

连续波腔衰荡光谱技术中模式筛选的数值方法*

王金舵¹⁾²⁾ 余锦^{1)2)†} 貂泽强¹⁾²⁾³⁾ 何建国¹⁾²⁾³⁾ 代守军¹⁾²⁾
孟晶晶¹⁾ 王晓东¹⁾²⁾ 刘洋¹⁾³⁾

1) (中国科学院光电研究院, 北京 100094)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (中国科学院计算光学成像技术重点实验室, 北京 100094)

(2019年5月30日收到; 2019年9月12日收到修改稿)

连续波腔衰荡光谱 (CW-CRDS) 测量中多模衰荡的产生是严重影响痕量气体测量灵敏度的重要因素. 本文针对衰荡腔内无光阑或光阑滤模不彻底的 CRDS 装置, 通过分析腔误调时的能量耦合规律以及受关断时间影响的衰荡过程, 提出阈值选择和拟合度判定两种非光阑模式筛选方法, 利用数值方法达到抑制多模衰荡及筛选基模衰荡 (优衰荡) 的目的. 首先对 CW-CRDS 实验中平均采样和单次采样模式下出现的多种衰荡类型进行了归纳分析, 发现可以通过单次采样数据预测多次采样的测量结果, 实验结果与预期一致. 解决了 CRDS 实验“平均”和“拟合”的先后顺序问题. 在此基础上, 利用优衰荡出现概率满足二项分布模型的特性, 建立了优衰荡出现频率随触发阈值变化的概率模型, 用于选择合适的触发阈值. 实验表明提升触发阈值可以有效地抑制多模衰荡, 使测量灵敏度提升约一个数量级. 随着触发阈值的提升, 通过优衰荡得到的 Allan 方差将趋于一个定值, 但是衰荡过程获取时间将逐渐延长. 因此, 在 CW-CRDS 检测中触发阈值应设置在保证全部衰荡过程均为优衰荡的最小阈值处. 之后, 采用拟合度判定法对实验数据进行了筛选. 最后给出了两种方法的适用范围, 拟合度判定法虽然简单但局限性较大, 阈值选择法可适用于腔误调程度不严重的情况.

关键词: 腔衰荡光谱技术, 腔误调, 多模衰荡, 测量灵敏度

PACS: 42.55.Ah, 42.62.-b

DOI: 10.7498/aps.68.20190844

1 引言

近年来, 腔衰荡光谱技术 (cavity ring-down spectroscopy, CRDS) 在光物相互作用中等离子体分析^[1,2]、温室气体测量^[3,4]、污染气体检测^[5]、分子光谱分析^[6,7]以及反射率测量^[8,9]等诸多方面得到应用. CRDS 是一种具有高灵敏度的直接吸收光谱技术, 通过测量特定波长激光的衰荡时间来实现弱吸收物质的成分与浓度检测^[10]. CRDS 装置的测量灵敏度与衰荡时间的测量精度直接关联^[11], 衰

荡时间测量精度越高, 装置测量灵敏度也越高. 另一方面, 同样的工作条件下, 激光激发衰荡腔模式不同, 所对应的衰荡时间也存在明显差异, 最终影响测量精度与准确度. 研究表明^[12], 与单模衰荡相比, 多模衰荡激发下的 CRDS 测量灵敏度会大幅降低.

自 CRDS 技术出现以来, 入射激光与衰荡腔之间的模式匹配及衰荡过程的筛选一直被认为是一个重要的研究课题. 在 O'Keefe 等^[13]首次实现的腔衰荡光谱测量中, 采用线宽较宽的脉冲激光器作为光源, 虽然简化了实现激光-衰荡腔频率匹配

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0407400)、中国科学院科研装备研制项目 (批准号: YJKYYQ20170035) 和中国科学院光电研究院创新项目 (批准号: Y70B15A13Y) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jinyu@aoe.ac.cn

的条件,但是由于多个腔纵模的同时存在、脉冲间不同阶数横模的任意激发等因素而大幅降低了衰荡时间的测量精度^[14]. Romanini 等^[15]将光源改为窄线宽的连续激光器,通过压电陶瓷 (PZT) 调节腔长实现了连续波腔衰荡光谱技术 (continuous-wave cavity ring-down spectroscopy, CW-CRDS). 这种结构由于可以最大程度地避免多个腔纵模被同时激发,从而有效提高了 CRDS 的测量灵敏度及信噪比. 与脉冲 CRDS 相同, CW-CRDS 也需要引入适当的横模匹配来抑制高阶横模的激发. 然而在实际应用中,由于加工及装调误差,严格的横模匹配难以实现. Huang 和 Lehmann^[16]对 CW-CRDS 中由于横模匹配引入的噪声进行了分析. 研究表明,基横模与高阶横模同时激发会导致衰荡曲线偏离理想的单指数衰减形式,而更加符合双指数模拍模型. 其通过在衰荡腔内加入孔径光阑有效抑制了高阶横模的产生,使系统性能得到显著提升. 但是实验中仍然记录到了由于装调偏差而产生的 TEM_{01} 和 TEM_{10} 模的衰荡过程,两者衰荡时间与基横模 (TEM_{00}) 不同,从而影响了测量灵敏度. 崔立红等^[17]对横模匹配中的腔失调进行了分析. 腔失调包括腔失调 (misalignment) 和腔失配 (mismatch), 其中腔失调是指入射光的光轴与衰荡腔的光轴存在偏移或倾斜,腔失配是指耦合进衰荡腔的入射光腰斑与衰荡腔基模腰斑之间存在尺寸或位置差异. 该研究指出能量耦合效率主要受腔失配的影响,而对衰荡腔高阶模激发来说,腔失调的影响要大于腔失配. 其提出可以采用法布里-珀罗干涉仪扫描法和多维象限仪探测法对特定激光器及衰荡腔的腔失配及腔失调进行监测,通过 PZT 调节回路对衰荡腔进行装调校正,减少多横模衰荡过程的发生,从而提高 CRDS 装置的测量灵敏度. 但是这种方法的缺点在于需要使用额外的仪器 (元器件) 及复杂的反馈控制电路才能满足较高精度装调的需求.

本文结合能量耦合及光腔响应理论,分析 CW-CRDS 实验中存在的多 (横) 模衰荡现象,提出了通过选择合适的触发阈值 (阈值选择) 和分析衰荡曲线拟合度 (拟合度判定) 实现 CW-CRDS 模式筛选的方法,分析了两种方法在痕量气体检测中的优点和适用范围. 同时,利用二项分布概率模型分析了在衰荡曲线拟合前后进行数据平均的区别,并分别进行了实验验证,回答了长期困扰衰荡测量中“平均后拟合还是拟合后平均”的问题^[18].

