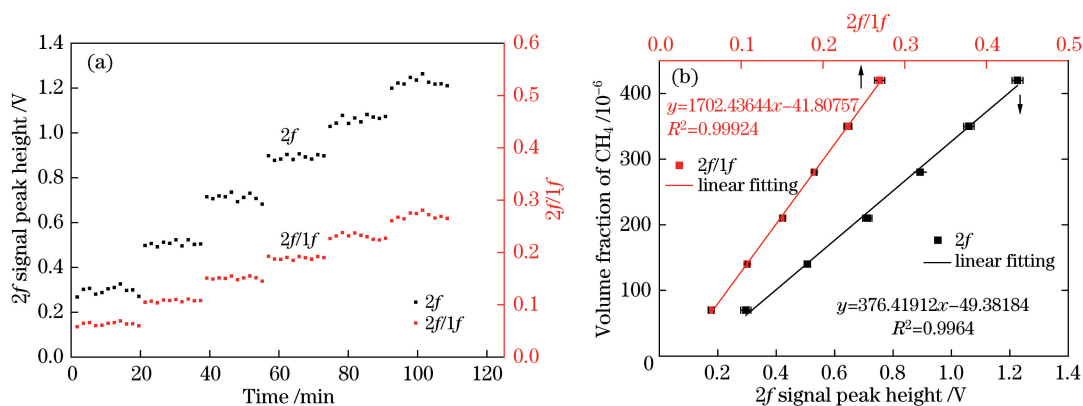


图 9 (a) $2f$ 信号峰值高度、 $2f/1f$ 值与时间的关系图;(b) $2f$ 信号峰值高度和 $2f/1f$ 值与 CH_4 浓度的线性关系

Fig. 9 (a) Variations of $2f$ signal peak height and $2f/1f$ value with time;

(b) linear relationship between $2f$ signal peak height or $2f/1f$ value and CH_4 concentration

图 10 是利用 OA-ICOS 技术对 7185.87 cm^{-1} 处体积分数为 3.5×10^{-4} 、压力为 33.33 kPa 的 CH_4 气体吸收谱线进行测量的结果,采用洛伦兹线型函数进行拟合,得到 CH_4 气体的吸收峰值为 0.08684 ,对应拟合残差的标准偏差为 0.00483 ,可以计算出 OA-ICOS 信号的信噪比为 18,相应的探测极限为 1.95×10^{-5} 。图 11 是在相同条件(CH_4 的体积分数为 3.5×10^{-4} ,压力为 33.33 kPa)下采用 WM-OA-ICOS 技术得到的 $2f$ 信号, $2f$ 信号峰值高度为 1.07 V ,对应基线的标准方差是 0.00268 V ,计算出 $2f$ 信号的信噪比为 399,因此系统的探测极限约为 8.7×10^{-7} 。锁相放大器的探测带宽为 0.156 Hz ,可得出最小可探测吸收为 $2.2 \times 10^{-6} \text{ Hz}^{-1/2}$ 。综上所述,与 OA-ICOS 技术相比,WM-OA-ICOS 技术的灵敏度约提高了 21 倍。

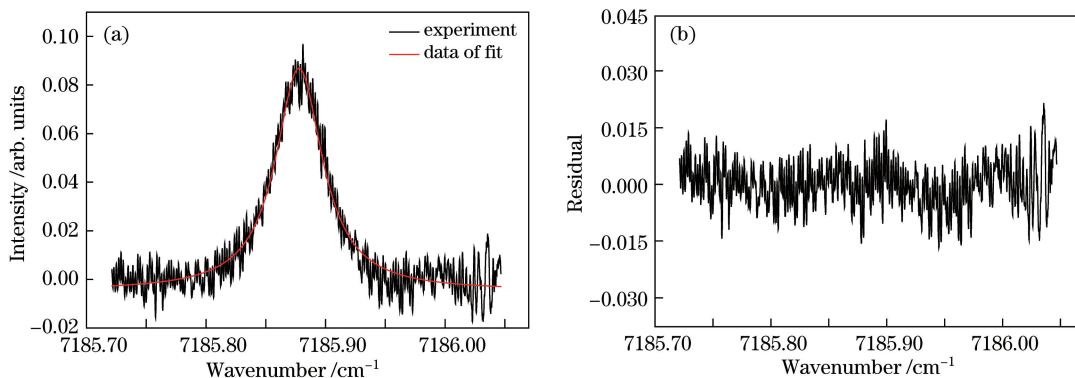


图 10 OA-ICOS 技术得到的 CH_4 气体的(a)吸收谱线及(b)拟合残差

Fig. 10 (a) Absorption line of CH_4 and (b) fitting residual obtained by OA-ICOS technique

