

Deduction of General Term for Harmonics and Application of Calibration-Free $nf/1f$ Models Based on the Laser Nonlinearity

Qizheng Li¹, Qiansuo Yang¹, Yanjun Du², Zhimin Peng^{2*}

¹Key Laboratory for Mechanics in Fluid Solid Coupling Systems, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing

²Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing
Email: *apspect@tsinghua.edu.cn

Received: Dec. 27th, 2019; accepted: Jan. 10th, 2020; published: Jan. 17th, 2020

Abstract

The nonlinearity of the laser frequency and intensity response in the wavelength modulation spectroscopy (WMS) was analyzed through the high-accuracy experiments. By full consideration of the nonlinear effect, the nf harmonic, and thus the calibration-free $nf/1f$ model were further deduced based on the absorption spectrum and harmonic theory. Moreover, a practical and simplified $nf/1f$ calibration-free method was established based on the second-order approximation of the laser frequency and intensity. As a verification of the proposed method, the CO transition at 4300.699 cm^{-1} was investigated under both strong and weak absorption conditions. Meanwhile, the CO concentrations were measured with the proposed method and compared with those ignoring the nonlinear effect. The measurement result shows that the accuracy of the gas concentration measurement can be effectively improved with consideration of the nonlinearity of laser intensity and frequency. In addition, the CO concentration can be measured with high precision (relative error < 0.5%) by using the quadratic approximation $2f/1f$, $4f/1f$ and $6f/1f$ methods.

Keywords

Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS), Wavelength Modulation, Laser Nonlinearity Effect, Calibration-Free $nf/1f$ Model

基于激光非线性谐波通项推导和 $nf/1f$ 免标应用

李启正¹, 杨乾锁¹, 杜艳君², 彭志敏^{2*}

*通讯作者。

¹中国科学院力学研究所流固耦合系统力学重点实验室, 北京

²清华大学能源与动力工程系, 北京

Email: *aspect@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2019年12月27日; 录用日期: 2020年1月10日; 发布日期: 2020年1月17日

摘要

本文通过高精度标定实验分析了可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)中波长调制时广泛存在的激光频率和光强的非线性现象, 通过吸收光谱理论和谐波理论推导出了基于激光非线性的各次谐波通项表达式和 $nf/1f$ 免标模型; 基于实际测量中二倍频(二阶近似)即可较高精度描述激光频率和光强的特征, 建立了实用的、简化的、高精度的 $nf/1f$ 模型。实验以CO分子的 4300.6999 cm^{-1} 谱线为例, 利用建立的 $nf/1f$ 二阶近似模型对强、弱两种吸收工况下的CO气体浓度进行了测量, 并将其与忽略激光非线性效应的测量结果进行对比。实验结果表明, 当充分考虑激光频率和光强非线性效应时, 基于二阶近似的 $2f/1f$ 、 $4f/1f$ 和 $6f/1f$ 模型均可实现CO浓度的高精度测量, 各次谐波测得的相对误差不超过0.5%。

关键词

可调谐二极管激光吸收光谱, 波长调制, 激光非线性, $nf/1f$ 免标法

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

本近年来, 可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)以其非接触测量、响应速度快、波长选择性强、灵敏度高优点, 在气体监测领域得到了广泛地应用[1]-[6]。上世纪80年代, Reid等将波长调制(WMS)引入到TDLAS, 相比于传统的直接吸收法(DAS), 波长调制法在低频扫描信号上加载了高频调制信号, 通过谐波检测手段提取蕴含分子吸收信息的谐波信号, 进而推算待测气体浓度等信息[7]。谐波信号仅保留调制频率的整倍频, 因此可以有效地消除颗粒物、振动、电磁等其他信号的干扰, 具有很高的信噪比和灵敏度[8] [9]。但问题在于: 波长调制法中谐波信号不仅蕴含了气体吸收信息, 同时还受到激光参数(包括频率调制深度、光强调制幅度、频率调制与光强调制相位差等)、光电放大系数、系统响应系数等因素影响[10]。为此, 传统波长调制法一般需要通过预先的标定实验确定待测气体参数, 如基于二次谐波峰值和标定实验的测量策略在工业现场气体浓度监测领域得到广泛地应用, 但预标定实验不仅增加了操作流程, 标定实验与实际工况之间的差异也会导致测量误差[11]。

为解决波长调制法需要标定的难题, Hanson等基于剩余幅度调制(电流调制引起的光强调制)提出了 $2f/1f$ 免标法, 该方法利用一次谐波来修正二次谐波信号, 消除了激光强度波动、光电放大系数等因素的影响, 通过比较 $2f/1f$ 谐波信号的理论计算值和实验测量值确定待测气体参数[12] [13] [14], 并在弱吸收条件下(峰值吸收小于5%), 基于谱线中心频率处谐波幅值推导出了气体温度和浓度表达式。简化的 $2f/1f$ 免标法模型忽略了激光频率非线性效应, 即对于正弦调制的输入电流, 认为激光输出频率亦为严格的正弦信号, 并定义调制系数 m 来描述激光频率调制深度与谐波信号之间的关系[4] [5]。与激光频率需要通过高精度波长标定实验不同, 激光光强随时间的变化关系更为直观, 因此, 自从从波长调制思想引入到

TDLAS 中, 激光光强非线性效应即受到了关注, 如二次谐波背景信号产生的主要原因即为光强二倍频非线性效应; 在 $2f/1f$ 免标法中, Li 等在光强调制中引入了二倍频非线性项, 并推导 $2f/1f$ 模型表达式, Sun 随后又将光强调制扩展至更高倍频非线性项, 通过应用高次 $n f/1f$ 谐波($n = 4, 5, 6$)以减小光强非线性的影响, 提高了气体参数的测量精度[15] [16]。

近年来, 光强非线性效应带来的测量误差得到了重视, 但激光频率非线性效应仍较少受到关注。为此, 本文基于吸收光谱理论和谐波理论, 充分考虑激光频率和光强非线性效应, 推导出各次谐波通项表达式, 并结合分布反馈式(DFB)激光器输出频率和光强非线性特性[17], 建立基于激光非线性效应的 $n f/1f$ 免标法模型, 同时以 CO 分子的 $4300.6999 \text{ cm}^{-1}$ 谱线为例, 利用建立的模型对 CO 气体浓度进行了高精度测量。