2 理 论

在 CW-CRDS 中,入射光耦合进入衰荡腔,当出射光强达到触发阈值时,关断入射光,衰荡腔输出形成一个衰荡过程. 理想情况下,耦合过程中腔内只有基横模 (以下简称为基模) 被激发,探测器接收到出射光强随时间的变化呈现单指数下降趋势,相应地,衰荡时间呈正态分布,计算其均值及标准差可以得到 CRDS 的测量灵敏度^[11]. 但是,实际上由于存在着腔失调与腔失配,衰荡腔内除了基模外还会有高阶横模 (以下简称为高阶模) 成分被激发. 由于空间分布不同导致腔内损耗不同^[16,19],高阶模的衰荡时间会远低于基模的衰荡时间,从而影响整体衰荡时间的测量精度. 实验中可以利用基模与高阶模的空间分布不同这一特点,通过在衰荡腔内加入孔径光阑,来抑制高阶模的产生. 但是,腔内孔径光阑的引入同时也会造成部分基模衰荡能量的损失,进而导致信噪比的降低. 因此,有必要能够找到某些非光阑方法来抑制甚至消除高阶模对衰荡时间测量精度带来的影响.

这里引入失调参量 ξ 和失配参量 o , 假设入射光的腰斑位置在 z 轴坐标 0 点,且在两个方向初始相位均为 0, 则有^[20]

$$\begin{aligned}\xi &= (\varepsilon - q_L \gamma) / w_C, \\ o &= [(q_C - q_L) / (q_C + q_L)]^{1/2},\end{aligned}\quad (1)$$

式中以下标 L 表示入射激光的参量,下标 C 表示衰荡腔的参量; ε 为入射光光轴与衰荡腔光轴的偏移量; γ 为入射光光轴与衰荡腔光轴的倾角; w 为光斑半径; q 为高斯光束 q 参数.

为简化分析,在分析腔失配时,假设腰斑位置良好匹配,仅光斑尺寸存在差异,则 (1) 式可以改写为

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{\varepsilon}{w_C} - i \frac{w_L \gamma}{w_C \theta}, \\ o &= \left[\left[\left(\frac{w_C}{w_L} \right)^2 - 1 \right] / \left[\left(\frac{w_C}{w_L} \right)^2 + 1 \right] \right]^{1/2},\end{aligned}\quad (2)$$

其中 θ 为入射光的半发散角.

在实际装调中,最常见的腔失调是经横模匹配后,入射激光腰斑与衰荡腔基模腰斑之间存在的尺寸差异. 通过引入装调指示光,可以使入射光光轴与衰荡腔光轴基本交叠,使得轴线偏移量 ε 近似

为 0. 假设腔失调的倾角为入射光半发散角的 1/10, 入射光束腰斑半径 w_L 与衰荡腔基横模腰斑半径 w_C 之差为 Δw , 这里用 Δw 与 w_C 的比值来表征腔失调程度. 在仅存在腔失配的情况下, 耦合进高阶模的光功率 P_{mn} 占激光耦合进入衰荡腔的总功率 P_0 的比例^[20] 表示为

$$\frac{P_{mn}}{P_0} = 1 - (1 - o^4)^{1/4}. \quad (3)$$

同时存在腔失调和腔失配的情况下, 耦合进高阶模的光功率 P_{mn} 占激光耦合进衰荡腔的总功率 P_0 的比例^[20] 表示为

$$\frac{P_{mn}}{P_0} = 1 - (1 - o^4)^{1/4} \times \exp \left\{ -\frac{1 + o^2}{1 - o^2} \left[\left(\frac{\varepsilon}{w_C} \right)^2 - \frac{(1 + o^2)\xi}{2} \right] \right\}. \quad (4)$$

将 (2) 式代入 (3) 和 (4) 式, 可以分别得到两种情况下高阶模耦合功率占比随腔失调度 ($\Delta w/w_C$) 的变化, 如图 1 所示.

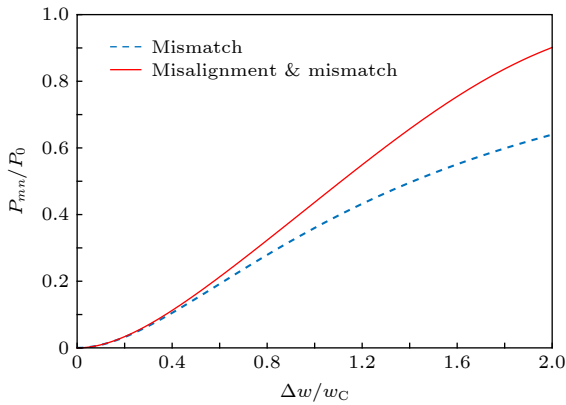


图 1 腔失调时高阶模功率耦合占比情况

Fig. 1. Proportion of higher-order cavity mode excitation in a misadjusted CRDS system.

从图 1 可以看到, 当衰荡腔出现失调时, 因部分激光能量的耦合使高阶模受到激发, 引发高阶模衰荡过程. 在腔失调程度较轻时, 耦合进入高阶模的能量较少, 其输出光强较弱, 出现高阶模衰荡的概率较低. 随着模式失配的进一步恶化, 耦合到高阶模的能量迅速增加. 在衰荡曲线采集过程中, 这将导致两方面的后果: 一是从衰荡腔输出的高阶模光束光强增加; 二是同一触发阈值下, 采集到的衰荡过程属于高阶模衰荡的概率增加. 由此可知, 在腔失调程度较轻时, 耦合进衰荡腔的激光能量大部

分注入腔基模中, 高阶模具有较少的能量, 此时探测器接收到的基模光强会明显高于高阶模光强. 在这种情况下, 在获取衰荡过程中可以通过选择合适的触发阈值, 对不同模式的衰荡过程进行筛选, 只保留基模衰荡过程.

理想情况下, 激光关断是在瞬时完成, 衰荡曲线应呈单指数下降. 但实际测量中, 受有限的关断时间影响, 衰荡曲线会偏离单指数趋势, 偏离程度与光源关断时间及理想衰荡时间相关. 假设在 t_p 时刻, 光源开启充光; 在 t_d 时刻, 出射光强到达触发阈值, 光源关断, 则入射光场振幅 E_i 的时域变化可以写为^[21]

$$E_i(t) = E\eta u(t_p - t) + Eu(t - t_p)u(t_d - t) \times \left[1 - (1 - \eta) \exp\left(-\frac{t - t_p}{2t_s}\right) \right] + Eu(t - t_d) \left[\eta - (1 - \eta) \exp\left(-\frac{t - t_d}{2t_s}\right) \right], \quad (5)$$

其中 E 为光源光场振幅, η 为关断效率, t_s 为关断时间, $u(t)$ 为阶跃函数. 关断后, 出射光场振幅 E_o 的时域表达式为^[22]

$$E_o(t) = E_i(0) \exp\left(-\frac{t}{2\tau}\right) \times \left[\frac{t_s}{t_s - \tau} \exp\left(\frac{t}{2\tau} - \frac{t}{2t_s}\right) + \frac{\tau}{\tau - t_s} \right], \quad (6)$$

