

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2023.05.009

基于射频噪声源下的离轴积分腔输出光谱技术中腔镜反射率标定研究

田兴^{1,2,3}, 朱乐文^{2,3}, 李龙^{1,2,3}, 华子森^{1,2,3}, 曹亚南¹, 程刚^{1*}

(1 安徽理工大学深部煤矿采动响应与灾害防控国家重点实验室, 安徽 淮南 232001;

2 安徽理工大学人工智能学院, 安徽 淮南 232001;

3 人工智能与大数据研究院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 离轴积分腔输出光谱技术具有实验装置简单、灵敏度高、响应时间快等特点, 常被应用于一些超高灵敏度的气体探测领域。高反射率镜片作为系统的重要组成部分, 其反射率是影响整个光谱系统测量准确性的重要因素之一。结合射频噪声源搭建了一套离轴积分腔输出光谱测量系统, 首先以CH₄气体在6046.96 cm⁻¹处的吸收谱线作为研究目标, 对不同压力下有无噪声源时的腔镜反射率进行了标定研究, 结果表明在有无噪声源两种不同条件下标定的镜片反射率具有一致性, 而且反射率随着压力的增加有降低的趋势, 计算得到的镜片最高反射率约为0.99992。进而对有无噪声源时0.4 μmol/mol浓度下的CH₄测量信号进行了研究, 发现引入噪声源后, 虽然降低了信号的峰值高度, 但信噪比提高了约1.3倍, 最小可检测浓度为0.0045 μmol/mol, 表明该系统可有效用于大气环境以及工业应用过程中的CH₄高灵敏度测量。

关键词: 光谱学; 离轴积分腔输出光谱; 射频噪声源; 腔镜反射率; 信噪比

中图分类号: O433

文献标识码: A

文章编号: 1673-6141(2023)05-494-009

Calibration of cavity mirror reflectivity in off-axis integrated cavity output spectroscopy based on radio frequency noise sources

TIAN Xing^{1,2,3}, ZHU Lewen^{2,3}, LI Long^{1,2,3}, HUA Zisen^{1,2,3}, CAO Yanan¹, CHENG Gang^{1*}

(1 State Key Laboratory of Mining Response and Disaster Prevention and Control in Deep Coal Mines,

Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

2 School of Artificial Intelligence, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

3 Institute of Artificial Intelligence and Big Data, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Off-axis integral cavity output spectroscopy technology has the characteristics of simple experimental setup, high sensitivity and fast response time, and is widely used in various ultra-sensitive gas detection fields. As an important part of the system, the high reflectivity mirrors are one of the important factors affecting the accuracy measurement of the entire spectral system. A set of off-axis integral cavity

基金项目: 国家自然科学基金(62105005), 安徽省教育厅重点项目(KJ2020A0290)

作者简介: 田兴(1990-), 安徽淮北人, 博士, 讲师, 硕士生导师, 主要从事高灵敏度光谱方面的研究。E-mail: txtian@mail.ustc.edu.cn

收稿日期: 2022-07-31; 修改日期: 2022-09-14

*通信作者。E-mail: chgmec@mail.ustc.edu.cn

output spectral measurement system was built with the radio frequency noise source. Firstly, the absorption spectrum line of CH_4 gas at 6046.96 cm^{-1} was taken as the research target, and the reflectivity of the cavity mirror was calibrated under different pressures with and without noise sources. The results show that the reflectivity calibrated under two different conditions, with and without noise sources, is consistent, and the reflectivity tends to decrease with the increase of pressure. The calculated highest reflectivity of the lens is about 0.99992. Furthermore, the CH_4 measurement signal at a concentration of $0.4 \mu\text{mol/mol}$ with and without noise sources was studied. It is found that after introducing noise sources, although the signal peak height is reduced, the signal-to-noise ratio is increased by about 1.3 times, and the minimum detectable concentration is $0.0045 \mu\text{mol/mol}$, which indicates that the developed system can be effectively used for high sensitivity measurement of CH_4 in atmospheric environment and industrial applications.