2. 激光频率和光强非线性效应分析

近年来, 随着光通讯和光电子技术的发展, 半导体激光器尤其是近红外二极管激光器技术日益成熟, 如具有体积小、寿命长等优点的 DFB 激光器, 在气体监测领域得到广泛地应用。根据 DFB 激光器工作原理可知, 激光器输出频率和光强均与输入电流相关, 在传统的固定点波长调制法(Fix-WMS)中, 常采用线性关系描述激光频率与输入电流之间的关系, 而激光光强一般也只考虑低阶非线性项。但在实际测量中, 当 DFB 激光器输入正弦电流信号时, 激光输出频率和光强均存在高倍频非线性项, 为此, 本文采用公式(1)描述激光频率和光强非线性效应[18]:

$$\begin{cases} \nu(t) = \bar{\nu} + \sum_{j=1}^{n_\nu} a_j \cos(j\omega_m t + \varphi_j) \\ I_0 = \bar{I} \left[1 + \sum_{j=1}^{n_I} i_j \cos(j\omega_m t + \psi_j) \right] \end{cases} \quad (1)$$

式中: $\bar{\nu}$ 和 \bar{I} 为激光中心频率和光强, 最高倍频 n_ν 和 n_I 理论上趋于无穷, 但在实际测量中, a_j 和 i_j 收敛极快, 一般可忽略较高倍频非线性项。其中, 只取 $j = 1$ 的一倍频时即为不考虑激光非线性效应, 目前对光强信号常采用 $n_I = 2$ 的二倍频描述, 并忽略激光频率非线性效应。

为了分析激光频率和光强非线性效应, 本文对 TDLAS 常用的 DFB 激光器输出频率和光强进行了高精度标定, 其实验方案如图 1 所示, DFB 激光器(Norcada 2327)输出激光由分束光纤分为两路, 一路直接被光电探测器(Vigo PVI-2TE-3)接收以测量激光光强信号(无吸收), 另一路经过铯干涉仪(Light Machinery OP-5483-76.2)以标定激光频率, 干涉信号由另一台同型号光电探测器接收, 图 1 中蓝色和红色曲线分别为激光光强和干涉信号, 其中铯干涉仪腔长为 76.25 mm , 自由光谱区 $\text{FSR} = 0.4965 \text{ GHz}$ 。

图 2 为某一特征工况下激光频率和光强非线性标定结果, 其中激光电流采用正弦信号调制, 调制频率为 1 kHz , 调制电流为 $\pm 10 \text{ mA}$ (中心电流为 140 mA), 对应的激光频率调制峰 - 峰值约为 0.48 cm^{-1} , 干涉信号和光强被探测器接收并通过示波器采集, 其信号如图 2 中黑色实线所示, 各干涉峰“ Δ ”对应的编号标记在图中, 其对应的时间可通过横坐标确定, 相邻干涉峰频率间隔为 0.01655 cm^{-1} (即 0.4965 GHz)。为便于标定, 我们将扫描中心干涉峰对应的激光频率值设定为 0 cm^{-1} , 则各干涉峰对应的频率值如“ \circ ”所示。采用公式(1)对“ \circ ”信号进行拟合, 可得到激光频率拟合残差如图 2 下部蓝绿色曲线所示, 其中绿色曲线为忽略频率非线性效应时(1ω 拟合)残差, 残差中含有明显的 $2f$ 倍频结构, 其标准差达到 $9.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, 而当采用 $2f$ 倍频拟合时, 残差(蓝色曲线)急剧减小, 其标准差仅为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, 并拟合得到的 a_1 和 a_2 如图所示, 这也说明波长调制法采用 1ω 倍频(忽略非线性)描述激光频率存在较大的误差, 而二倍频具有较高精度。同理, 光强拟合残差(红黑色曲线)也证明激光光强存在明显的非线性效应。另外, 对于同一只激光器, 激光频率和光强非线性效应随着调制频率增大更为显著, 而不同激光器也存在较大的差异。

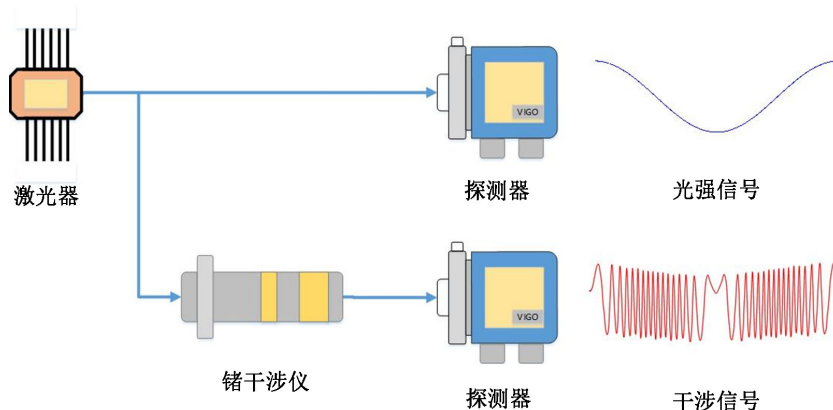


Figure 1. Calibration experiment of laser frequency and intensity nonlinearity
图 1. 激光频率和光强非线性标定实验