其中 τ 为衰荡时间. 不失一般性, 假设入射光场电场强度幅值为 $\sqrt{10}$ mV, 在零时刻发生关断, 关断时间为 200 ns, 如图 2 中插图所示. 基模衰荡时间设为 31.5 μ s, 由于损耗较大, 高阶模的衰荡时间较短, 设为 19 μ s. 探测过程中的高斯噪声功率为入射光光强的 0.025 倍, 则探测器可能接收到的出射光强信号 I_o 随时间的变化如图 2 所示, 其中基模衰荡记为优衰荡 (good decay), 高阶模衰荡记为劣衰荡 (bad decay). 衰荡曲线的单指数性用调整拟合度来表示, 相较于传统拟合度, 调整拟合度剔除了变量个数对拟合度的影响, 其确定系数的表达式为

$$\text{Adj.}R^2 = 1 - \frac{SS_{\text{res}}/df_r}{SS_{\text{tot}}/df_t}, \quad (7)$$

其中 SS_{res} 为样本残差平方和, 自由度为 df_r ; SS_{tot} 为样本离差的平方和, 自由度为 df_t . 从图 2 可以看到, 基模衰荡曲线的调整拟合度要高于高阶模衰荡

曲线的调整拟合度. 因此可以认为, 在测得衰荡曲线后, 通过比较调整拟合度, 能够对不同模式的衰荡过程进行甄别, 从而筛选出基模衰荡过程.

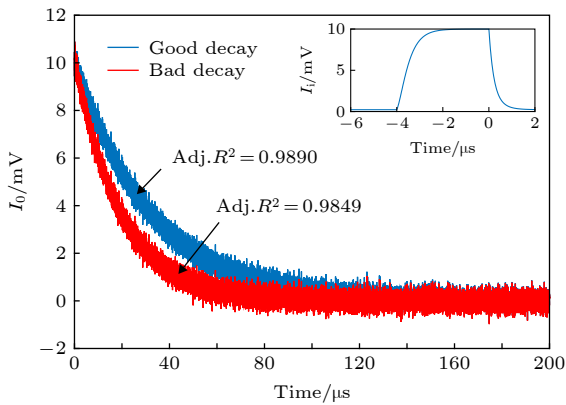


图 2 受有限的关断时间影响的衰荡曲线仿真

Fig. 2. Simulation of ring-down curves affected by the finite shutdown time.

3 实验

用于研究 CW-CRDS 非光阑模式筛选的实验装置为实验室搭建的 CW-CRDS 装置, 未安装腔内光阑, 如图 3 所示. 光源采用光纤耦合输出的分布反馈式二极管激光器 (DFB-LD, NEL), 中心波长为 1654 nm. 激光器控制器 (LDC-3724C, Lightwave) 可以通过控制电流或温度, 对 DFB-LD 输出波长进行调节, 电流设定为 130 mA, 温度设定为 20 °C. 为保证入射激光耦合进衰荡腔, 需要实现稳定的频率匹配, 通过信号发生器 (33600A, Agilent) 在激光器控制器上加载一个三角波电流调制信号, 调制

频率为 10 Hz, 幅值为 26 mV. 该幅值对激光频率的调制略大于一个自由光谱范围. 激光光束经准直器、模式匹配透镜组, 耦合进入衰荡腔. 入射光路中加入光隔离器 (Thorlabs) 来抑制光反馈. 衰荡腔的腔镜采用两片相同参数的平凹高反镜, 曲率半径为 500 mm, 在 1600—1700 nm 范围内, 标称反射率优于 0.9999, 腔镜间隔为 340 mm. 出射光经聚焦透镜后, 是由光电探测器 (PDA10CS-ES, Thorlabs) 接收、示波器 (MSO 4104C, Tektronix) 进行采集记录. 当出射光强达到触发阈值时, 通过示波器向激光控制器发出触发信号, 实现关断. 利用示波器对衰荡曲线进行记录, 用于后续数据处理. 实验气体为标准氮气 (N₂), 通过质量流量控制器, 以 0.5 L/min 的速度输入衰荡腔. 为减小水汽及空气颗粒对实验结果的影响, 在衰荡腔输入输出气路上, 均装有干燥剂和颗粒过滤器.

4 实验结果与分析

4.1 衰荡过程类型分析

利用数字存储示波器对衰荡过程进行记录, 采样模式为平均采样模式, 平均次数为 4 次, 总共采集 10000 条衰荡曲线, 实验结果如图 4 所示. 在 10000 组实验数据中, 根据阶梯分布的衰荡时间可以划分为三种类型的衰荡过程, 其典型的衰荡曲线如图 4(a) 所示. 三类衰荡过程所占比例不同, 其中绝大部分是衰荡时间均值约为 32 μs 的衰荡过程, 比例为 92.84%, 为基模衰荡 (优衰荡). 另外两类衰荡过程的衰荡时间较短, 推测其为高阶模衰荡, 称

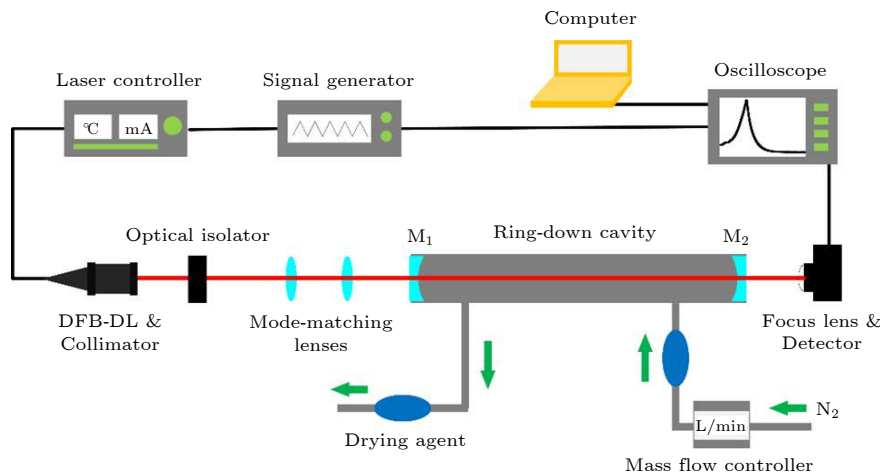


图 3 CW-CRDS 实验装置图

Fig. 3. Schematic of CW-CRDS experimental instrument.

