

文章编号 1004-924X(2024)03-0317-07

光强非线性响应下的光致热弹光谱光强修正

陈祥¹, 刘浩^{1,2}, 姚路¹, 许振宇¹, 胡迈^{3*}, 阚瑞峰^{1*}

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽合肥 230031;

2. 中国科学技术大学, 安徽合肥 230026;

3. 香港中文大学, 香港 999077)

摘要:提出了基于光强非线性响应的光致热弹光谱光强修正方法, 实现了激光光强的准确修正。控制 DFB 激光器工作于波长调制模式, 设置激光调制频率为 16 369.75 Hz, 通过光纤放大器增强其出射光强非线性项的幅值, 光束经多次反射池后汇聚于石英音叉根部激发光热信号, 采用数字锁相放大器解调得到对应的谐波信号, 通过多项式拟合谐波信号背景, 反演得到与浓度及光强分别对应的谐波信号。实验结果表明, 当光强从 22.03 mW 变化至 3.16 mW, 谐波信号背景幅值与光强具有良好的线性关系, 线性相关系数大于 0.998, 归一化后的谐波信号幅值波动小于 0.37%。针对甲烷测量, 系统在较大的浓度范围内具有良好的线性响应, 谐波信号信噪比表明系统的最低检测限达 0.22×10^{-6} 。该研究为光致热弹光谱的光强修正提供了一种新的方法, 可有效提高 LITES 系统在长期测量应用中的稳定性。

关键词:光致热弹光谱; 谐波信号; 非线性响应; 多项式拟合; 光强修正

中图分类号: O433.1; O433.4 文献标识码: A doi: 10.37188/OPE.20243203.0317

Light intensity correction for light-induced thermoelastic spectroscopy based on nonlinear response of light intensity

CHEN Xiang¹, LIU Hao^{1,2}, YAO Lu¹, XU Zhenyu¹, HU Mai^{3*}, KAN Ruifeng^{1*}

(1. Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

* Corresponding author, E-mail: maihu@cuhk.edu.hk; kanruifeng@aiofm.ac.cn

Abstract: This study presents a method for correcting light intensity in light-induced thermoelastic spectroscopy (LITES) using a nonlinear light intensity response, enabling precise light intensity corrections. The DFB laser, set to a wavelength modulation mode at a frequency of 16369.75 Hz, benefits from enhanced nonlinear light intensity due to a fiber amplifier. The laser beam traverses a multi-pass cell before focusing on the quartz tuning fork (QTF) base, generating a thermoelastic signal. A lock-in amplifier demodulates the harmonic signal, and polynomial fitting of the harmonic signal's baseline extracts harmonics related to both concentration and light intensity. Experimental data reveal a strong linear correlation (coefficient > 0.998) between the baseline amplitude of the harmonic signal and light intensity as it varies from 22.03 mW to 3.16 mW, with normalized harmonic signal amplitude variation under 0.37%. In

收稿日期: 2023-10-17; 修订日期: 2023-11-17.

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (No. 2020YFA0405703); 装备发展部型号研制项目 (No. 2005CS016)

methane detection, the system demonstrates a robust linear response across a broad concentration range, with harmonic signal noise ratios indicating a detection threshold as low as 0.22×10^{-6} . This research offers a novel approach for LITES light intensity correction, significantly enhancing system stability for prolonged measurements.

Key words: light-induced thermoelastic spectroscopy; harmonic signal; nonlinear response; polynomial fitting; light intensity correction

1 引言

光致热弹光谱(Light-Induced Thermoelastic Spectroscopy, LITES)^[1-3]是一种基于石英音叉及光致热弹效应的吸收光谱测量技术,具有高灵敏、快速响应、高选择性等特点,目前已在多个领域得到了应用^[4-6]。在应用中,激光光源通常工作于波长调制模式,控制激光光束入射于石英音叉表面,石英音叉则会吸收与其共振频率相同的激光能量,基于光致热弹效应产生机械振动以及压电电流,结合跨阻放大及锁相技术可得到与浓度相关的谐波信号。和常见的光电探测器相比,LITES技术采用的石英音叉具有更宽的波长响应、极窄的频率响应带宽以及更加廉价的成本^[7-9]。