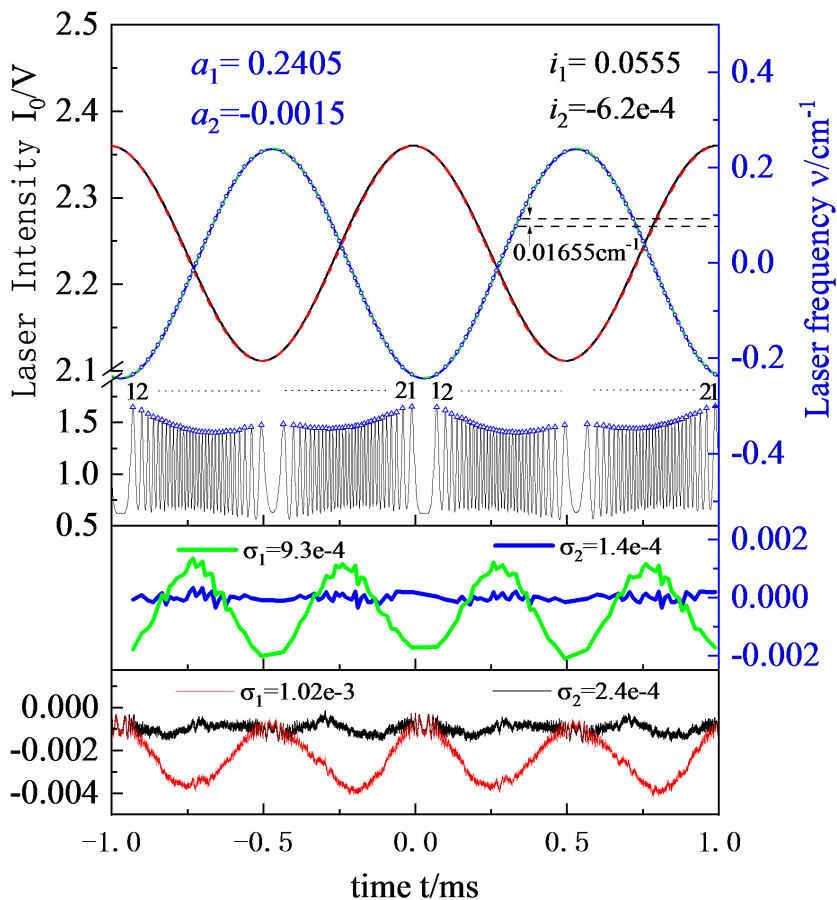


Figure 2. Calibration results of laser frequency and intensity nonlinear
图 2. 激光频率与光强非线性标定结果

3. 基于激光非线性效应的谐波理论

本节基于吸收光谱理论和谐波理论，充分考虑激光频率与光强非线性效应，推导出了谐波通项表达式，由于实际应用中激光频率和光强非线性采用二倍频(二阶近似)即可较高精度描述，又采用二阶近似对谐波通项表达式进行简化，以便建立适用于实验验证和测量应用的 $n\omega/1f$ 标模型。

3.1. 通项表达式推导

当一束频率为 ν 的单体激光通过待测吸收气体时, 其吸收规律遵循如下的 Beer-Lambert 定律:

$$\tau(\nu(t)) = \frac{I_t}{I_0} = \exp[-A\varphi(\nu(t))] = \exp[-LS(T)XP\varphi(\nu(t))] \quad (2)$$

式中: $\tau(\nu(t))$ 为随时间变化的透过率, I_0 和 I_t 分别为入射和透射光强. L 为吸收光程, $S(T)$ 为线强度, X 为吸收组分浓度, P 为气体总压, 以上四项参数的乘积 A 被称为吸收率积分值, $\varphi(\nu)$ 为线型函数, 本文采用 Voigt 函数对其进行描述[19] [20]. 对时域上的透过率 $\tau(t)$ 进行傅里叶级数展开, 可得到:

$$\tau(t) = \sum_{k=0}^{\infty} H_k \cos(k\omega_m t) + J_k \sin(k\omega_m t) \quad (3)$$

式中: ω_m 为激光电流调制频率, H_k 和 J_k 为透过率的傅里叶系数, 其表达式如下:

$$\begin{cases} H_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \tau(t) dt & J_0 = 0 \\ H_k = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \tau(t) \cos(k\omega_m t) dt & J_k = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \tau(t) \sin(k\omega_m t) dt \end{cases} \quad (4)$$

将(1)、(3)式中的 I_0 和 $\tau(t)$ 代入到公式(2)中, 可得到透射光强表达式如下:

$$I_t = \overline{I_0} \left[1 + \sum_{j=1}^{n_f} i_j \cos(j\omega_m \psi_j) \right] \cdot \left[\sum_{k=0}^{\infty} H_k \cos(k\omega_m t) + J_k \sin(k\omega_m t) \right] \quad (5)$$

对透射光强进行傅里叶级数展开, 可得到 $k\omega_m$ 倍频对应的傅里叶系数, 将其定义为 X_{nf} 和 Y_{nf} , 该系数即为透射光强在 X 轴和 Y 轴上的 n 次谐波, 其通项表达式如下:

$$\begin{cases} X_{nf} = \frac{\pi}{\omega_n} \int_{-\frac{\omega_n}{\pi}}^{\frac{\omega_n}{\pi}} I_t \cdot \cos(n\omega_m t) dt \\ \quad = \overline{I_0} \left[H_n + H_{-n} + \sum_{j=1}^{n_f} \frac{i_j}{2} \left((H_{j+n} + H_{j-n} + H_{-j+n} + H_{-j-n}) \cos \psi_j \right. \right. \\ \quad \quad \left. \left. + (-J_{j+n} - J_{j-n} + J_{-j+n} + J_{-j-n}) \sin \psi_j \right) \right] \\ Y_{nf} = \frac{\pi}{\omega_n} \int_{-\frac{\omega_n}{\pi}}^{\frac{\omega_n}{\pi}} I_t \cdot \sin(n\omega_m t) dt \\ \quad = \overline{I_0} \left[J_n + \sum_{j=1}^{n_f} \frac{i_j}{2} \left[(-H_{j+n} + H_{j-n} + H_{-j+n} - H_{-j-n}) \sin \psi_j \right. \right. \\ \quad \quad \left. \left. + (J_{j+n} - J_{j-n} + J_{-j+n} - J_{-j-n}) \cos \psi_j \right] \right] \\ R_{nf} = \sqrt{X_{nf}^2 + Y_{nf}^2} \end{cases} \quad (6)$$