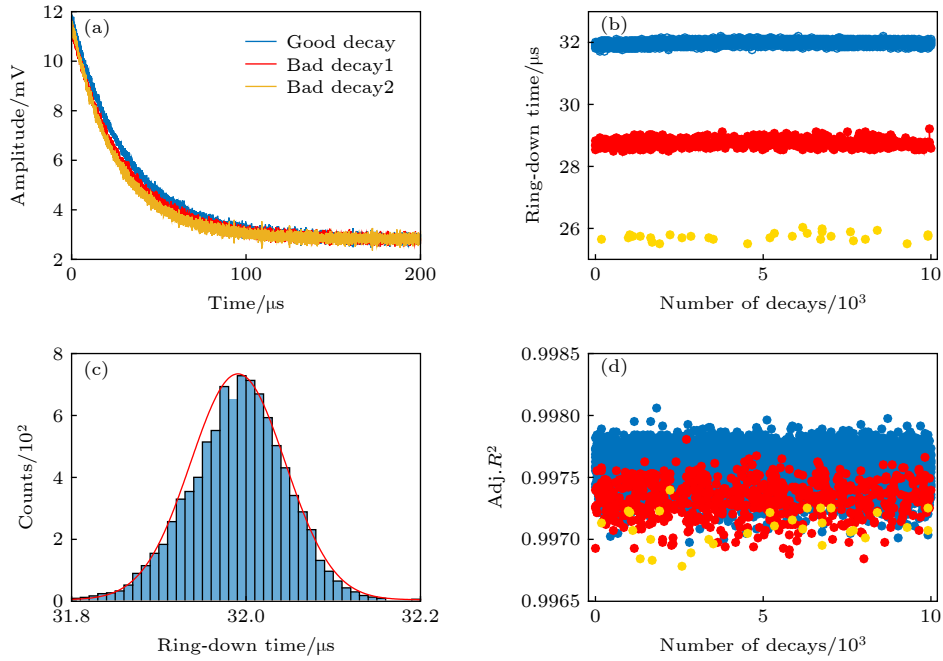


图 4 四次平均模式下的 (a) 衰荡曲线、(b), (c) 衰荡时间及 (d) 拟合度分布

Fig. 4. (a) Typical decays, (b), (c) distributions of ring-down time, and (d) decay curve fitness in four times averaged mode sampling.

之为劣衰荡 1 和劣衰荡 2, 均值分别为 $28.6 \mu\text{s}$ 和 $25.8 \mu\text{s}$; 两者所占比例较低, 分别为 6.86% 和 0.3%, 如图 4(b) 所示. 通过衰荡时间分布, 筛选出优衰荡过程, 其衰荡时间呈正态分布, 如图 4(c) 所示. 如果衰荡过程只存在优衰荡, 可以得到较小的衰荡时间标准差, 对应的测量灵敏度较高. 但是, 由于存在衰荡时间相差较大的两类劣衰荡, 导致标准差急剧增大, 测量灵敏度大幅下降. 对衰荡曲线的拟合度进行计算, 发现三种类型衰荡过程的衰荡曲线拟合度存在严重交叠, 如图 4(d) 所示. 在这种情况下, 很难提出有效判据来实现模式筛选. 另外, 假设这三类衰荡过程分别对应衰荡腔内同时存在的基模衰荡、以及其他两种不同阶数的高阶模衰荡, 那么受腔损耗影响, 这三种类型的衰荡时间之间的差值应该逐渐增大 [19], 这与三类衰荡时间均值分布大致成等差数列的实验结果相矛盾, 即原假设不成立.

为证实实验中出现了多模衰荡, 利用扫描频谱法测量了衰荡腔出射激光模式的频率分布, 如图 5 所示, 其中 A, B, C 为相邻的三个强激发腔模, a, b 是两个弱激发腔模, 介于 A, B, C 腔模之间. 测得 A 与 B, B 与 C 的模式频率间隔分别为 445.9 MHz 和 439.2 MHz , A 与 a, B 与 b 的模式频率间隔分别为 174.9 MHz 和 171.4 MHz . 与利用间距 L 的

两面曲率半径为 R_c 的腔镜构建的对称圆形孔径稳定球面腔谐振频率公式为

$$\nu_{mn} = \frac{c}{2\pi L} \left[(m + 2n + 1) \arccos \left(1 - \frac{L}{R_c} \right) \right], \quad (8)$$

其中 c 为光速; m, n 为横模阶次. 计算得到的基横模频率 $\nu_{00} = 441.2 \text{ MHz}$ 和高阶模 $\nu_{10} = 174.9 \text{ MHz}$ 基本一致. 由此推测, 衰荡腔内主要有两种模式被激发, 即 TEM_{00} 模和 TEM_{10} 模.

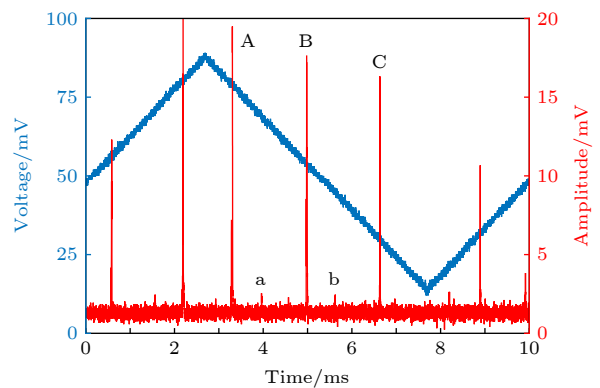


图 5 衰荡腔内存在多模激发

Fig. 5. Multimode excitation in ring-down cavity.

采用上述 CW-CRDS 装置再次进行实验, 将示波器的采样模式变为无平均过程的单次采样模式, 采集 10000 条衰荡曲线. 在 10000 组实验数据中, 只存在两类衰荡过程, 衰荡时间均值为 $31.5 \mu\text{s}$

的优衰荡和均值为 19.1 μs 的劣衰荡, 前者占总数的 98.97%, 其典型的衰荡曲线如图 6 所示. 计算两条衰荡曲线的调整拟合优度, 与理论仿真 (图 2) 的结果相近.

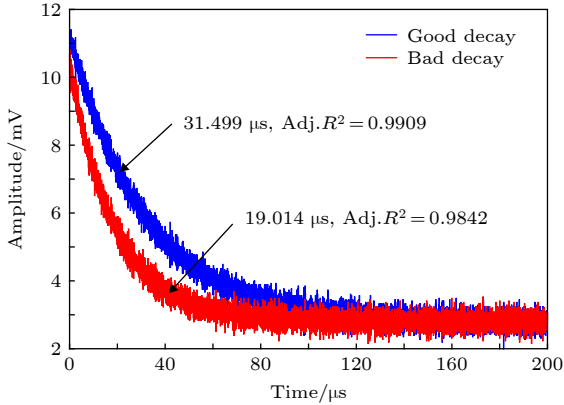


图 6 单次采样的典型衰荡曲线

Fig. 6. Typical decays in single sampling.

分析上述两种不同采样模式下的实验结果, 认为受腔误调影响, 实验所用的 CW-CRDS 装置中有且仅有两种类型的衰荡过程, 这里分别被称为“优衰荡”和“劣衰荡”, 这两个事件为互斥事件、且其事件出现概率之和为 1. 由 10000 组单次采样实验结果表明, 前者出现频率 (约为 0.99) 远高于后者 (约为 0.01), 这表明耦合进衰荡腔能量绝大部分在基模上, 即 CW-CRDS 装置的腔误调程度较轻, 可通过选择合适的触发阈值来实现模式筛选.