石英音叉共振频率带宽较窄通常在数个赫兹以内^[10-13],仅能实现与其共振频率相匹配的谐波信号测量,难以和波长调制光谱^[14-15]技术一样实现一次谐波、二次谐波、三次谐波等信号的同步反演。因此,LITES技术目前主要聚焦于二次谐波(2f)信号及浓度信息的获取,在长期测量应用中激光光强的抖动及漂移会导致谐波信号幅值变化,从而影响系统的测量准确性。为了解决上述问题,Xu等提出了基于双频调制的双谐波同步测量方法,激发的2f信号和1f信号频率位于石英音叉共振频率两侧,实现了2f信号的光强修正^[16]。然而,由于双谐波频率间隔较大为2 Hz,当石英音叉带宽极窄时,测得的谐波信号衰减得较为严重。Liu等报道了具有光强抖动免疫特点的基于1f相位角的LITES测量方法^[17],但该方法无法实现多谐波信号的同步测量,且需要两路锁相放大器,增加了系统

的复杂性。

本文提出了一种应用于LITES技术的光强修正方法,控制激光器工作于波长调制模式,采用光纤放大器放大激光出射光强,同时可增加光强非线性响应项的幅值,根据2f信号无吸收背景结合多项式拟合法得到整个扫描范围内完整的非线性响应背景信号,采用非线性响应背景幅值归一化扣除背景后的2f信号,从而实现LITES浓度反演结果的光强修正。

2 理论

当DFB激光器注入电流受到正弦信号调制时,激光频率及输出光强分别为^[18]:

$$v(t) = \bar{v} + a \cos(\omega t), \quad (1)$$

$$I(t) = \bar{I}_0 [1 + i_0 \cos(\omega t + \varphi_1) + i_2 \cos(2\omega t + \varphi_2)], \quad (2)$$

其中: \bar{v} 是激光中心频率, a 是调制深度, ω 是调制频率, \bar{I}_0 是平均光强, i_0 和 i_2 表示光强线性和非线性响应项的幅值, φ_1 和 φ_2 为线性和非线性项的相位。

光致热弹光谱信号 S_{LITES} 为^[19]:

$$S_{\text{LITES}} = kI(t)(1 - SPCL\varphi(v)), \quad (3)$$

其中: k 为光致热弹系数, S 是线强, P 是气压, C 为气体浓度, L 是光程, $\varphi(v)$ 为归一化的线型函数。将式(2)代入式(3),并将吸光度展开为傅里叶余弦级数可得:

$$S_{\text{LITES}} = k\bar{I}_0 [1 + i_0 \cos(\omega t + \varphi_1) + i_2 \cos(2\omega t + \varphi_2)] (1 - \sum_{m=0}^{\infty} H_m(\bar{v}, a) \cos(m\omega t)), \quad (4)$$

其中 H_m 是 m 阶傅里叶系数。将上述公式乘以

cos(2ωt)并通过低通滤波可得到二次谐波信号:

$$X_{2f} = \frac{1}{2} k \bar{I}_0 [H_2 + \frac{1}{2} i_0 (H_1 + H_3) \cos \varphi_1 + i_2 (1 + H_0 + \frac{1}{2} H_4) \cos \varphi_2], \quad (5)$$

其中 $i_2(1 + H_0 + \frac{1}{2} H_4) \cos \varphi_2$ 为非线性项,是由激光光强的非线性响应导致的。当无气体吸收时,式(5)可进一步简化为:

$$X_{2f,0} = \frac{1}{2} k \bar{I}_0 i_2 \cos \varphi_2. \quad (6)$$

二次谐波信号背景 $X_{2f,0}$ 与光强成正比且与待测气体浓度无关,因此,可采用二次谐波信号背景计算激光光强,但通常情况下非线性项幅值 i_2 较小,测得的二次谐波信号背景幅值较低,难以满足光强准确修正的需求。因此,在基于光纤放大器^[20]的 LITES 技术的应用中,激光功率较高导致非线性项幅值较大,可采用该背景信号实现准确的光强修正。