Key words: spectroscopy; off-axis integral cavity output spectroscopy; radio frequency noise source; reflectance of the cavity mirror; signal-to-noise ratio

0 引言

近年来,随着激光技术的快速发展,以离轴积分腔输出光谱技术(OA-ICOS)为代表的高灵敏光谱探测技术得到了较快的发展和广泛的应用^[1,2]。离轴积分腔输出光谱技术由于具有装置简单、易于操作、抗干扰能力强、灵敏度高等优点越来越受关注,常被用于大气和环境科学、医疗诊断、工业生产过程等领域的研究中^[3-8]。OA-ICOS采用两片镀介质膜的反射镜构成一个稳定的光学谐振腔,镀膜技术的快速发展使得镜片反射率可以达到99.999%甚至更高,在一定程度上提高了系统的检测灵敏度和探测极限,但是过高的反射率带来的微小数值变化会造成系统灵敏度以及探测范围的波动。此外,法布里珀罗腔干涉造成的激光位相变化容易引起过量光强波动杂散耦合腔模噪声,传输功率显著降低,这将导致系统的检测下限和输出光谱信号的信噪比严重降低,因此具有低腔模噪声的连续光滑吸收光谱显得至关重要^[9,10]。射频噪声源的工作原理在于在注入电流中产生统计上不相关的随机波动,然后将其转化为光频噪声。最终的结果是激光相干时间明显缩短,减小了光程干涉的影响,从而提高了检测灵敏度和光谱信噪比。

现有测量标定腔镜反射率的方法主要有以下几种:利用光腔衰荡光谱技术进行标定^[11],通过镜片透射率测量进行标定^[12],采用不同气体瑞利散射的差异性进行标定^[13],通过已知程长的多通池作为参考池进行标定^[14],利用已知浓度的标准气体吸收谱来标定等^[15]。其中,利用已知浓度的标准气体吸收谱来标定镜片的反射率需要对输出光谱信号的积分面积进行拟合处理,积分面积拟合处理和信号的峰值高度以及半高全宽都有着必然联系,然而,射频噪声源在平滑腔模噪声的过程中会对输出光谱信号的峰高、半高全宽和信噪比造成一系列影响。

本文将研究引入射频噪声源后对离轴积分腔输出光谱系统的影响,采用中心波长 $1.653 \mu\text{m}$ 的分布式反馈激光器结合射频噪声源搭建一套离轴积分腔系统,以标准浓度的 CH_4 气体作为目标气体,与已知浓度的 CH_4 气体吸收信号进行拟合,从而标定腔镜反射率,详细分析引入射频噪声源前后积分面积、系统检测灵敏度和光谱信噪比的变化。

1 实验方案与装置

1.1 基本原理

对于反射率为 R 、几何长度为 d 的稳定光学谐振腔,积分腔内气体的吸收系数 $\alpha^{[15,16]}$ 可以表示为

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{d} \left| \ln \left\{ \frac{1}{2R^2} \left[\sqrt{4R^2 + \frac{I_0^2}{I^2(1-R^2)^2}} - \frac{I_0}{I(1-R^2)^2} \right] \right\} \right|, \quad (1)$$

式中 I_0 为初始光强, I 为探测光强, ν 为中心频率。当 $R \rightarrow 1$ 时, $\exp(\alpha d) \rightarrow 0$,上式化简为

$$a(\nu) \approx \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) (1-R). \quad (2)$$

将式(2)两边进行积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} a(\nu) d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) (1-R) d\nu = A(1-R). \quad (3)$$

此外,吸收系数 $a(\nu)$ 与积分腔内吸收气体浓度的关系为

$$a(\nu) = \sigma(\nu)N = S\chi(\nu)N, \quad (4)$$

式中 $\sigma(\nu)$ 为吸收截面($\text{cm}^2/\text{molecule}$), N 为气体分子数密度 [$N = 7.2444 \times 10^{16} P c/T$,其中 P 是压力(kPa), C 是目标气体浓度($\mu\text{mol/mol}$), T 是温度(K)], S 为谱线吸收线强 [$\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$], $\chi(\nu)$ 为归一化线性函数 ($\int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\nu) d\nu = 1$)。吸收谱线采用Voigt线型函数进行拟合,对式(4)两边进行积分可得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} a(\nu) d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} S\chi(\nu)N d\nu = SN. \quad (5)$$