在四次平均模式下, 这两种类型的衰荡过程可以有五种组合方式: 四个优衰荡、三个优衰荡一个劣衰荡、两个优衰荡两个劣衰荡、一个优衰荡三个劣衰荡、以及四个劣衰荡. 由单次采样下优劣衰荡出现频率推得上述五种组合出现概率分别为 0.9606, 0.0388, 5.9×10^{-4} , 4.0×10^{-6} 和 1.0×10^{-8} . 为方便表述, 这里定义平均模式采样中的“优衰荡”是全部由单次采样中的优衰荡组成, 其他组合方式均为“劣衰荡”, 并根据所含单次采样中的劣衰荡数目进行排序. 按上述概率对 10000 组四次平均模式下采集到的衰荡过程进行估计, 则优衰荡、劣衰荡 1、劣衰荡 2、劣衰荡 3 和劣衰荡 4 的频数约为 9606, 388, 6, 0 和 0. 由此可推测在四次平均模式下采集 10000 组衰荡过程, 看到的衰荡过程类型可能为三类, 优衰荡、劣衰荡 1 和劣衰荡 2. 该推测结果与 10000 组四次平均模式下的实验结果 (观测到三种类型衰荡个数分别为 9284, 686 和 30) 接

近. 据此推测, CW-CRDS 实验中, 以单次采样模式进行衰荡过程采集, 在一次采集中结果为优衰荡属于单次伯努利实验; N 次衰荡过程采集是相互独立事件, 优衰荡出现次数满足二项分布. 在平均模式下进行衰荡过程采集, 假设平均次数为 N ($N \geq 2$), 则可能存在的劣衰荡的种类为 N , 在已知优衰荡出现概率的基础上, 利用二项式展开可以得到各类型衰荡过程出现的概率. 已知两类基本衰荡过程的衰荡时间, 可以推测出不同采样模式下不同类型衰荡时间的数学期望. 在同一采样模式下, 多个类型衰荡时间期望值之间呈等差数列, 这就解释了四次平均模式采样实验中三类衰荡时间大致呈等差数列的现象. 另外, 只要在单次采样模式下抑制或消除了劣衰荡, 使其出现概率趋近于 0, 则之后不论采用哪种模式进行采样, 都能获得较好的测量灵敏度. 所以, 对于衰荡过程均为优衰荡的情况, “平均后拟合”还是“拟合后平均”除因处理速度带来的差异外, 无明显测量精度差别. 但当存在劣衰荡时, “平均后拟合”将造成劣衰荡与优衰荡混叠, 增大模式筛选难度, 且平均次数越多, 筛选难度越大, 提取的衰荡时间精度越差. 这种情况下, 应该先以单次采样模式对衰荡过程进行采集, 对衰荡曲线进行拟合, 提取衰荡时间, 经筛选后再平均计算.

4.2 阈值选择模式筛选法

通过理论分析可知, 提高触发阈值可以对不同模式的衰荡过程进行筛选. 本文通过建立优衰荡出现频率随触发阈值变化的概率模型, 对合适触发阈值的选择进行分析. 根据单次采样与平均采样间关系的论述可以知道, 利用不同阈值单次采样模式获得的优衰荡出现频率可以建立 N 次 ($N \geq 2$) 平均模式优衰荡出现频率随触发阈值变化概率模型, 不失一般性, 本文以 $N = 4$ 为例.

通过上文分析, 在单次采样模式下优衰荡的出现次数 f_g 满足二项分布, 即 $f_g \sim B(n, p)$. 实验中, 为建立可靠的概率模型, 通过有限次测量过程中优衰荡的出现频率去推断总体概率 p , 需要对实验所需的衰荡事件个数, 即抽样容量 n 进行推断. 二项分布概率数学模型表示为

$$P \left\{ \left| \frac{f_g}{n} - p \right| \leq \delta \right\} \geq 1 - \alpha, \quad (9)$$

其中 δ 为上述推断的精度, $1 - \alpha$ 为置信度.

当 n 较大时, 利用棣莫弗-拉普拉斯中心极限定理, 将二项分布用其极限分布正态分布表示:

$$P\left\{\left|\frac{f_{\text{g}}}{n} - p\right| \leq \delta\right\} \approx 2\Phi\left(\sqrt{\frac{n}{p(1-p)}}\delta\right) - 1. \quad (10)$$

由 (8) 和 (9) 式可以得到

$$\Phi\left(\sqrt{\frac{n}{p(1-p)}}\delta\right) \geq 1 - \frac{\alpha}{2}. \quad (11)$$

通过正态分布概率值表, 可以得到概率临界值 x_0 . 则有

$$n \geq \frac{x_0^2}{\delta^2} p(1-p). \quad (12)$$

当 $p = 0.5$ 时, (11) 式等号右边有最大值, 则满足推断所需精度和置信度的抽样容量为该最大值取整后加一.

假设 CW-CRDS 装置以驱动电流三角波调制方式实现波长调节, 最终获得 1 Hz 甲烷浓度测量速率. 假定三角波频率 10 Hz, 相应入射激光光谱扫描范围略大于一个自由光谱范围^[23], 理论上 1 s 内最多可有效触发 40 个衰荡事件. 概率模型所需精度 $\delta = 1/(2 \times 40)$, 约为 0.013. 取 $\alpha = 0.1$, 则概率临界值为 1.65, 计算得到所需抽样容量为 4028. 为便于分析表述, 本文选取的抽样容量为 4000, 也即需要获取 4000 个衰荡事件才能分析优衰荡出现频率.

分别选取 10.7, 14.7, 18.7 和 22.7 mV 作为触发阈值, 以单次采样模式, 分别采集 4000 条衰荡曲线, 得到优衰荡出现频率分别为 0.9903, 0.9953, 0.9990 和 1. 利用二项分布分别计算得出在四次平均采样模式下, 上述触发阈值出现优衰荡出现频率如图 7 所示.

以指数函数进行拟合, 则优衰荡出现频率拟合曲线为

$$y = 1.01 - 0.225 \exp(-0.144x). \quad (13)$$

该方程给出了在实验条件下, 由单次采样数据得到的四次平均采样模式下优衰荡出现频率随触发阈值变化的概率模型. 为证明模型的正确性, 在四次平均采样模式下, 分别以 10.7, 12.7, 16.7 和 20.7 mV 为触发阈值进行实验, 在每个触发阈值下分别进行 4 组实验, 每组采集 1000 条衰荡曲线, 得到优衰荡出现频率. 从图 7 可以看到, 实验测得结果与概率模型预测结果基本相符.

从图 7 还可以看出, 随着触发阈值提高, 优衰

荡出现的概率趋近于 1, 且出现频率的波动区间逐渐收敛. 利用该概率模型, 可以大致得到不同触发阈值下, 优衰荡出现的概率, 为阈值选择模式筛选提供参考.