3 实验装置

实验系统如图 1 所示,由函数发生器产生低频锯齿扫描信号以及高频正弦调制信号,二者叠加后输入激光驱动模块控制激光器产生调制信号。选择 NEL 公司中心波长为 1 654 nm 的激光器作为光源,调制信号频率为石英音叉共振频率的一半,激光出射光束耦合至光纤放大器(Thorlabs, BOA1080P)从而增强激光出射光强,可有效增加光强非线性响应项的幅值。放大后的激光光束耦合至多次反射池,多次反射池的光程为 3 m,出射光束经过准直器后汇聚于石英音叉根部激发光热信号,经跨阻放大器放大后由数字锁相放大器(Stanford, RS865A)解调,从而得到对应的二次谐波信号。采用数据采集单元(NI USB- 6361)实时采集二次谐波信号并传输至上位机进行处理,数据采样率为 1.2 kS/s,采样精度为 16 bit,采集的原始光谱数据平均 5 次以增强信噪比。

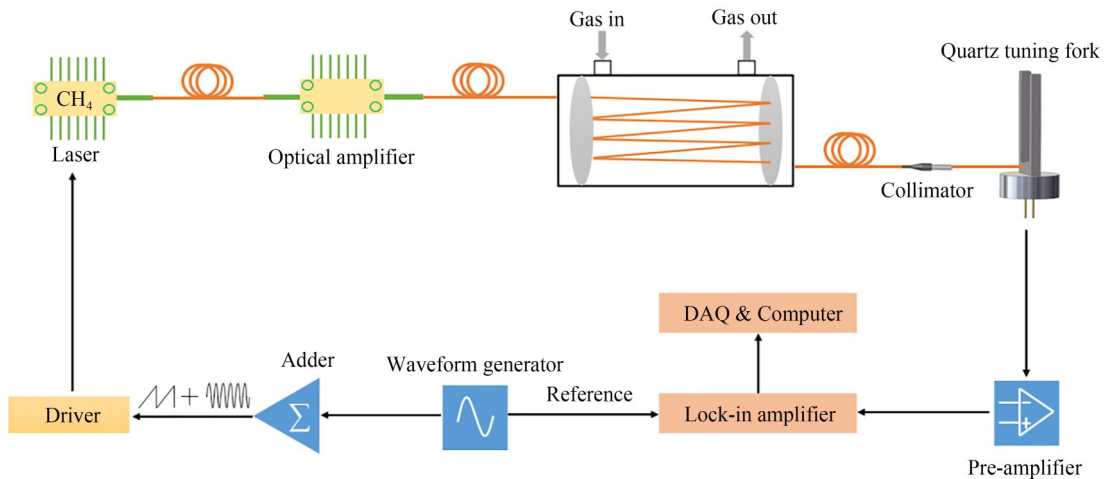


图 1 LITES 测量系统示意图
Fig. 1 Schematic diagram of LITES measurement system

4 测量结果

4.1 石英音叉中心共振频率标定

采用函数发生器产生频率为 32 719.00~32 758.00 Hz 的正弦信号,设置频率递进值为 1.00 Hz,将上述信号输入至石英音叉并实时采

集输出正弦信号的幅值,测量结果如图 2 所示。采用洛伦兹线型函数可以较好地拟合石英音叉输出信号的幅值,依据拟合结果得到石英音叉中心的共振频率为 32 739.50 Hz,响应带宽为 6.18 Hz,品质因子为 5 297。在后续实验中,设置激光器的调制频率为 16 369.75 Hz。