联立式(3)和式(5)可得

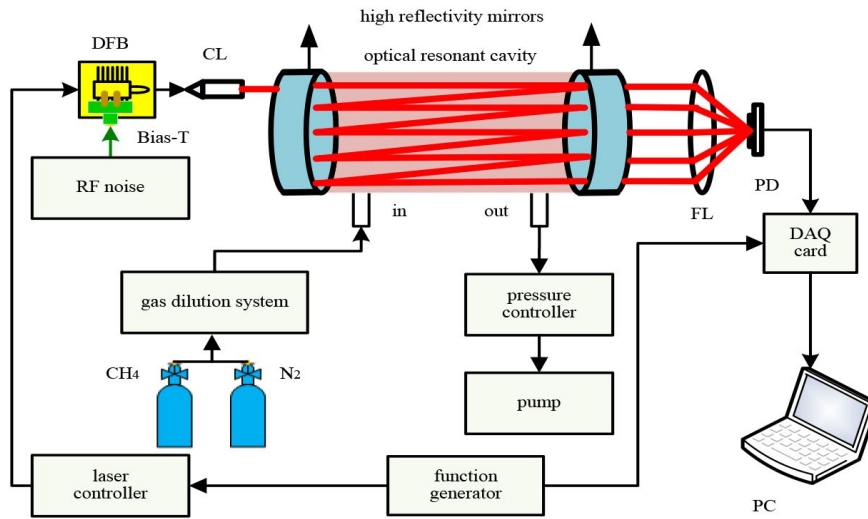
$$SN = A(1-R). \quad (6)$$

拟合已知浓度气体吸收谱线获得积分面积 A ,即可得到镜片反射率 R 。

1.2 实验装置

搭建的离轴积分腔测量系统如图1所示。光源选用中心波长为 $1.653 \mu\text{m}$ 的分布式反馈激光器,采用Model LDC501激光控制器对其温度和电流进行设置,激光器工作的中心温度为 22°C ,中心电流为 86.5 mA 。射频噪声源(NF-1000, -20dBm)产生的输出电流通过Bias-Tee (Thorlabs, LM14S2-BT)耦合到DFB激光器上,增加输出激光器的线宽。调节函数发生器参数来回扫描激光电流,可扫描电流范围为 $36.5 \sim 136.5 \text{ mA}$ (50 mA/V),此时设置的函数发生器的三角波扫描振幅为 2 V ,频率为 40 Hz 。利用准直透镜对入射激光准直,随后激光离轴入射到固定基长为 21 cm 的积分腔内,并在直径为 25.4 cm 、曲率半径为 1 m (Advanced Thin Films, 离子束溅射技术镀膜)的两片高反镜之间进行多次反射,在近红外波段为 $1560 \sim 1680 \mu\text{m}$ 区间内镜片的反射率在 99.999% 以上,高反射率波段覆盖了需要测量的甲烷分子。透过积分腔后腔镜的激光首先经过聚焦后进入探测器,聚焦透镜焦距为 5 cm ,随后信号由采集卡(NI USB-6210)采集并送入LabVIEW

程序进行分析处理。



注: CL: 准直器; FL: 聚焦透镜; PD: 探测器

图 1 离轴积分腔测量系统

Fig. 1 Off-axis integral cavity measurement system

2 实验结果与讨论

2.1 测量谱线选择

根据 HITRAN^[17,18]数据库给出的 6046.4~6047.4 cm⁻¹ 范围内 CH₄ 的谱线信息, 模拟压力为 5.06 kPa、有效路径长度为 1 km、浓度为 1 μmol/mol 的 CH₄ 吸收谱 (图 2), 同时, 激光器调节电流与波束的对应关系在图中也体现出来。由图可知, 激光器的工作范围可以实现 CH₄ 吸收谱线的全覆盖, 能够满足实验的要求。