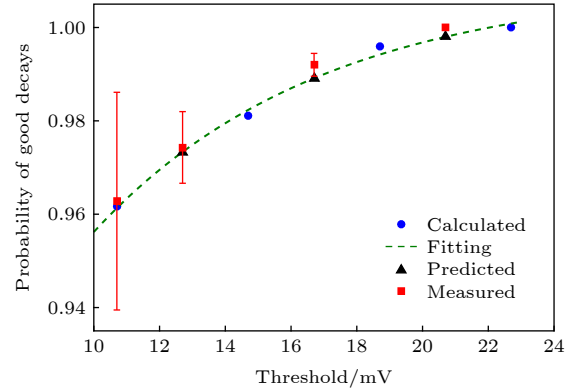


图 7 优衰荡出现频率随触发阈值的变化

Fig. 7. Variance of the frequency of good decays with trigger thresholds.

通过衰荡时间长短, 对单次采样模式下四种不同触发阈值 (10.7, 14.7, 18.7 和 22.7 mV) 得到的衰荡过程进行筛选, 则筛选前后各自 Allan 方差曲线如图 8 所示. 由图 8 可以看到, 筛选后的 Allan 方差比原始数据大约小一个数量级. 高触发阈值 (22.7 mV) 下衰荡过程直接得到的 Allan 方差与其他触发阈值下经筛选后的数值相近.

对单次/四次平均采样模式下, 不同触发阈值 (10.7, 12.7, 14.7, 16.7, 18.7, 20.7, 22.7 mV) 实验中由 40 个衰荡过程计算得到的 Allan 方差值进行对比, 结果如图 9 所示. 在单次采样模式下, 示波器采集的一条衰荡曲线代表一个衰荡过程, Allan 方差图中横坐标衰荡曲线个数为 40; 在四次平均模式下, 示波器采集的一条衰荡曲线是由四个衰荡过程平均后得到的, 为保证衰荡过程个数为 40, Allan 方差图中横坐标衰荡曲线个数为 10. 从图 9 可知, 随着触发阈值的提高, 40 个衰荡过程的 Allan 方差值线性减小. 当进行数据筛选后, Allan 方差值随着触发阈值逐渐趋近于一个定值, 对于本实验采用的 CW-CRDS 装置, 该值为 $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$.

实验中发现, 衰荡过程获取速率与触发阈值密切相关, 触发阈值越高, 获取速率越慢. 在不同触发阈值下, 取重复测量 10 次、每次采样 128 个衰荡过程所需时间的平均值作为采样耗时, 可以计算

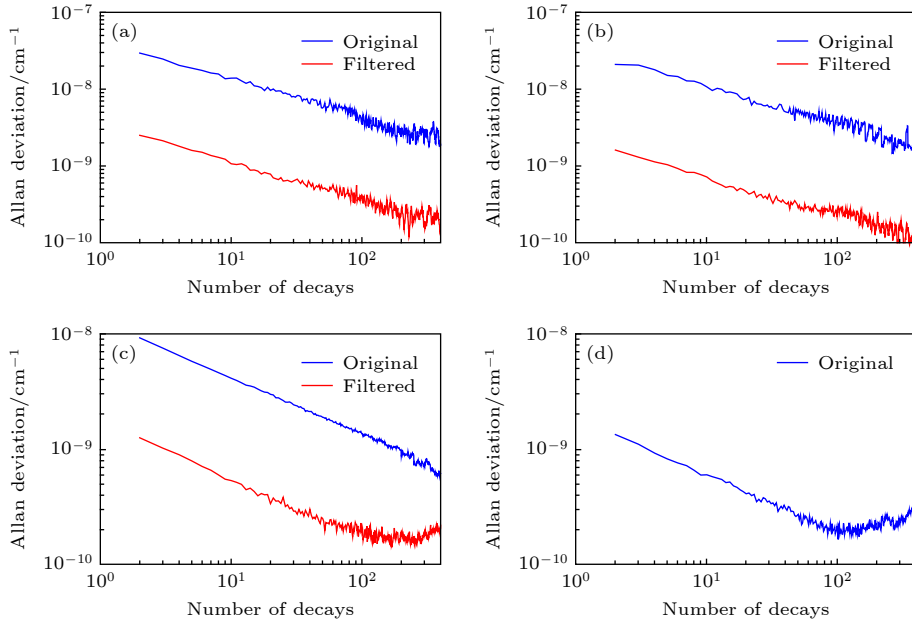


图 8 不同阈值单次采样下的 Allan 方差图 (a) 10.7 mV; (b) 14.7 mV; (c) 18.7 mV; (d) 22.7 mV

Fig. 8. Allan deviations in single sampling with different trigger thresholds: (a) 10.7 mV; (b) 14.7 mV; (c) 18.7 mV; (d) 22.7 mV.

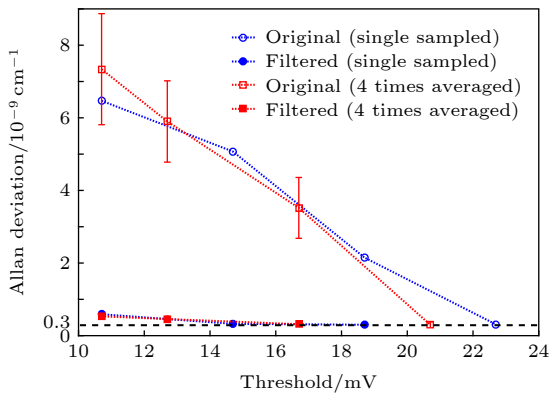


图 9 不同阈值下 40 个衰荡过程的 Allan 方差

Fig. 9. Allan deviations of 40 decays with different trigger thresholds.

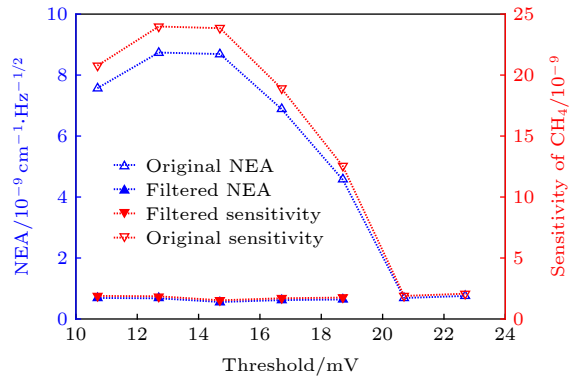


图 10 不同阈值的噪声等效吸收系数及测量灵敏度

Fig. 10. Noise equivalent absorption coefficients and sensitivities under different trigger thresholds.