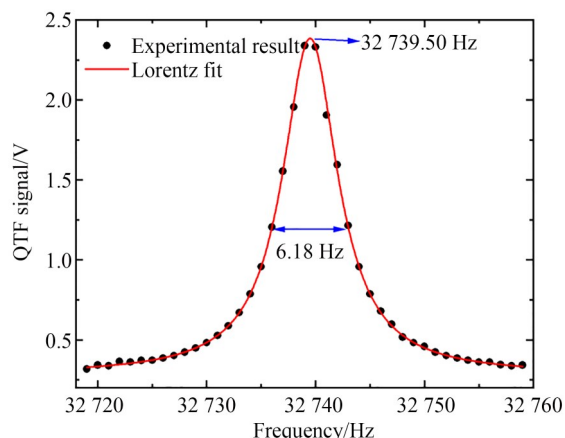
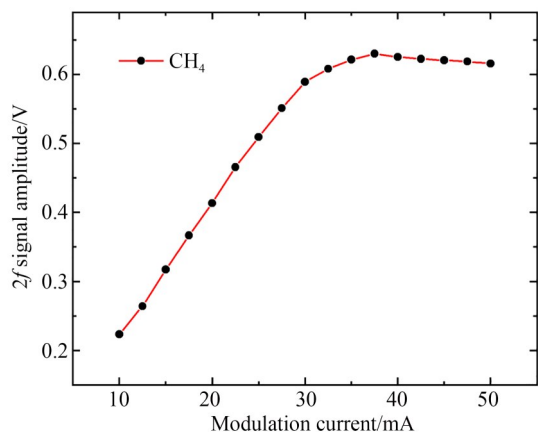


图 2 石英音叉频率响应曲线

Fig. 2 Frequency response curve of QTF

4.2 调制深度优化

激光调整深度由调制电流决定,需要优化其幅值以获得最佳的 $2f$ 信号。设置激光锯齿扫描电流频率为 0.04 Hz,调制正弦频率设置为 16 369.75 Hz,向测量池内分别通入固定浓度的 CH_4 标准气体以及高纯 N_2 ,解调得到 $2f$ 信号并扣除高纯 N_2 条件下的背景,计算谐波信号幅值随调制电流的关系,如图 3 所示。当调制电流达 37.5 mA 时, $2f$ 信号幅值最高,因此,在后续的实验中设置激光器的调制电流为 37.5 mA。

图 3 $2f$ 信号幅值随调制深度的变化曲线Fig. 3 Variation of modulation currents with $2f$ signal amplitudes

4.3 基于非线性响应的光强修正

为了展示基于非线性响应的 LITES 光强修正效果,采用光衰减器依次调节激光输出光强为

22.03 mW 至 3.16 mW,向多次反射池内分别通入高纯 N_2 以及 100×10^{-6} 的 CH_4 标准气体,记录不同光强下解调得到的 $2f$ 信号。图 4(a) 中黑色实线为高纯 N_2 条件下测得的谐波信号,即式(6)所描述的无吸收条件下光强非线性响应背景信号,因采用锯齿信号扫描激光器的注入电流,考虑光放大器的增益随输入光功率的增加而减小,可通过多项式拟合 $2f$ 信号背景项。图 4(a) 中红色实线为采用 4 阶多项式拟合非线性背景得到的曲线(彩图见期刊电子版),图 4(b) 为拟合残差,拟合结果较好且残差最大值低于非线性背景幅值的 1.0%,因此,可以采用 4 阶多项式实现非线性背景的准确拟合。

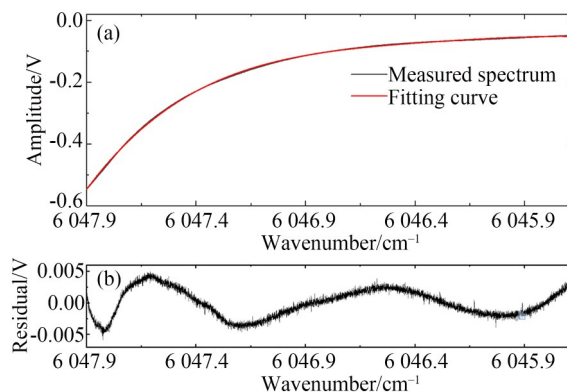
图 4 (a) 高纯 N_2 条件下的非线性背景及其多项式拟合和 (b) 拟合残差Fig. 4 (a) Nonlinear background and its polynomial fitting under purity N_2 condition and (b) fitting residuals