公式(6)即为充分考虑激光频率和光强非线性效应条件下, 透射光强的各次谐波通项公式, 其中 R_{nf} 为谐波幅值。

3.2. 基于二阶近似的 $nf/1f$ 免标模型

由图 2 实验结果可知, 在实际测量中, 固定点波长调制法(Fix-WMS)激光频率和光强采用二倍频即可高精度描述, 为了对通项公式(6)进行简化, 本节在调制模型中取 $n_f = n_j = 2$, 激光频率和光强表达式为:

$$\begin{cases} v(t) = \bar{v} + a_1 \cos(\omega_m t + \varphi_1) + a_2 \cos(2\omega_m t + \varphi_2) \\ I_0 = \bar{I}_0 [1 + i_1 \cos(\omega_m t + \psi_1) + i_2 \cos(2\omega_m t + \psi_2)] \end{cases} \quad (7)$$

将上述调制模型参数代入到公式(6)中, 可得到谐波通项公式在二阶近似条件下简化形式为:

$$\begin{cases} X_{nf} = \bar{I}_0 \left[H_n + \frac{i_1}{2} \left((H_{n+1} + H_{1-n} + H_{n-1}) \cos \psi_1 + (-J_{n+1} - J_{1-n} + J_{n-1}) \sin \psi_1 \right) \right. \\ \quad \left. + \frac{i_2}{2} \left((H_{n+2} + H_{2-n} + H_{n-2}) \cos \psi_2 + (-J_{n+2} - J_{2-n} + J_{n-2}) \sin \psi_2 \right) \right] \\ Y_{nf} = \bar{I}_0 \left[J_n + \frac{i_1}{2} \left((-H_{n+1} + H_{1-n} + H_{n-1}) \sin \psi_1 + (J_{n+1} - J_{1-n} + J_{n-1}) \cos \psi_1 \right) \right. \\ \quad \left. + \frac{i_2}{2} \left((-H_{n+2} + H_{2-n} + H_{n-2}) \sin \psi_2 + (J_{n+2} - J_{2-n} + J_{n-2}) \cos \psi_2 \right) \right] \\ R_{nf} = \sqrt{X_{nf}^2 + Y_{nf}^2} \end{cases} \quad (8)$$

由上述通项表达式可知, n 次谐波主要由以下两部分构成: 透过率的 n 倍频系数和光强调制非线性引起的附加项。在 Fix-WMS 中, 一般是在谱线中心频率处进行高频调制和谐波检测, 此时透过率(偶函数)的奇数次傅里叶系数 H_n 和 J_n 为零[21], 同时由于光强调制系数 i_1 一般较小, i_1 与相邻偶数倍频的乘积也是小量, 这也使得谱线中心频率处除 1 次谐波以外的奇数次谐波远小于偶数次谐波, 因此 Fix-WMS 常采用 2、4、6 次谐波为研究对象, 以提高谐波信噪比和测量精度。

根据通项公式(8)可得到 2、4 次谐波的 X 和 Y 轴表达式如下:

$$\begin{cases} X_{2f} = \bar{I}_0 \left[H_2 + \frac{i_1}{2} \left((H_1 + H_3) \cos \psi_1 + (J_1 - J_3) \sin \psi_1 \right) \right. \\ \quad \left. + \frac{i_2}{2} \left((2H_0 + H_4) \cos \psi_2 - J_4 \sin \psi_2 \right) \right] \\ Y_{2f} = \bar{I}_0 \left[J_2 + \frac{i_1}{2} \left((H_1 - H_3) \sin \psi_1 + (J_1 + J_3) \cos \psi_1 \right) \right. \\ \quad \left. + \frac{i_2}{2} \left((2H_0 - H_4) \sin \psi_2 + J_4 \cos \psi_2 \right) \right] \\ X_{4f} = \bar{I}_0 \left[H_4 + \frac{i_1}{2} \left((H_3 + H_5) \cos \psi_1 + (J_3 - J_5) \sin \psi_1 \right) \right. \\ \quad \left. + \frac{i_2}{2} \left((H_2 + H_6) \cos \psi_2 + (J_2 - J_6) \sin \psi_2 \right) \right] \\ Y_{4f} = \bar{I}_0 \left[J_4 + \frac{i_1}{2} \left((H_3 - H_5) \sin \psi_1 + (J_3 + J_5) \cos \psi_1 \right) \right. \\ \quad \left. + \frac{i_2}{2} \left((H_2 - H_6) \sin \psi_2 + (J_2 + J_6) \cos \psi_2 \right) \right] \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{cases} X_{4f} = \bar{I}_0 \left[H_4 + \frac{i_1}{2} \left((H_3 + H_5) \cos \psi_1 + (J_3 - J_5) \sin \psi_1 \right) \right. \\ \quad \left. + \frac{i_2}{2} \left((H_2 + H_6) \cos \psi_2 + (J_2 - J_6) \sin \psi_2 \right) \right] \\ Y_{4f} = \bar{I}_0 \left[J_4 + \frac{i_1}{2} \left((H_3 - H_5) \sin \psi_1 + (J_3 + J_5) \cos \psi_1 \right) \right. \\ \quad \left. + \frac{i_2}{2} \left((H_2 - H_6) \sin \psi_2 + (J_2 + J_6) \cos \psi_2 \right) \right] \end{cases} \quad (10)$$

由公式(9)可知, 2 次谐波 X 和 Y 轴附加项中含有光强非线性 i_2 项和透过率零倍频 H_0 影响, 而 H_0 在弱吸收条件下接近于 1, 强吸收条件下也是同一数量级, 同时由于激光 i_2 项光强非线性较明显, 因此, 忽略 i_2 项光强非线性引起的附加项会导致较大的测量误差甚至错误的测量结果。与 2 次谐波不同, 4、6 及更高偶数次谐波在二阶近似条件下不含有 H_0 项, 即使忽略光强非线性效应也具有较高的测量精度, 这也是在 Fix-WMS 测量中青睐于使用高次 $nf/1f$ 免标模型的原因[22] [23]。