得到该触发阈值下噪声等效吸收系数 (noise equivalent absorption coefficient, NEA) 以及 1 Hz 测量速率下甲烷测量灵敏度, 如图 10 所示. 从图 10 可以看到, 随着触发阈值的提升, CW-CRDS 装置的测量灵敏度迅速提升, 其中触发阈值为 20.7 mV 和 22.7 mV 时, 测量灵敏度大幅提升. 由于触发阈值为 20.7 mV 时获取有效衰荡记录的过程更快, 则 1 Hz 测量速率下相较于阈值 22.7 mV 时的测量灵敏度更高. 所以, 对于实验用 CW-CRDS 装置, 通过阈值选择法进行模式筛选时, 可以将触发阈值设定为 20.7 mV. 通过基于衰荡时间的数据筛选实现劣衰荡剔除后, 可以看到不同触发阈值下,

该装置对于甲烷的测量灵敏度大致相同, 当触发阈值为 14.7 mV 时, 相同检测速率下测量灵敏度数值最小.

4.3 拟合度判定模式筛选法

除阈值选择外, 也可以通过拟合度判定实现模式筛选. 相较于平均模式, 单次采样模式下两类衰荡过程调整拟合度分布的交叠较少, 以触发阈值为 10.7 mV 的单次采样为例, 其衰荡时间及衰荡曲线调整拟合优度如图 11 所示. 尽管交叠较少, 但两类衰荡过程拟合度之间交叠现象仍然存在. 如果以衰荡曲线的调整拟合度为判据进行模式筛选, 为保证劣衰荡全部被剔除, 需要以劣衰荡曲线拟合

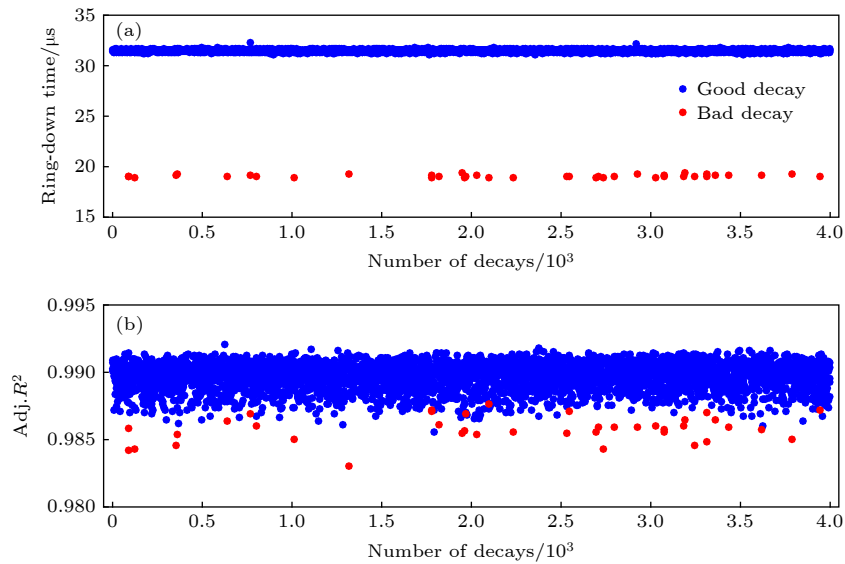


图 11 单次采样模式下的衰荡时间 (a) 及曲线调整拟合度 (b) 分布

Fig. 11. Distributions of ring-down times (a) and curve fitness (b) in single sampling.

度的最大值为标准进行选择, 这将导致在总共 4000 个衰荡过程中, 除 39 个劣衰荡外, 还有 140 个优衰荡被误剔除. 这将影响 CW-CRDS 装置对优衰荡的获取效率, 降低装置测量灵敏度.

4.4 模式筛选数值方法的适用范围

利用上述数值方法对 CW-CRDS 中模式筛选, 虽然无需引入影响能量传递的光阑结构, 但是也存在相应的适用范围. 理论分析可知, 由于实际测量中存在关断时间、电路响应延迟等因素影响, 衰荡曲线不再是理想的单指数函数. 衰荡时间越短, 对衰荡曲线的单指数函数拟合优度的影响越大. 所以从本质上看, 利用拟合度判别和在低触发阈值下的数据筛选, 都是利用劣衰荡的衰荡时间远小于优衰荡这一特性. 但事实上, 实际应用中衰荡时间可能会因为腔内吸收损耗的大幅增加而急剧缩短. 以本文搭建的 CW-CRDS 装置为例, 空腔衰荡时间为 $31.5 \mu\text{s}$, 由 CRDS 痕气检测的基本公式^[3]可知, 对于甲烷 (其吸收截面为 $1.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{molecule}$) 气体浓度测量, 利用拟合度判别或数据筛选来提高测量灵敏度的方法, 仅适用于气体浓度不大于 2 ppmv 的场合. 当甲烷浓度大于 2 ppmv 时, 衰荡时间将小于 $19 \mu\text{s}$, 与空腔状态下劣衰荡的衰荡时间相近, 该方法将不再适用. 而对于硫化氢 (H_2S) 气体浓度测量, 由于其吸收截面为 $2.7 \times 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{molecule}$, 则上述最大量程可达到 1×10^4 ppmv. 可以看到, 采用这种方法进行模式筛选,

在一定程度上限制了 CW-CRDS 装置的最大量程. 而通过提高触发阈值进行模式筛选则不会受到待测气体浓度影响, 其本质更依赖于 CW-CRDS 装置自身性能, 即正常情况下, 在衰荡腔中耦合进基模的能量远大于耦合进高阶模的能量. 通过 (4) 式计算可知, 在不存在腔失调的情况下, 入射光束腰斑半径与模式匹配目标 (衰荡腔基模腰斑半径) 的偏差小于 40% 时, 或经良好匹配 (腰斑半径偏差为 5%), 腔失调光轴倾角小于 4 倍入射光束发散角时, 可通过提高阈值进行模式筛选.

5 结 论

本文通过分析连续波激光衰荡过程存在腔失调情况时不同衰荡模式之间的能量耦合、基于光腔响应理论的衰荡过程与激光关断时间之间的关系, 分别提出了利用提高触发阈值与利用衰荡曲线调整拟合优度来进行模式筛选的方法, 并且在实验中对这两种模式筛选方法进行了验证. 在频谱扫描以及模式分析的基础上, 解释了单次采样与平均采样之间的关系, 提出了优衰荡出现频率随触发阈值变化的概率模型, 为阈值选择法进行模式筛选提供了参考. 实验结果表明, 筛选后计算得到的 Allan 方差比直接使用原始数据大约小一个数量级. 也就是说, 通过提升阈值或利用衰荡时间进行的模式筛选能有效地提高衰荡时间的测量精度, 从而提高 CRDS 的测量灵敏度. 随着触发阈值的提高, 由优

衰荡得到的 Allan 方差将趋近于一个定值, 但是衰荡过程的获取速率将逐渐降低; 二者平衡可以实现快速高精度采样, 在满足模式筛选的最小触发阈值下进行腔衰荡实验. 拟合度判定法虽然方法简单, 能起到模式筛选的作用, 但效率较低, 并且会限制痕量气体检测中的最大量程. 阈值选择法不受腔内吸收损耗变化影响, 可以在采集衰荡过程阶段实现模式筛选, 但不适用于腔失调较大的情况.