图 5(a) 中的黑色实线为 100×10^{-6} CH_4 及 22.03 mW 光强条件下测得的原始 $2f$ 信号,采用该曲线前后两段红色标记处的无吸收背景作为基线进行 4 阶多项式拟合得到非线性背景,即图 5(a) 中橙色实线(彩图见期刊电子版),拟合基线需选取整个扫描光谱范围内无吸收的光谱区域,从而避免气体吸收造成的拟合背景失真。将原始 $2f$ 信号扣除拟合得到的非线性背景即可得到无背景的 $2f$ 信号,如图 5(b) 所示。因此,可采用拟合得到的非线性背景幅值来反演光强,采用扣除背景的 $2f$ 信号幅值来反演浓度,从而实现 LITES 浓度信号的光强修正。

图 6(a) 展示了不同光强下的原始 $2f$ 信号,采用上述方法处理原始 $2f$ 信号分别得到对应的

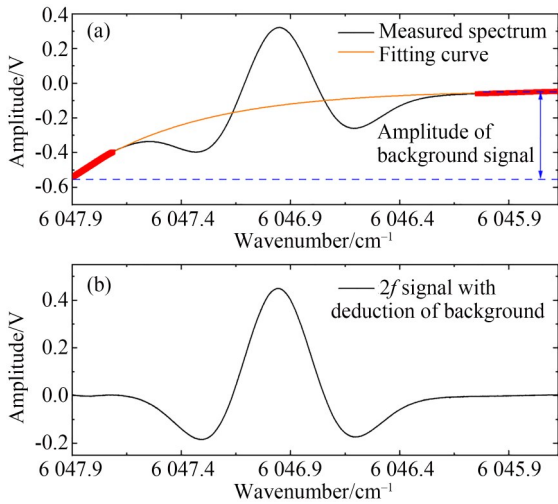


图 5 (a) 100×10^{-6} CH_4 条件下的 $2f$ 信号及其非线性背景的多项式拟合; (b) 扣除非线性背景后的 $2f$ 信号
Fig. 5 (a) $2f$ signal of 100×10^{-6} CH_4 and polynomial fitting of its nonlinear background; (b) $2f$ signal with deduction of nonlinear background

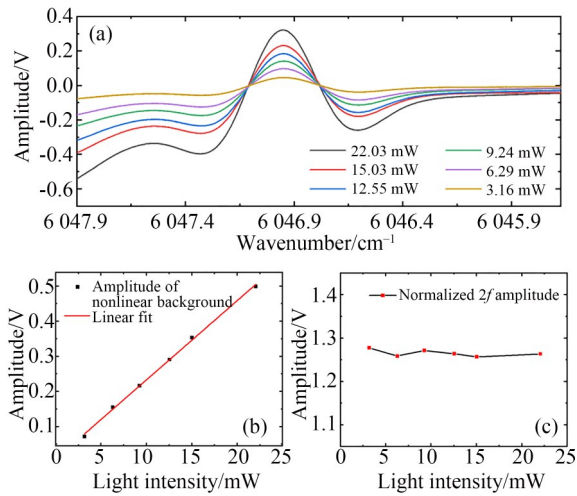


图 6 (a) 不同光强下的 $2f$ 信号; (b) 不同光强下的非线性背景幅值; (c) 不同光强下的归一化 $2f$ 信号幅值
Fig. 6 (a) $2f$ signals under different light intensities; (b) Amplitudes of nonlinear background under different light intensities; (c) Amplitudes of normalized $2f$ signals under different light intensities

非线性背景及扣除背景的 $2f$ 信号。图 6(b) 展示了非线性背景的幅值与光强的关系,二者之间的线性相关系数可达 0.998。图 6(c) 展示了不同光强下采用非线性背景幅值归一化的 $2f$ 信号幅值。可以发现,归一化的 $2f$ 信号幅值对光强变化具有较好的免疫作用,在 3.16~22.03 mW