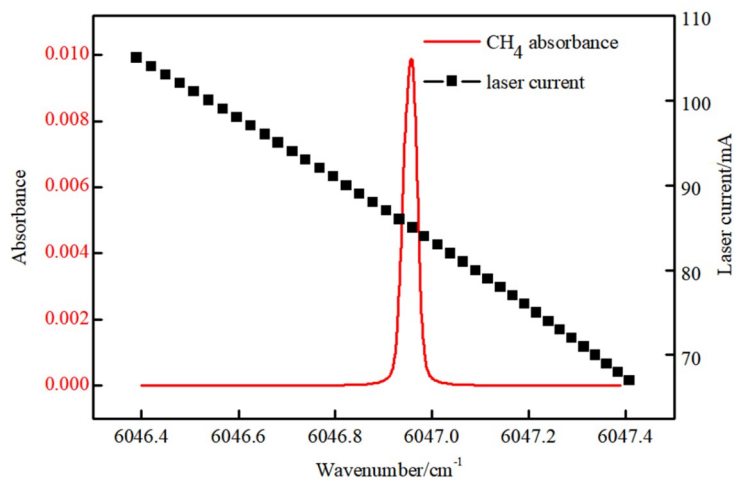


图 2 模拟的 CH₄ 吸收谱和激光器调节电流与波束的对应关系

Fig. 2 The simulated CH₄ absorption spectrum and the relationship between the laser injection current and the wavenumber

2.2 镜片反射率标定

在弱吸收情况下,吸收系数 $a(\nu)$ 可由式(2)得到,且与 $(I_0/I-1)/d$ 和透镜反射率 R 有关。另外吸收系数 $a(\nu)$ 与气体浓度也具有一定的关系,当知道吸收气体分子的浓度以及线强时,即可推算出腔镜的反射率 R 。实验中选择位于 6046.96 cm^{-1} 的 CH_4 分子来标定腔镜反射率,该处谱线吸收线强为 $1.0568 \times 10^{21}[\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^2)]$ 。实验时测量了10组不同压力下有、无噪声源下离轴积分腔中 $\text{CH}_4(1\ \mu\text{mol}/\text{mol})$ 的原始光谱信号,随后对原始光谱信号进行归一化拟合处理,得到不同压力下 CH_4 分子的吸收谱线,结果如图3所示。由图可知,随腔内压力的增加,吸收光谱信号随之变强。

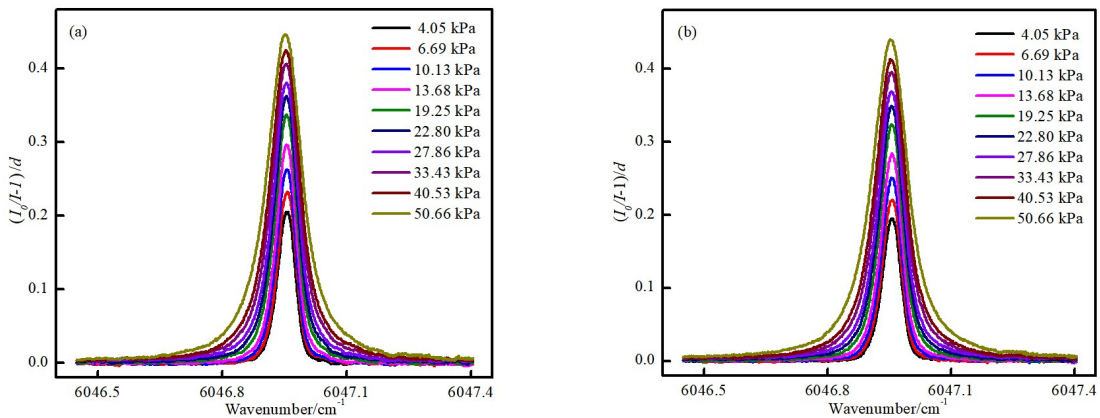


图3 不同压力下 CH_4 的吸收光谱信号变化。(a) 无噪声源;(b) 有噪声源

Fig. 3 Absorption spectral signal changes of CH_4 under different pressures. (a) Without RF; (b) with RF

利用Voigt线型函数^[19]对图3中的 CH_4 吸收信号进行多峰拟合,得到有、无噪声源时不同压力下 CH_4 的积分面积,结果如图4所示。由图可知,积分面积与压力呈良好的线性关系,在没有噪声源的情况下,拟合系数为0.99645,引入噪声源以后,拟合系数为0.99857。