参考文献

- [1] McCarren D, Scime E 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 103505
- [2] Hu C D, Yan J Y, Wang Y, Liang L Z 2018 *Spectrosc. Spect. Anal.* **38** 346 (in Chinese) [胡纯栋, 焉镜洋, 王艳, 梁立振 2018 光谱学与光谱分析 **38** 346]
- [3] Liu Y S, Zhou L X, Tans P P, Zang K P, Cheng S Y 2018 *Sci. Total Environ.* **633** 1022
- [4] Miles N L, Martins D K, Richardson S J, Rella C W, Arata C, Lauvaux T, Davis K J, Barkley Z R, McKain K, Sweeney C 2018 *Atmos. Meas. Tech.* **11** 1273
- [5] Li Z Y, Hu R Z, Xie P H, Chen H, Wu S Y, Wang F Y, Wang Y H, Ling L Y, Liu J G, Liu W Q 2018 *Opt. Express* **26** A433
- [6] Tan Y, Wang J, Zhao X Q, Liu A W, Hu S M 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **187** 274
- [7] Chen J, Hua T P, Tao L G, Sun Y R, Liu A W, Hu S M 2018 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **205** 91
- [8] Cui H, Li B C, Han Y L, Wang J, Gao C M, Wang Y F 2017 *Chin. Opt. Lett.* **15** 053101
- [9] Cui H, Li B C, Xiao S L, Han Y L, Wang J, Gao C M, Wang Y F 2017 *Opt. Express* **25** 5807
- [10] Wahl E H, Tan S M, Koulikov S, Kharlamov B, Rella C R, Crosson E R, Paldus B A 2006 *Opt. Express* **14** 1673
- [11] Karpf A, Qiao Y, Rao G N 2016 *Appl. Opt.* **55** 4497
- [12] Berden G, Peeters R, Meijer G 2000 *Int. Rev. Phys. Chem.* **19** 565
- [13] O'Keefe A, Deacon D A G 1988 *Rev. Sci. Instrum.* **59** 2544
- [14] Romanini D, Kachanov A A, Stoeckel F 1997 *Chem. Phys. Lett.* **270** 538
- [15] Romanini D, Kachanov A A, Sadeghi N, Stoeckel F 1997 *Chem. Phys. Lett.* **264** 316
- [16] Huang H F, Lehmann K K 2007 *Opt. Express* **15** 8745
- [17] Cui L H, Zhao W N, Yan C X 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 224211 (in Chinese) [崔立红, 赵维宁, 颜昌翔 2015 物理学报 **64** 224211]
- [18] Lehmann K K, Huang H F 2009 *Frontiers of Molecular Spectroscopy* (Amsterdam: Elsevier Science) p638
- [19] Grand Y L, Taché J P, Floch A L 1990 *J. Opt. Soc. Am. B* **7** 1251
- [20] Sayeh M R, Bilger H R, Habib T 1985 *Appl. Opt.* **24** 3756
- [21] Wójtewicz S, Cygan A, Domyslawska J, Bielska K, Morzyński P, Masłowski P, Ciuryło R, Lisak D 2018 *Opt. Express* **26** 5644
- [22] Tan Z Q, Wang Z G, Long X W 2007 *Acta Photon. Sin.* **36** 60 (in Chinese) [谭中奇, 汪之国, 龙兴武 2007 光子学报 **36** 60]
- [23] Wang J D, Yu J, Mo Z Q, He J G, Dai S J, Meng J J, Liu Y, Zhang X, Yi H 2019 *Appl. Opt.* **58** 2773

Numerical methods of mode selection in continuous-wave cavity ring-down spectroscopy*

Wang Jin-Duo¹⁾²⁾ Yu Jin^{1)2)†} Mo Ze-Qiang¹⁾²⁾³⁾ He Jian-Guo¹⁾²⁾³⁾
 Dai Shou-Jun¹⁾²⁾ Meng Jing-Jing¹⁾ Wang Xiao-Dong¹⁾²⁾ Liu Yang¹⁾³⁾

1) (*Academy of Opto-Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Key Laboratory of Computational Optical Imaging Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China*)

(Received 30 May 2019; revised manuscript received 12 September 2019)

Abstract

In continuous-wave cavity ring-down spectroscopy (CW-CRDS), the measurement sensitivity is seriously affected by the multimode excitations in the ring-down cavity. The using of an intracavity aperture is a common way to restrain the excitation of high-order modes, thus leading the laser power to additionally lose and the signal-to-noise ratio to degrade. In this paper, two numerical methods, named “trigger threshold method” and “curve fitness method”, are proposed for selecting the mode in which the decays excited by the high-order modes can be removed. The laser coupling efficiency between the incident laser and the oscillating fundamental or high-order modes is studied in a misadjusted ring-down cavity. It is found that with a misadjusted ring-down cavity, the laser energy is partially coupled into the high-order modes, and the coupling energy increases with the extent of the cavity misadjustment increasing. In this case, the ring-down decaying traces excited by these high-order modes are different from and much shorter than those excited by the fundamental mode, which are respectively called “bad decays” and “good decays” in this paper. Both the fundamental mode and the high-order modes can reach the threshold in the case of low triggering threshold selection and result in the components of both good and bad decays in the output ring-down curves. When the trigger threshold rises, the bad decays are effectively restrained by the deficient coupling into the high-order modes. Thus raising the trigger threshold is an effective method to restrain bad decays for the mode selection. Another approach is to consider the time spent on turning off the laser injection since the fitting goodness of good decays is better than that of bad decays. In this paper this characteristic is also used to separate the good decays from the bad ones. These two methods are demonstrated in the CW-CRDS experiments. The results show that the sensitivity of the CW-CRDS instrument can be greatly improved by one order of magnitude in the trigger threshold method with the minimum of Allan deviations gradually approaching to a constant, while the acquisition rate of the ring-down decays slows down with the increase of the trigger threshold. The results also explain the relationship between single sampling and averaged sampling, which presents an answer to the question about the sequence choice between averaging and fitting. A numerical model is proposed to estimate the probability of good decays versus the trigger threshold, which can be used to choose appropriate trigger threshold for CW-CRDS experiment. The applicable conditions and the limitations of these two methods in CW-CRDS for trace gas detection are also discussed in the paper.

Keywords: cavity ring-down spectroscopy, cavity misadjustment, multimode decay, measurement sensitivity

PACS: 42.55.Ah, 42.62.-b

DOI: 10.7498/aps.68.20190844

* Project supported by the National Key Research and Development Project of China (Grant No. 2018YFB0407400), the Instrument Developing Project of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. YJKYYQ20170035), and the Innovation Program of Academy of Opto-Electronics, Chinese Academy of Sciences (Grant No. Y70B15A13Y).

† Corresponding author. E-mail: jinyu@aoe.ac.cn