4. 实验验证

4.1. 谱线选择和实验方案

为了验证激光频率和光强非线性效应对 $nf/1f$ 免标法测量结果的影响, 本节以 CO 分子为研究对象, 模拟贫氧和富氧两种工况下碳氢燃料预混燃烧火焰中 CO 含量, 前者体积浓度约为~1%量级, 后者约为~100 ppm 量级, H₂O 浓度约为 10%~20%。由 Hitran 数据库可知, CO 分子在 2.33 μm 附近谱线吸收强度达到~ 10^{-21} 量级, 且受 H₂O 和 CO₂ 分子谱线干扰较小, 在~10 cm 光程条件下可以实现~100 ppm 量级 CO 浓度高精度测量。为了选取吸收较强且不受 H₂O 分子干扰的谱线, 图 3 给出了典型工况下分子吸收截面模拟结果, 其温度、压力、吸收光程、CO 和 H₂O 浓度分别为 296 K、1 atm、100 cm、500 ppm 和 20%。根据仿真结果可知, CO 分子的 4297.705 cm^{-1} 和 4300.6999 cm^{-1} 谱线适合高精度测量其浓度, 考虑到 Du 等对 4300.6999 cm^{-1} 谱线碰撞展宽等系数进行了标定(标记在图中), 本文选取该谱线对上述谐波理论进行实验验证[6]。

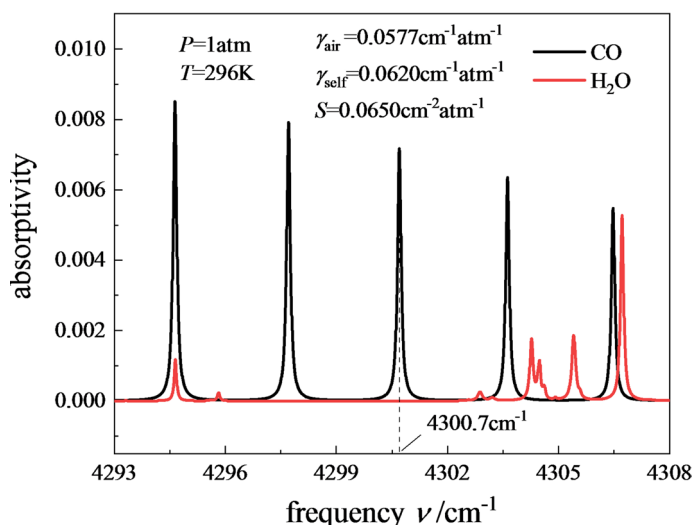


Figure 3. Absorption lines of CO and H₂O molecules near 4300 cm^{-1}

图 3. CO 与 H₂O 分子在 4300 cm^{-1} 附近处吸收谱线

实验方案如图 4 所示, 首先通过激光器控制器(Thorlabs ITC4001)控制激光器温度和中心电流, 将激光输出频率固定到谱线中心频率处(4300.6999 cm^{-1}), 然后信号发生器(KeySight 33500B)产生高频正弦调制信号, 输入到控制器驱动 DFB 激光器(Norcada 2327)在谱线谱线中心频率处发生调制。输出激光由分束光纤分为两路, 一路经光纤准直器准直后入射到样品气室中, 有效吸收光程为 52.5 cm, 另一路通过锗干涉仪后, 分别由同型号的两台光电探测器接收, 最后通过示波器同步采集透射光强和标定波长的干涉信号。

4.2. 测量策略

在传统波长调制法中, 为了简化谐波公式模型和分析谐波信号与频率调制深度之间的关系, 科研工作者一般忽略激光频率非线性效应, 并定义调制系数 m 如下式所示, 其中 a 为激光频率线性调制深度, $\Delta\nu$ 为分子谱线线宽, φ 为相位角[24]。

$$\begin{cases} \nu = \bar{\nu} + a \cos(\omega_0 t + \varphi) \\ m = \frac{a}{\Delta\nu} \end{cases} \quad (10)$$

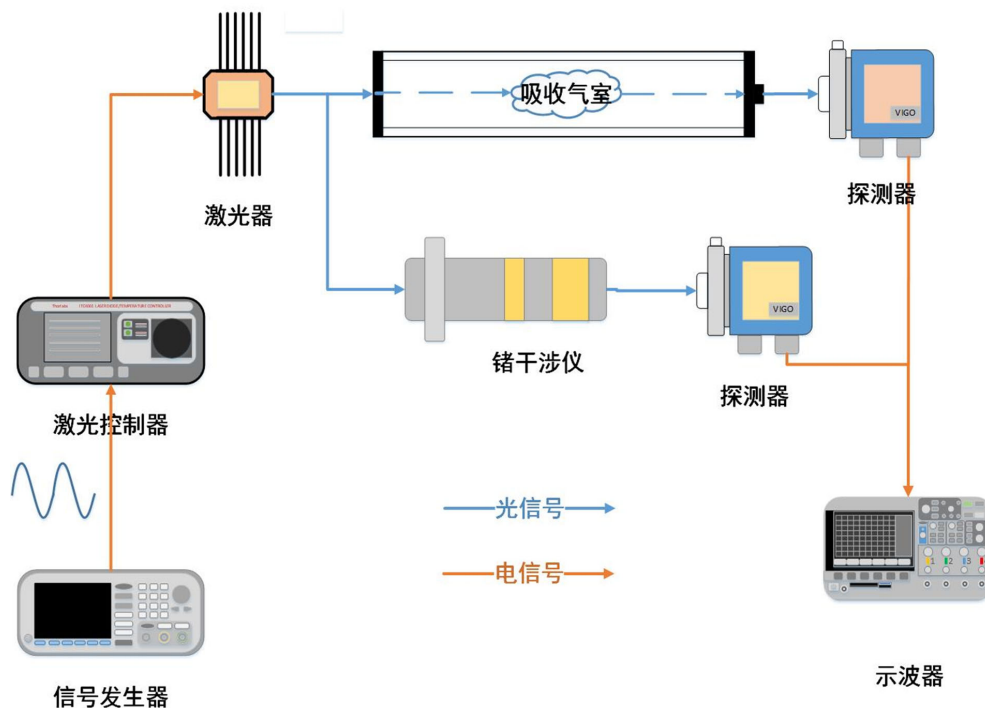
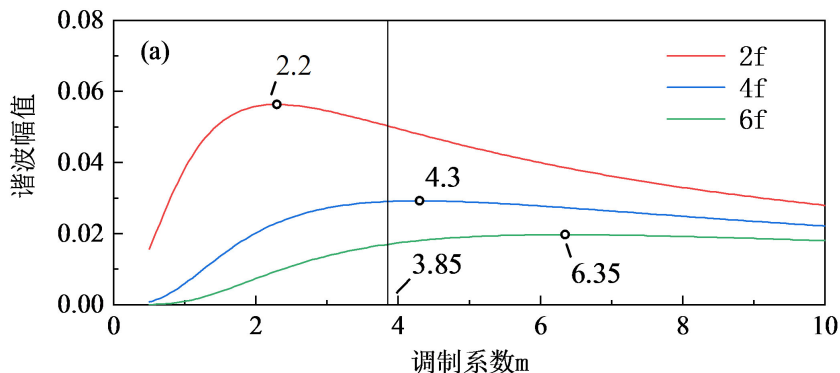