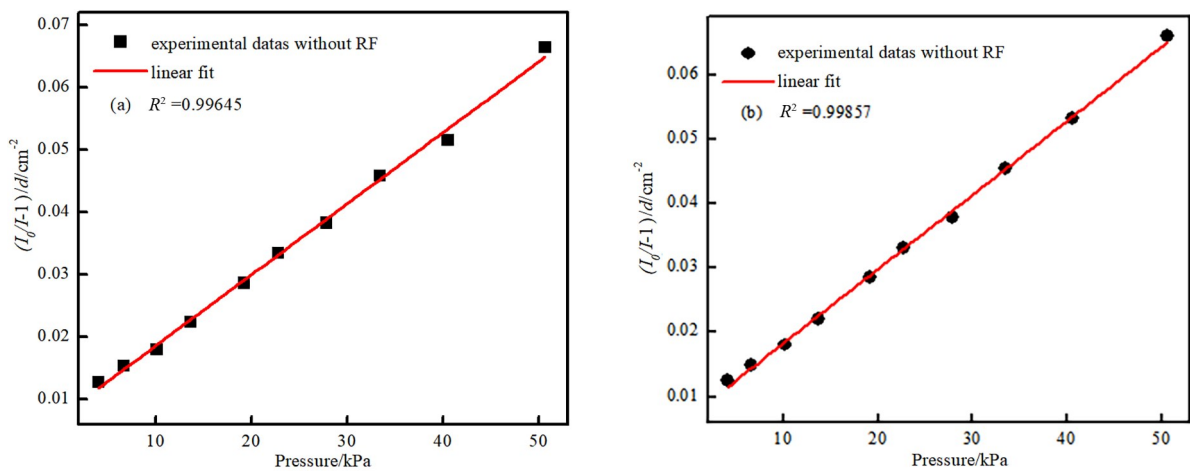


图4 不同压力下 CH_4 的拟合积分面积。(a) 无噪声源;(b) 有噪声源

Fig. 4 The fitted integrated area of CH_4 under different pressures. (a) Without RF; (b) with RF

通过计算获得镜面反射率,结果如表1所示,把反射率平均值代入方差公式求出方差,即不确定度,

有、无噪声源时镜片反射率不确定度分别为 4.01×10^{-5} 和 3.92×10^{-5} , 水平较高。随着积分腔内压力的增加, 镜片反射率有降低的趋势, 因此, 实验在低压下进行。引入噪声源后虽然对信号的峰值和半高全宽进行了改变, 但利用 Voigt 线型拟合得到的积分面积基本未发生变化, 二者标定出来的镜片反射率具有一致性。

表 1 不同压力下镜面反射率的变化

Table 1 Variation of specular reflectivity under different pressures

Pressure/kPa	4.05	6.69	10.13	13.68	19.25	22.80	27.86	33.43	40.53	50.66
R(without RF)	0.99992	0.99989	0.99986	0.99984	0.99983	0.99983	0.99981	0.99981	0.99980	0.99980
R(with RF)	0.99992	0.99988	0.99986	0.99984	0.99983	0.99982	0.99981	0.99981	0.99980	0.99980

2.3 系统性能分析

在压力为 4.05 kPa、温度为 25.3 °C 的实验条件下, 利用配气系统 (EnviroNics Series 4000, 误差范围 $\pm 1\%$) 对标准浓度的 CH_4 气体 ($2 \mu\text{mol/mol}$) 以及高纯 N_2 进行混合配置, 获得 6 组不同浓度的 CH_4 气体 (0.4 、 0.6 、 0.8 、 1.0 、 1.2 、 $1.4 \mu\text{mol/mol}$), 得到有、无射频噪声源情况下 CH_4 的吸收光谱, 如图 5 所示。由图可知, 噪声源可以有效增加激光器的工作线宽, 从而使被测光谱信号的峰值高度降低, 半高全宽增加, 而积分面积基本保持不变, 进一步验证了有、无噪声源情况下镜片反射率标定的有效性和准确性。

