

增强吸收光谱技术的研究进展及展望

任颐杰^{1,2}, 颜昌翔^{1*}, 徐嘉蔚^{1,2}

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:光程吸收光谱技术是吸收光谱技术发展中的一个重要分支,近年来基于不同光源技术、吸收腔技术、探测方式的光程吸收光谱技术大量涌现。随着对探测灵敏度和吸收光程长度需求的提高,出现了基于增强吸收原理的光程吸收光谱技术,包括:积分腔光谱(ICOS)、腔增强吸收光谱(CEAS)和腔衰荡光谱(CRDS)。增强吸收光谱技术具有高光谱分辨率、高灵敏度、快速响应、便携等优势,但至今缺乏统一的概念和明确的分类依据。本文梳理了吸收光谱技术的发展历程,明确了多光程吸收光谱技术的概念。依据吸收腔内是否发生谐振吸收,提出了基于谐振原理的吸收光谱技术这一概念,分析总结了谐振吸收光谱技术的研究现状,并对这些技术在各领域的应用进行概述。最后,对谐振吸收光谱技术中关键技术的未来发展进行了展望。

关键词:光谱学;谐振吸收光谱技术;腔增强吸收光谱;腔衰荡光谱

中图分类号:O433.1

文献标志码:A

doi: 10.37188/CO.2022-0246

Development and prospects of enhanced absorption spectroscopy

REN Yi-jie^{1,2}, YAN Chang-xiang^{1*}, XU Jia-wei^{1,2}

(1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences,

Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding author, E-mail: yancx0128@126.com

Abstract: Optical path absorption spectroscopy is an important branch of absorption spectroscopy. In recent years, there has been a proliferation of optical path absorption spectroscopy techniques based on different light source technologies, absorption cavity technologies, and detection methods. As the demands on detection sensitivity and absorption optical path length increased, optical path absorption spectroscopy techniques based on the principle of enhanced absorption emerged, including integrated cavity spectroscopy (ICOS), cavity-enhanced absorption spectroscopy (CEAS) and cavity ring-down spectroscopy (CRDS). Enhanced absorption spectroscopy is advantageous for its high spectral resolution, high sensitivity, fast response time, and portability, but it presently lacks a unified concept and clear classification criteria. This paper compares the development history of absorption spectroscopy techniques and clarifies the concept of their multi-optical path. Based on whether resonant absorption occurs in the absorption cavity, the concept of absorption spectroscopy techniques based on resonance is proposed, and the current research status of resonant absorption

收稿日期:2022-11-28; 修订日期:2023-01-03

基金项目:国家自然科学基金(No. 61805235, No. 61905241, No.61875192)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 61805235, No. 61905241, No. 61875192)

spectroscopy techniques is analyzed and summarized, and the applications of this technique in various fields are outlined. Finally, the future development of key technologies in resonance absorption spectroscopy is envisioned.

Key words: spectroscopy; resonance absorption spectroscopy; cavity enhanced absorption spectroscopy; cavity ring-down spectroscopy

1 引言

吸收光谱技术在光谱学分析、大气环境监测、工业过程控制、生物医疗诊断等领域有着日益重要的作用。基于光程吸收原理的吸收光谱技术逐渐发展成为了光谱吸收领域的一个重要分支,其与转化吸收光谱技术相比具有更强的环境适应性和快速便携的优势^[1-2]。光程吸收光谱技术是光源在气体特征吸收光谱处光束与气体直接作用,不发生化学性质转换,以吸收光程长度衡量气体浓度的一种吸收光谱技术。吸收光程长度决定了仪器的检测精度。

随着激光技术的发展,光程吸收光谱技术由前期的氙灯、LED 为光源发展为由激光为光源的激光吸收光谱技术^[3-4],实现了高光谱分辨率和高灵敏度检测。随着激光技术的不断进步,出现了基于激光调谐技术的可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术^[5-6]。通过光学设计方法增加腔内循环吸收光程的多光程直接吸收光谱技术,受吸收腔原理的限制,这类仪器体积较大。因此,开发一款吸收光程更长、重量更轻的仪器成为吸收光谱领域的重要发展方向。腔增强吸收光谱(CEAS)技术和腔衰荡光谱(CRDS)技术应运而生^[7]。