Figure 4. Calibration-free n/lf experiment based on nonlinearity of laser parameter
图 4. 基于激光参数非线性的 n/lf 免标法实验

谱线中心频率处，调制系数与 2、4、6 次谐波幅值之间的关系如图 5(a)所示，计算时考虑到在常温常压环境下碰撞展宽占主导因素，采用 Lorentz 线型函数进行仿真。由仿真结果可知，随着谐波阶次提高，需要较大的调制系数才能使得谐波信号取得最大值，如 6 次谐波幅值最大时调制系数约为 6.35。

与传统波长调制法采用频率线性调制深度定义调制系数相似，本文尽管充分考虑了激光频率非线性效应，但由图 2 频率标定实验可知，与频率线性项 a_1 相比，非线性项 a_2 仅为其 1%左右，因此，我们仍定义调制系数 $m = a_1/\Delta\nu$ ，并认为谐波幅值最大时调制系数与图 5(a)相近，以便于实验中确定激光频率调制深度。图 5(b)描述了固定点波长调制法(Fix-WMS)谐波检测原理，气体吸收谱线在频谱上具有固定的线型，当激光频率在时域上对其进行周期扫描时(粉色曲线)，透过率同样产生周期性变化，如图 5(b)中红色曲线即表示调制系数 $m = 3.85$ 时对应的透过率在时域上的变化。当对该信号在时域上进行快速傅里叶变换并进行谐波检测时，可得到 Fix-WMS 各次谐波 X 和 Y 轴信号；随后应用上述建立的基于激光非线性效应的 n/lf 免标模型即可得到待测气体浓度等参数。



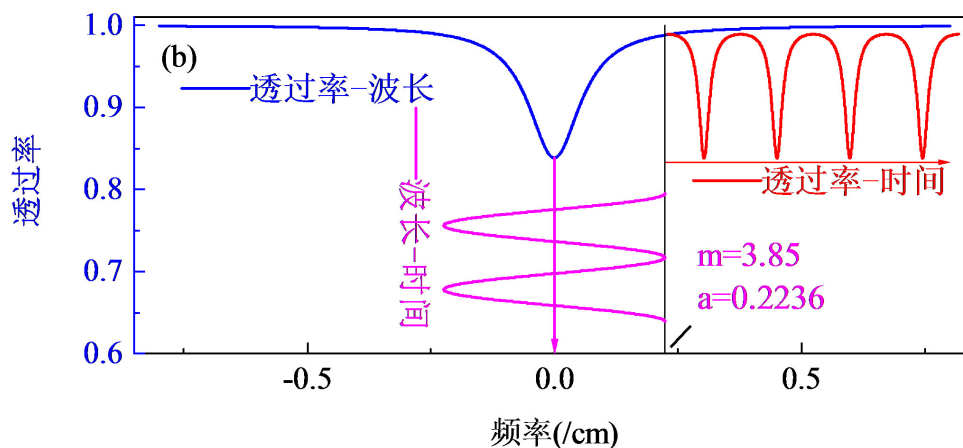


Figure 5. (a) Relationship between the harmonic amplitude and modulation factor in Fix-WMS; (b) Principle of harmonic measurement in Fix-WMS

图 5. (a) 固定点波长调制法中谐波幅值与调制系数之间的关系; (b) 固定点波长调制法谐波检测原理

为了在同一激光频率调制深度下获得较高信噪比的 2、4 和 6 次谐波，实验中经过理论分析和激光频率标定结果综合考量，将激光器正弦调制频率和电流幅值分别设置为 1 kHz 和 8.8 mA，对应的激光频率调制幅度的线性项 $a_1 = 0.2405 \text{ cm}^{-1}$ ，“调制系数”约为 3.85，此时 2、4、6 次谐波幅值均具有较高信噪比。

4.3. 实验结果分析

与第 2 节标定激光频率和光强非线性效应实验方案相同，利用公式(7)拟合得到激光参数，然后通过谐波检测得到透射光强 $n f/1f$ ($n = 2, 4, 6$) 各次谐波幅值如图 6 中黑色实线所示，其中图 6(a)为 CO 标准气体未经过任何稀释时测得的谐波信号，此时 CO 分子对激光的吸收作用较强，谱线中心频率处吸收率约为 17%，而图 6(b)为 CO 标准气体稀释约十倍后的测量结果。为了通过上述测得的 $n f/1f$ 谐波信号获得 CO 浓度，首先需要通过 2.2 节推导出的 $n f/1f$ 免标定模型计算出 $n f/1f$ 谐波信号与 CO 浓度的关系曲线，图 6 中红色实线为基于激光频率和光强二阶近似条件下模拟计算结果，计算时谱线碰撞展宽系数和线强度采用文献[6]中数据，激光参数采用二阶近似拟合得到。由图 6 可知，基于二阶近似计算得到的 $n f/1f$ 谐波信号随着 CO 浓度增大而增大，并与实验测得的 $n f/1f$ 谐波信号相交，其交点对应的横坐标即为测得的 CO 浓度。实验结果表明：当考虑激光频率和光强非线性效应后， $2f/1f$ 、 $4f/1f$ 和 $6f/1f$ 各次谐波测得的 CO 浓度差异很小，如图 6(a)测量得到的结果分别为 0.998%、0.995% 和 0.995%，其相对标准差不超过 0.18%，即使在图 6(b)所示弱吸收条件下，其测量结果相对标准差也不超过 0.53%，绝对误差仅为 5 ppm。图 6(a)和图 6(b)中在不同拟合精度和工况下应用 $2f/1f$ 、 $4f/1f$ 和 $6f/1f$ 法测得的 CO 浓度如表 1 所示。