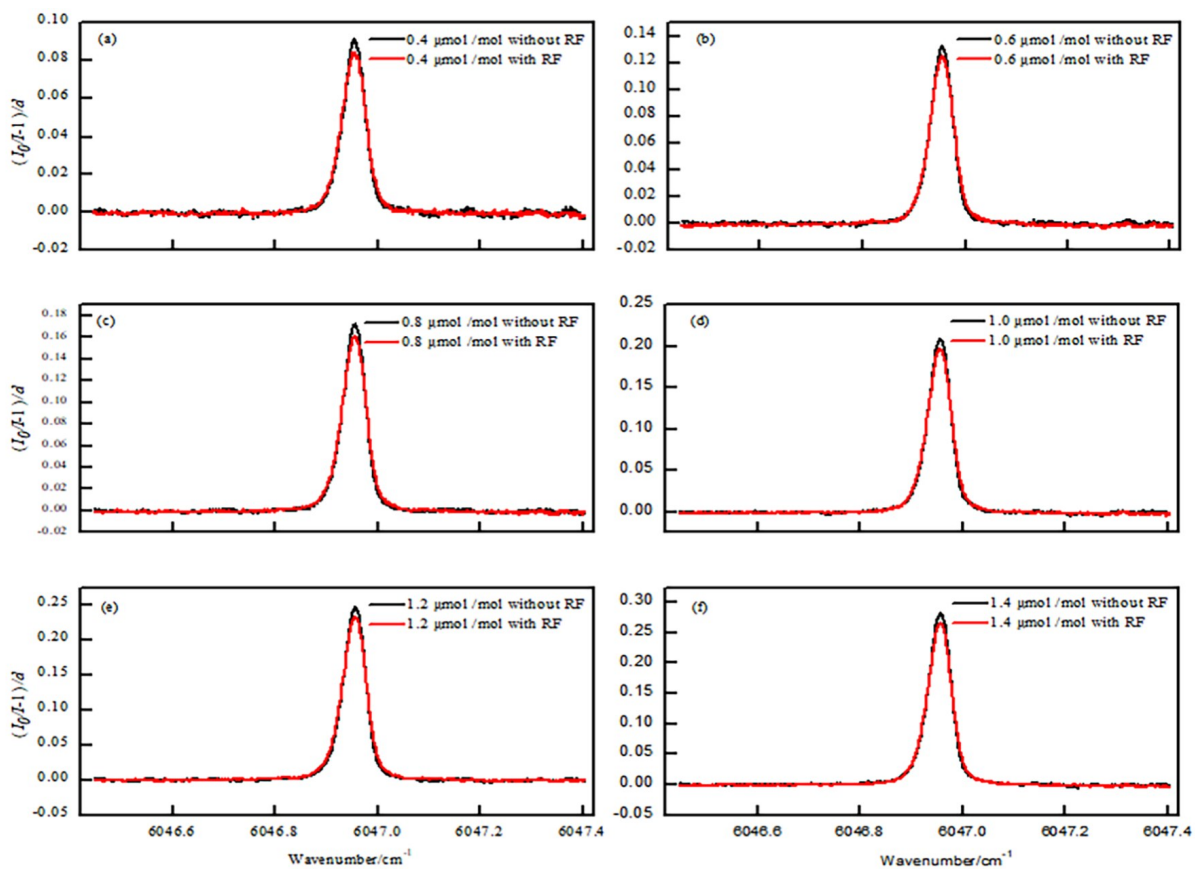


图 5 有、无噪声源情况下不同浓度 CH_4 的吸收信号。(a) $0.4 \mu\text{mol/mol}$; (b) $0.6 \mu\text{mol/mol}$; (c) $0.8 \mu\text{mol/mol}$; (d) $1.0 \mu\text{mol/mol}$; (e) $1.2 \mu\text{mol/mol}$; (f) $1.4 \mu\text{mol/mol}$

Fig. 5 Absorption signal of CH_4 with and without RF noise at different concentrations. (a) $0.4 \mu\text{mol/mol}$; (b) $0.6 \mu\text{mol/mol}$; (c) $0.8 \mu\text{mol/mol}$; (d) $1.0 \mu\text{mol/mol}$; (e) $1.2 \mu\text{mol/mol}$; (f) $1.4 \mu\text{mol/mol}$

同时,对有无射频噪声源的测量信号进行Voigt线型函数拟合,记录浓度为 $0.4 \mu\text{mol/mol}$ 时 CH_4 拟合残差的标准差,如图6所示。信噪比由吸收光谱的峰值除以吸收光谱基线的标准偏差得到。由图可知,在无噪声源的情况下,信噪比为68;引入射频噪声源后,信噪比为88,最小可检测浓度为 $0.0045 \mu\text{mol/mol}$ 。值得注意的是,虽然射频噪声源的引入降低了信号峰值高度,但基线噪声的降低效果远远大于峰值高度的降低效果。因此,加入射频噪声源后,信号的信噪比明显提高。