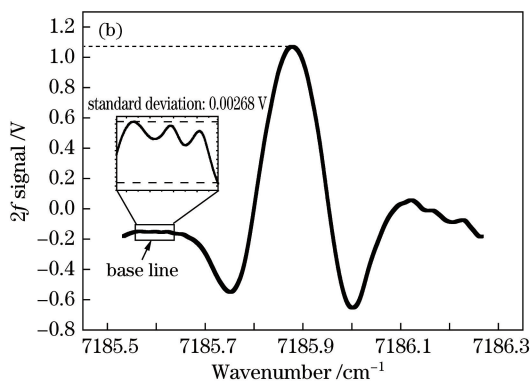


图 11 WM-OA-ICOS 技术得到的 $2f$ 信号

Fig. 11 $2f$ signal obtained by WM-OA-ICOS technique

实验得到的最小可探测吸收与文献[6-10]报道的处于一个数量级,但探测极限小于文献[8-9,12]报道的,主要有以下几个原因:1)镜片的反射率不高,只有 99.8%左右,在压力较高的情况下,反射率还会进一步下降^[9],如果采用反射率为 99.99%的镜片,那么灵敏度可以提高 2 个数量级左右;2)在 1.392 μm 波段,CH₄ 吸收谱线的强度并不太大,选择的 7185.87 cm^{-1} 的吸收强度约为 1.65 μm 的 1/27,比 3.29 μm 的中红外波段的吸收强度小 2~3 个数量级。因此,选择强度足够大的谱线以及反射率较高的镜片,可使系统的探测灵敏提高到 10^{-9} 量级,甚至 10^{-12} 量级。

5 结 论

结合波长调制光谱技术和离轴积分腔光谱技术,利用锁相放大器窄带宽和波长调制技术对低频噪声的限制,使装置得到更高的灵敏度。通过测量不同压力和调制幅度下的 $2f$ 信号峰值高度,得到最优的压力和调制幅度分别为 33.33 kPa 和 0.54 V。进一步优化调制信号的相位和频率,得到最佳的调制相位和频率分别为 50° 和 9 kHz。通过长时间测量 $2f$ 信号峰值高度和 $1f$ 信号中间值发现, $2f/1f$ 法可以减小激光器给系统带来的干扰。使用 $2f$ 和 $2f/1f$ 两种方法分别进行校准,结果发现后者的线性度更高,这也间接证明了 $2f/1f$ 方法可以抑制激光功率的波动。在稳定时间内测量 $2f$ 信号,获得系统的最小可探测吸收为 $2.2 \times 10^{-6} \text{ Hz}^{-1/2}$ 。与 OA-ICOS 技术相比,WM-OA-ICOS 技术的灵敏度约提高了 21 倍。下一步的工作主要是提高探测灵敏度,这可以通过更换反射率更高的镜片来实现,而这也是限制本系统探测灵敏度的主要因素。在探测方法上使用快速背景扣除技术,通过适当的实验方法可以有效消除光学噪声,从而能有效抑制 OA-ICOS 技术的腔模噪声,使装置的探测灵敏度提高 1~2 个数量级。