为了分析激光非线性效应对测量结果的影响，与传统波长调制法相似，当忽略了激光频率和光强非线性效应，采用一阶近似(基倍频)拟合激光参数时，根据其模拟计算得到的 $n f/1f$ 谐波信号如图 6 中蓝色虚线所示，尽管其变化趋势与红色曲线相似，但各次谐波与实验测得的谐波信号交点横坐标(即 CO 浓度)存在明显的差异，如图 6(a)中 $2f/1f$ 交点对应的浓度明显小于 $4f/1f$ 和 $6f/1f$ 测得的结果，其相对误差约为 1%。在激光参数不变的条件下，随着气体对激光的吸收作用变弱， $2f/1f$ 测得的结果明显偏离真实值，但 $4f/1f$ 和 $6f/1f$ 测得的结果相似且趋近真实值，这与 2.2 节理论分析一致，即高次谐波信号受激光非线性影响较小，也因此越来越多在测量中被采用。

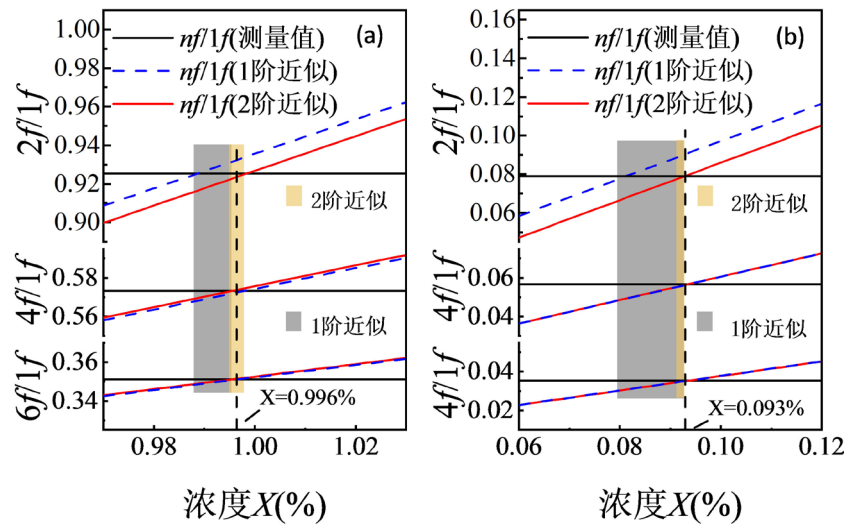


Figure 6. Measurement results of calibration-free $n f/1 f$ ($n = 2, 4, 6$) based on second-order approximation (a) strong absorption (b) weak absorption

图 6. 基于二阶近似的 $n f/1 f$ ($n = 2, 4, 6$) 免标法模型测量结果(a)强吸收(b)弱吸收

Table 1. Fitting concentration in different models and harmonics

表 1. 不同模型、谐波拟合所得浓度

测量工况	强吸收		弱吸收	
	1 阶近似	2 阶近似	1 阶近似	2 阶近似
$n f/1 f$ 模型				
$2 f/1 f$ 测得浓度(%)	0.989	0.998	0.0810	0.0925
$4 f/1 f$ 测得浓度(%)	0.998	0.995	0.0934	0.0933
$6 f/1 f$ 测得浓度(%)	0.997	0.995	0.0933	0.0934
相对标准偏差	0.51%	0.18%	8.0%	0.53%

5. 总结

本文针对 DFB 等激光器在高频调制过程中输出频率和光强非线性效应, 首先通过标定实验研究了激光频率和光强非线性特性, 采用基倍频(一阶)和二倍频(二阶)分别拟合了激光频率和光强, 得到二阶近似即可较高精度描述激光频率和光强非线性效应的结论; 然后在理论上充分考虑激光非线性效应, 通过吸收光谱理论和谐波理论, 推导出透射光强各次谐波通项表达式和 $n f/1 f$ 免标定模型, 同时考虑到在实际测量中二倍频可较高精度描述激光频率和光强的特性, 基于二阶近似推导出了可应用于实际测量的、简化的且具有较高精度的 $n f/1 f$ 免标模型; 最后利用 CO 分子 $4300.6999 \text{ cm}^{-1}$ 谱线对上述理论模型进行了实验验证, 通过 $n f/1 f$ ($n = 2, 4, 6$) 分别测量了同一工况条件下 CO 气体浓度, 并从谐波理论上分析了激光非线性效应对测量结果的影响, 验证了 $4 n f/1 f$ 、 $6 f/1 f$ 等高次谐波测量气体参数的优势。

本文理论与实验研究结果表明, 基于激光频率和光强非线性效应的 $n f/1 f$ 免标模型可有效进行气体浓度的高精度测量, 且适用于不同吸收条件, 预期还可为谱线碰撞展宽系数、线强度、碰撞导致的 Dicke 收敛系数等谱线参数高精度标定提供新的测量方法。