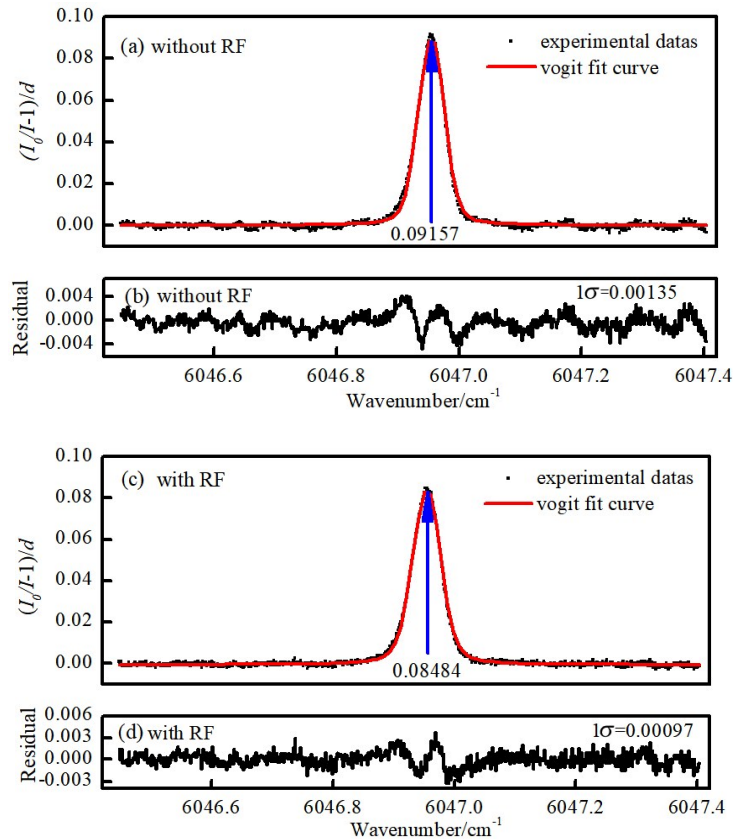


图6 $0.4 \mu\text{mol/mol}$ CH_4 的Voigt拟合。(a)无噪声源拟合信号;(b)无噪声源拟合标准偏差;
(c)有噪声源拟合信号;(d)有噪声源拟合标准偏差

Fig. 6 Voigt fitting of $0.4 \mu\text{mol/mol}$ CH_4 . (a) The fitting signal without RF; (b) the fitting standard deviation without RF;
(c) the fitting signal with RF; (d) the fitting standard deviation with RF