的光强内,归一化 $2f$ 信号幅值的偏差在 0.37% 以内。

4.4 气体浓度标定及检测限

向多次反射池内依次通入高纯 N_2 以及不同浓度的标准 CH_4 气体 (20×10^{-6} , 40×10^{-6} , 60×10^{-6} , 80×10^{-6} , 100×10^{-6}), 图 7(a) 列出了同步采集的 $2f$ 信号, 图 7(b) 展示了归一化 $2f$ 信号的幅值与浓度的关系, 二者之间具有良好的线性响应关系, 线性相关系数为 0.999。采用 CH_4 浓度为 100×10^{-6} 条件下计算得到的光谱信号估算系统检测限, 结果如图 7(c) 所示。无吸收处的 $2f$ 信号的标准偏差为 2.77 mV, 计算得到该浓度下光谱信号的信噪比为 455, 对应的 CH_4 检测限为 0.22×10^{-6} 。

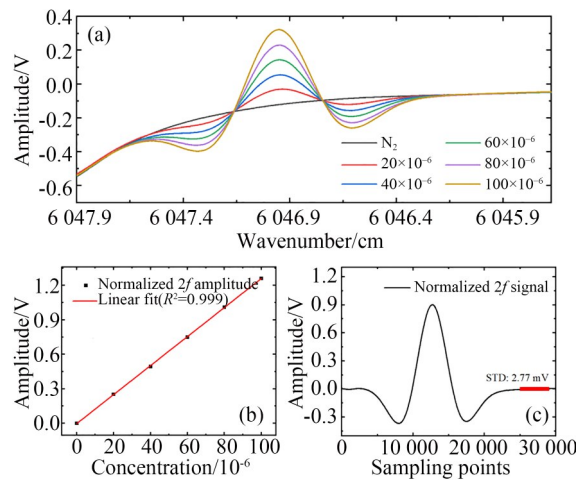


图 7 (a) 不同浓度下的 $2f$ 信号; (b) 浓度标定曲线; (c) 检测限估算
Fig. 7 (a) $2f$ signals under different concentrations; (b) Concentration calibration curve; (c) Evaluation of detection limit

5 结 论

本文介绍了基于光强非线性响应的 LITES 光强修正方法, 采用光纤放大器放大激光出射光强, 同时可增加光强非线性响应项的幅值。根据 $2f$ 信号无吸收背景结合多项式拟合法得到整个扫描范围内完整的非线性响应背景信号, 采用非线性响应背景幅值归一化扣除背景后的 $2f$ 信号, 从而实现 LITES 浓度反演结果的光强修正。实现结果表明, 该浓度反演方法在较大的光强变化

范围内可准确修正浓度计算结果,测量系统对不同气体浓度具有良好的线性响应,依据光谱信噪比计算结果,系统针对 CH_4 的最低检测限为 0.22×10^{-6} 。该光强修正方法可有效提高 LI-

TES 系统在长期测量应用中的稳定性,适用于激光功率较高及光强非线性响应较强的应用场合,在中红外波段可通过适当增加调制深度来提高光强非线性响应项的幅值。

参考文献:

- [1] MA Y F, HE Y, TONG Y, *et al.* Quartz-tuning-fork enhanced photothermal spectroscopy for ultra-high sensitive trace gas detection [J]. *Optics Express*, 2018, 26(24): 32103-32110.
- [2] 姜存广, 代佳亮, 李瑞凯, 等. 光致热弹光谱气体检测技术研究进展[J]. 中国光学, 2023, 16(2): 229-242.
- LOU C G, DAI J L, LI R K, *et al.* Research progress of gas detection based on laser-induced thermoelastic spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2023, 16(2): 229-242. (in Chinese)
- [3] ZHOU S, XU L G, CHEN K, *et al.* Absorption spectroscopy gas sensor using a low-cost quartz crystal tuning fork with an ultrathin iron doped cobaltous oxide coating[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 326: 128951.
- [4] LANG Z T, QIAO S D, MA Y F. Fabry - Perot-based phase demodulation of heterodyne light-induced thermoelastic spectroscopy [J]. *Light: Advanced Manufacturing*, 2023, 4(3): 1.
- [5] LIU X N, MA Y F. New temperature measurement method based on light-induced thermoelastic spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2023, 48(21): 5687-5690.
- [6] MA Y F, LIANG T T, QIAO S D, *et al.* Highly sensitive and fast hydrogen detection based on light-induced thermoelastic spectroscopy [J]. *Ultrafast Science*, 2023, 3: 0024.
- [7] DING J Y, HE T B, ZHOU S, *et al.* Quartz tuning fork-based photodetector for mid-infrared laser spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2018, 124(5): 78.
- [8] ZHENG K Y, ZHENG C T, HU L E, *et al.* Light-induced off-axis cavity-enhanced thermoelastic spectroscopy in the near-infrared for trace gas sensing [J]. *Optics Express*, 2021, 29(15): 23213-23224.
- [9] LOU C G, LIU X, WANG Y, *et al.* Miniature quartz tuning fork-based broad spectral coverage and high detectivity infrared spectroscopy [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2022, 126: 104322.
- [10] LIU X N, QIAO S D, HAN G W, *et al.* Highly sensitive HF detection based on absorption enhanced light-induced thermoelastic spectroscopy with a quartz tuning fork of receive and shallow neural network fitting [J]. *Photoacoustics*, 2022, 28: 100422.
- [11] XU L G, LIU K, LIANG J Q, *et al.* Micro-quartz crystal tuning fork-based photodetector array for trace gas detection [J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(17): 6955-6961.
- [12] WU Q, LV H H, LI J M, *et al.* Side-excitation light-induced thermoelastic spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2023, 48(3): 562-565.
- [13] 房超, 乔顺达, 何应, 等. T 字头石英音叉的设计及其气体传感性能 [J]. 光学学报, 2023, 43(18): 3788/AOS231163.
- FANG CH, QIAO SH D, HE Y, *et al.* Design and sensing performance of T-shaped quartz tuning Forks [J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(18): 3788/AOS231163. (in Chinese)
- [14] 郭松杰, 刘建鑫, 周月婷, 等. 基于电流扫描波长响应函数直接确定正弦波扫描波长调制光谱中 DFB 激光器的相对波长响应 [J]. 光学精密工程, 2019, 27(11): 2281-2288.
- GUO S J, LIU J X, ZHOU Y T, *et al.* Direct determination of relative wavelength response of DFB lasers in sinusoidal scanning wavelength modulation spectra based on current scanning wavelength response function [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2019, 27(11): 2281-2288. (in Chinese)
- [15] 陈昊, 鞠昱, 韩立. TDLAS 波长调制法中调制深度与高次谐波中心幅值关系的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(12): 3676-3681.
- CHEN H, JU Y, HAN L. Research on the relationship between modulation depth and center of high order harmonic in TDLAS wavelength modulation method [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(12): 3676-3681. (in Chinese)
- [16] XU L G, LI J S, LIU N W, *et al.* Quartz crystal tuning fork based $2f/1f$ wavelength modulation

- spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 267: 120608.
- [17] LIU H, CHEN X, HU M, *et al.* Light-induced thermoelastic spectroscopy by employing the first harmonic phase angle method [J]. *Optics Communications*, 2023, 530: 129155.
- [18] 魏敏. 基于CW-QCL的长光程温度气体高灵敏检测方法研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
WEI M. *Research on Long-optical-path High Sensitive Detection Method for Greenhouse Gases Based on CW-QCL* [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017. (in Chinese)
- [19] CHEN X, HU M, LIU H, *et al.* Light intensity correction for quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy using photothermal baseline [J]. *Frontiers in Physics*, 2022, 10: 1009843.
- [20] LANG Z T, QIAO S D, HE Y, *et al.* Quartz tuning fork-based demodulation of an acoustic signal induced by photo-thermo-elastic energy conversion [J]. *Photoacoustics*, 2021, 22: 100272.

作者简介:



陈祥(1991—),男,江苏扬州人,博士研究生,2018年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事红外吸收光谱方面的研究。E-mail: xchen@aiofm.ac.cn

通讯作者:



阚瑞峰(1977—),男,辽宁锦州人,博士,研究员,2000年于长春理工大学获得学士学位,2003年、2006年于中国科学院安徽光机所分别获得硕士和博士学位,主要从事光学与光谱学方面的研究。E-mail: kanruifeng@aiofm.ac.cn

通讯作者:



胡迈(1988—),男,湖南岳阳人,博士研究生,2021年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事红外吸收光谱方面的研究。E-mail: maihu@cuhk.edu.hk