基金项目

国家重点研发计划(2016YFC0201104), 国家自然科学基金(51676105, 11972213, 51906120)。

参考文献

- [1] Werle, P.A. (1998) Review of Recent Advances in Semiconductor Laser Based Gas Monitors. *Spectrochimica Acta Part A*, **54**, 197-236. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(97\)00227-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(97)00227-8)
- [2] Sur, R., Sun, K., Jeffries, J.B., Socha, J.G. and Hanson, R.K. (2015) Scanned-Wavelength-Modulation Spectroscopy Sensor for CO, CO₂, CH₄ and H₂O in a High-Pressure Engineering-Scale Transport-Reactor Coal Gasifier. *Fuel*, **150**, 102-111. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.003>
- [3] 阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 刘建国, 董凤忠, 高山虎, 王敏, 陈军. 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.
- [4] 蓝丽娟, 丁艳军, 贾军伟, 杜艳君, 彭志敏. 可调谐二极管激光吸收光谱测量真空环境下气体温度的理论与实验研究[J]. *物理学报*, 2014, 63(8): 083301-1-083301-9.
- [5] Peng, Z.M., Ding, Y.J. and Li, Z. (2013) First Harmonic with Wavelength Modulation Spectroscopy to Measure Integrated Absorbance under Low Absorption. *Optics Express*, **21**, 23724-23725. <https://doi.org/10.1364/OE.21.023724>
- [6] Du, Y.J., Peng, Z.M. and Ding, Y.J. (2018) High-Accuracy Sinewave-Scanned Direct Absorption Spectroscopy. *Optics Express*, **26**, 29550-29560. <https://doi.org/10.1364/OE.26.029550>
- [7] Reid, J. and Labrie, D. (1981) Second-Harmonic Detection with Tunable Diode-Lasers—Comparison of Experiment and Theory. *Applied Physics B*, **26**, 203-210. <https://doi.org/10.1007/BF00692448>
- [8] 蔡廷栋, 高光珍, 王敏锐, 王贵师, 高晓明. 高温高压下基于 TD LAS 的二氧化碳浓度测量方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(7): 1769-1773.
- [9] 李劲松, 高晓明, 吴涛, 谈图, 方黎, 张为俊. 灵敏的基于分布反馈式半导体激光波长调制光声光谱[J]. *原子与分子物理学报*, 2007, 24(1): 168-172.
- [10] Zhu, X. and Cassidy, D.T. (1997) Modulation Spectroscopy with a Semiconductor Diode Laser by Injection-Current Modulation. *Journal of the Optical Society of America B*, **14**, 1945-1950. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.14.001945>
- [11] Silver, J.A. (1992) Frequency-Modulation Spectroscopy for Trace Species Detection: Theory and Comparison among Experimental Methods. *Applied Optics*, **31**, 707-717. <https://doi.org/10.1364/AO.31.000707>
- [12] Rieker, G.B., Jeffries, J.B. and Hanson, R.K. (2009) Calibration-Free Wavelength-Modulation Spectroscopy for Measurements of Gas Temperature and Concentration in Harsh Environments. *Applied Optics*, **48**, 5546-5560. <https://doi.org/10.1364/AO.48.005546>
- [13] Farooq, A., Jeffries, J.B. and Hanson, R.K. (2009) Sensitive Detection of Temperature behind Reflected Shock Waves Using Wavelength Modulation Spectroscopy of CO₂ Near 2.7 μm . *Applied Physics B*, **96**, 161-173. <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3446-7>
- [14] Cai, T.D., Gao, G.Z., Chen, W.D., Liu, G. and Gao, X.M. (2011) Simultaneous Measurements of CO₂ and CO Using a Single Distributed-Feedback (DFB) Diode Laser near 1.57 μm at Elevated Temperatures. *Applied Spectroscopy*, **65**, 108-112. <https://doi.org/10.1366/10-06074>
- [15] Li, H.J., Rieker, G.B., Liu, X., Jeffries, J.B. and Hanson, R.K. (2006) Extension of Wavelength-Modulation Spectroscopy to Large Modulation Depth for Diode Laser Absorption Measurements in High-Pressure Gases. *Applied Optics*, **45**, 1052-1061. <https://doi.org/10.1364/AO.45.001052>
- [16] Chao, X., Jeffries, J.B., Hanson, R.K. (2012) Wavelength-Modulation-Spectroscopy for Real-Time, in Situ NO Detection in Combustion Gases with a 5.2 μm Quantum-Cascade Laser. *Applied Physics B*, **106**, 987-997. <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4839-y>
- [17] Sun, K., Chao, X., Sur, R., Goldenstein, C.S., Jeffries, J.B. and Hanson, R.K. (2013) Analysis of Calibration-Free Wavelength-scanned Wavelength Modulation Spectroscopy for Practical Gas Sensing Using Tunable Diode Lasers. *Measurement Science and Technology*, **24**, Article ID: 125203. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/12/125203>
- [18] Du, Y.J., Peng, Z.M. and Ding, Y.J. (2018) Wavelength Modulation Spectroscopy for Recovering Absolute Absorbance. *Optics Express*, **26**, 9263-9272. <https://doi.org/10.1364/OE.26.009263>
- [19] Posener, D.W. (1959) The Shape of Spectral Lines: Tables of the Voigt Profile. *Australian Journal of Physics*, **12**, 184-196. <https://doi.org/10.1071/PH590184>
- [20] 聂伟, 阚瑞峰, 许振宇, 姚路, 夏晖晖, 彭于权, 张步强, 何亚柏. 基于 TDLAS 技术的水汽低温吸收光谱参数测量[J]. *物理学报*. 2017, 66(20): 102-108.
- [21] Li, J.D., Du, Y.J., Peng, Z.M. and Ding Y.J. (2019) Measurements of Spectroscopic Parameters of CO₂ Transitions for Voigt, Rautian, Galatry and Speed-Dependent Voigt Profiles Near 1.43 μm Using the WM-DAS Method. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **224**, 197-205. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.11.014>
- [22] Sun, K., Khan, A., Miller, D.J., Rafferty, K., Schreiber, J., Puzio, C., Portenti, M., Silver, J. and Zondlo, M.A. (2010)

Open-Path Atmospheric N₂O, CO, and NH₃ Measurements Using Quantum Cascade Laser Spectroscopy. AGU Fall Meeting Abstracts, San Francisco, CA, B13E 08.

- [23] Lan, L.J., Ding, Y.J., Peng, Z.M., Du, Y.J. and Liu, Y.F. (2014) Calibration-Free Wavelength Modulation for Gas Sensing in Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy. *Applied Physics B*, **117**, 1211-1219. <https://doi.org/10.1007/s00340-014-5945-4>
- [24] Goldenstein, C.S., Almodóvar, C.A., Jeffries, J.B., Hanson, R.K. and Brophy, C.M. (2014) High-Bandwidth Scanned-Wavelength Modulation Spectroscopy Sensors for Temperature and H₂O in a Rotating Detonation Engine. *Measurement Science and Technology*, **25**, Article ID: 105104. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/25/10/105104>