3 结 论

利用已知浓度的标准气体吸收谱来标定镜片的反射率,通过对有无噪声源情况下10组不同压力下的 CH_4 ($1 \mu\text{mol/mol}$)吸收信号进行Voigt线型拟合,得到积分面积来标定镜片反射率。结果表明压力不同也会造成镜片反射率发生变化,反射率随着积分腔内压力的增加呈现降低的趋势,但有无噪声源情况下二者标定出来的镜片反射率具有一致性。同时,对有无射频噪声源时 $0.4 \mu\text{mol/mol}$ CH_4 的测量信号进行Voigt线型函数拟合,并记录拟合残差的标准差。引入射频噪声源后,虽然降低了信号的峰值高度,但信噪比明显提高,提高了约1.3倍,最小可检测浓度为 $0.0045 \mu\text{mol/mol}$,可有效用于甲烷检测中的浓度反演。本研究对标定镜片反射率具有一定的参考价值,对提高系统痕量气体检测的信噪比以及在恶劣环境下的检测灵敏度具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] Wilkerson J, Sayres D S, Smith J B, *et al.* In situ observations of stratospheric HCl using three-mirror integrated cavity output spectroscopy [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2021, 14(5): 3597-3613.
- [2] He Q X, Zheng C T, Zheng K Y, *et al.* Off-axis integrated cavity output spectroscopy for real-time methane measurements with an integrated wavelength-tunable light source [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2021, 115: 103705.
- [3] Zhou J C, Zhao W X, Zhang Y, *et al.* Amplitude-modulated cavity-enhanced absorption spectroscopy with phase-sensitive detection: A new approach applied to the fast and sensitive detection of NO₂ [J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(7): 3368 - 3375.
- [4] Reynard L M, Wong W W, Noreen T. Accuracy and practical considerations for doubly labeled water analysis in nutrition studies using a laser-based isotope instrument (off-axis integrated cavity output spectroscopy) [J]. *The Journal of Nutrition*, 2022, 152(1): 78-85.
- [5] Wang X, Jansen H G, Duin H, *et al.* Measurement of δ¹⁸O and δ²H of water and ethanol in wine by Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy and Isotope Ratio Mass Spectrometry [J]. *European Food Research and Technology*, 2021, 247(8): 1899-1912.
- [6] Pal M, Bhattacharya S, Maity A, *et al.* Exploring triple-isotopic signatures of water in human exhaled breath, gastric fluid, and drinking water using integrated cavity output spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(8): 5717-5723.
- [7] Fourel F, Lécuyer C, Jame P, *et al.* Simultaneous δ²H and δ¹⁸O analyses of water inclusions in halite with off-axis integrated cavity output spectroscopy [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2020, 55(10): e4615.
- [8] Wang D, Xie P H, Hu R Z, *et al.* Progress of measurement of atmospheric NO₃ radicals [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2015, 10(2): 102-116.
王丹, 谢品华, 胡仁志, 等. 大气环境NO₃自由基探测技术研究进展 [J]. 大气与环境光学学报, 2015, 10(2): 102-116.
- [9] Gupta A, Singh P J, Gaikwad D Y, *et al.* Instrumentation and signal processing for the detection of heavy water using off axis-integrated cavity output spectroscopy technique [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2018, 89(2): 023110.
- [10] Dyroff C. Optimum signal-to-noise ratio in off-axis integrated cavity output spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(7): 1110.
- [11] Gong Y, Li B, Han Y. Optical feedback cavity ring-down technique for accurate measurement of ultra-high reflectivity [J]. *Applied Physics B*, 2008, 93(2): 355-360.
- [12] Varma R M, Venables D S, Ruth A A, *et al.* Long optical cavities for open-path monitoring of atmospheric trace gases and aerosol extinction [J]. *Applied Optics*, 2009, 48(4): B159-B171.
- [13] Washenfelder R A, Langford A O, Fuchs H, *et al.* Measurement of glyoxal using an incoherent broadband cavity enhanced absorption spectrometer [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(24): 7779-7793.
- [14] Tian X, Cao Y, Wang J J, *et al.* High sensitivity detection of two-component CH₄/H₂O based on of f-axis cavity enhanced absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(10): 3078-3083.
田兴, 曹渊, 王静静, 等. 基于离轴腔增强吸收光谱双组分CH₄/H₂O高灵敏度探测研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(10): 3078-3083.
- [15] Wu L Y, Gao G Z, Liu X, *et al.* Study on the calibration of reflectivity of the cavity mirrors used in cavity enhanced absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(9): 2945-2949.
吴陆益, 高光珍, 刘新, 等. 腔增强吸收光谱技术中的腔镜反射率标定方法研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(9): 2945-2949.
- [16] Li Z B, Ma H L, Cao Z S, *et al.* High-sensitive off-axis integrated cavity output spectroscopy and its measurement of ambient CO₂ at 2 μm [J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(5): 61-67.
李志彬, 马宏亮, 曹振松, 等. 2 μm波段高灵敏度离轴积分腔装置实际大气CO₂测量 [J]. 物理学报, 2016, 65(5): 61-67.

- [17] Mikhailenko S N, Kassi S, Mondelain D, *et al.* A spectroscopic database for water vapor between 5850 and 8340 cm^{-1} [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer*, 2016, 179: 198-216.
- [18] Nikitin A V, Lyulin O M, Mikhailenko S N, *et al.* GOSAT-2009 methane spectral line list in the 5550-6236 cm^{-1} range [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2010, 111(15): 2211-2224.
- [19] Qi R B, He S K, Li X T, *et al.* Simulation of TDLAS direct absorption based on HITRAN database [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(1): 172-177.
- 齐汝宾, 赫树开, 李新田, 等. 基于 HITRAN 光谱数据库的 TDLAS 直接吸收信号仿真研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(1): 172-177.