参 考 文 献

- [1] O'Keefe A, Deacon D A G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources[J]. Review of Scientific Instruments, 1988, 59(12): 2544-2551.
- [2] O'Keefe A. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption[J]. Chemical Physics Letters, 1998, 293(5): 331-336.
- [3] Engeln R, Berden G, Peeters R, *et al.* Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy[J]. Review of Scientific Instruments, 1998, 69(11): 3763-3769.
- [4] Paul J B, Lapson L, Anderson J G. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment[J]. Applied Optics, 2001, 40(27): 4904-4910.
- [5] Tan Tu, Liu Kun, Wang Guishi, *et al.* Research on high sensitivity measurement of N₂O 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 N₂O 的研究[J]. 光学学报, 2015, 35(2): 0230005.
- [6] Kasyutich V L, Canosa-Mas C E, Pfrang C, *et al.* Off-axis continuous-wave cavity-enhanced absorption spectroscopy of narrow-band and broadband absorbers using red diode lasers[J]. Applied Physics B, 2002, 75(6): 755-761.
- [7] Zybin A, Kuritsyn Y A, Mironenko V R, *et al.* Cavity enhanced wavelength modulation spectrometry for application in chemical analysis[J]. Applied Physics B, 2004, 78(1): 103-109.
- [8] Bakhirkin Y A, Kosterev A A, Roller C, *et al.* Mid-infrared quantum cascade laser based off-axis integrated cavity output spectroscopy for biogenic nitric oxide detection[J]. Applied Optics, 2004, 43(11): 2257-2266.
- [9] Bakhirkin Y A, Kosterev A A, Curl R F, *et al.* Sub-ppbv nitric oxide concentration measurements using cw thermoelectrically cooled quantum cascade laser-based integrated cavity output spectroscopy[J]. Applied Physics B, 2006, 82(1): 149-154.
- [10] Zhao W, Gao X, Chen W, *et al.* Wavelength modulated off-axis integrated cavity output spectroscopy in the near infrared[J]. Applied Physics B, 2007, 86(2): 353-359.
- [11] Lou X, Dong Y, Wu D, *et al.* Integrated cavity output spectroscopy by using a sub-centimeter short optical cavity combined with a free-running Fabry-Perot diode laser[J]. Applied Physics B, 2015, 121(2): 171-178.
- [12] Pakmanesh N, Cristescu S M, Ghorbanzadeh A, *et al.* Quantum cascade laser-based sensors for the detection of exhaled carbon monoxide[J]. Applied Physics B, 2016, 122: 10.

- [13] Maddaloni P, Gagliardi G, Malara P, *et al.* Off-axis integrated-cavity-output spectroscopy for trace-gas concentration measurements: modeling and performance[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2006, 23(9): 1938-1945.
- [14] Tan Z, Long X, Feng X, *et al.* The study of wavelength modulation off-axis integrated cavity output spectroscopy in the case of Lorentzian absorption profile[J]. *Optics Communications*, 2011, 284(3): 852-856.
- [15] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, *et al.* The HITRAN2012 molecular spectroscopic database[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, 130: 4-50.

CNKI 推出《中国高被引图书年报》

日前,中国知网(CNKI)中国科学文献计量评价研究中心推出了一套《中国高被引图书年报》,该报告基于中国大陆建国以来出版的 422 万余本图书被近 3 年国内期刊、博硕、会议论文的引用频次,分学科、分时段遴选高被引优秀学术图书予以发布。据编制方介绍,他们统计并分析了 2013—2015 年中国学术期刊 813 万余篇、中国博士学位论文 101 万余篇、中国重要会议论文 39 万余篇,累计引文达 1451 万条。根据统计数据,422 万本图书中至少被引 1 次的图书达 72 万本。编制方根据中国图书馆分类法,将 72 万本图书划分为 105 个学科,分 1949—2009 年和 2010—2014 年两个时间段,分别遴选被引频次位列前 10% 的图书,共计选出 70911 本优秀图书收入《中国高被引图书年报》。统计数据显示,这 7 万本高被引优秀图书虽然只占全部图书的 1.68%,却获得 67.4% 的总被引频次,可见这些图书质量上乘,在同类图书中发挥了更加重要的作用。该报告还首次发布各学科“学科 H 指数”排名前 20 的出版单位的评价指标,对客观评价出版社的社会效益,特别是学术出版物的社会效益,具有重要的参考价值。

该报告从图书被引用的角度出发,评价图书的学术影响力,弥补了以销量和借阅等指标无法准确评价学术图书的缺憾,科学、客观地评价了图书、图书作者以及出版单位对各学科发展的贡献。

《中国高被引图书年报》把建国以来出版图书全部纳入评价范围属国内首创,是全面、客观评价图书学术影响力的工具,填补了目前图书学术水平定量评价的空白,在帮助图书馆建设特色馆藏和提高服务水平、帮助出版管理部门了解我国学术出版物现状、帮助科研机构提升科研管理效率、帮助读者购买和阅读图书等方面,均具有较强的参考价值,也为出版社评估出版业绩、决策再版图书、策划学科选题提供有用的信息。

《中国高被引图书年报》由《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司出版。该产品为光盘电子出版物,分为理学、工学、农学、医学、人文科学和社会科学 6 个分卷,随盘赠送图书,欢迎您咨询、订购。咨询电话:010-82710850,82895056-8599,E-mail:aspt@cnki.net。