CEAS 和 CRDS 具有超长吸收光程是由于其使用了谐振吸收腔。现在对于这几种增强吸收光谱技术的分类还没有统一的依据,ICOS、CEAS、CRDS 都具有增强吸收性质,却基于不同的增强机理。CEAS、CRDS 都具有谐振吸收腔,需要稳频、调谐等谐振控制系统。两者谐振原理类似,分别是基于积分光强和时间差值两种探测方式,各自也有不同的发展历程。

本文介绍了吸收光谱技术的发展历程,对转化吸收光谱技术与光程吸收光谱技术进行了系统分类。梳理了光程吸收光谱技术的发展脉络。明确了增强吸收光谱技术的概念,依据吸收腔内是否发生谐振吸收,提出了谐振吸收光谱技术的概

念。针对谐振吸收光谱技术中的 CEAS 和 CRDS,对其典型结构和应用领域进行了总结。基于其谐振吸收特性,对谐振吸收光谱技术中的关键技术发展提出了展望。

2 吸收光谱技术

吸收光谱技术是光谱学中的一个重要分支,由吸收光谱学与 Beer-Lambert 定律为原理的吸收光谱技术,逐渐发展成了一门对分子原子进行定量分析的系统科学。本章介绍了吸收光谱学的发展历程和 Beer-Lambert 定律的分析方法,并对吸收光谱技术进行了分类。

2.1 Beer-Lambert 定律

Beer-Lambert 定律是吸收光谱技术的重要理论基础。当光束中的光子与物质发生相互作用时,光子的频率满足 Bohr 条件($\nu=(E_2-E_1)/h$),此时,原子或分子会由低能级的基态跃迁至高能级的激发态,同时光束的能量会减弱。该定律建立了浓度与吸收光程之间的定量关系,是吸收光谱技术精确测定特定气体浓度的基础。

Beer-Lambert 定律可以描述为:当光束穿过吸收物质时,初始光强 I_0 会变为 I_t 。

$$I_t(\nu)=I_0(\nu)\exp[-\alpha(\nu)L]=I_0(\nu)\exp[-PS(T)\phi(\nu)XL], \quad (1)$$

其中 $\alpha(\nu)$ 为分子或原子的吸收系数, $S(T)$ 是气体特征谱线的吸收强度, P 为介质气体的压强, X 为气体的体积浓度, L 为吸收光程。 $\phi(\nu)$ 表示线型函数,与温度、压强和气体成分及含量有关,其受到温度压强等各种因素的影响可以被展宽为洛伦兹线型、多普勒线型、佛格特线型。

2.2 吸收光谱技术的分类方法

由于光源技术的更迭以及光束与物质的作用机理,一直都没有对吸收光谱技术的明确划分。本章依据吸收过程中待测物质的化学性质是否发生改变,将其分为转化吸收光谱技术与光程吸收光谱技

术。在应用更为广泛的光程光谱技术中, 光谱分辨率与吸收灵敏度随着光源技术的进步以及增强吸收技术的使用而不断提高。依据光源的类型可以分为宽光源吸收光谱技术和激光吸收光谱技术; 依据光源是否调谐可分为直接吸收光谱技术与可调谐吸收光谱技术。随着各种增强吸收光谱技术的提出, 吸收光谱技术需要更明确的分类依据。

转化吸收光谱技术是指通过检测气体吸收光能产生的光子信息或光声信号等信息来反演气体浓度的一种技术。在激光诱导荧光技术(LIF)中, 气体分子首先被电磁场激发, 然后衰变到它基态上同时发出光子, 最后通过测量荧光光谱反演气体浓度^[8-9]。共振增强多光子电离技术(REMPI)中通过吸收光子将气体分子电离, 通过不同波长产生的离子数, 得到光子电离光谱^[10-12]。光声光谱技术(PAS)虽然没有测量被动激发的光子或离子, 但是建立了气体吸收线强与声波信号强弱之间的联系^[13]。图1为转化吸收光谱技术中的3种典型技术的原理图。

光程吸收光谱是在不改变物质物理化学状态的基础上, 直接通过吸收光程长度相关量, 反演样品浓度等信息。随着激光技术的出现, 可调谐半导体激光吸收光谱是目前最简单且应用范围最广的一种光程吸收光谱技术。后来随着一系列光源调制手段的加入, 比如波长调制光谱(WMS)和频率调制光谱(FMS), 以及各种增强吸收光谱技术的出现, 光程吸收光谱技术的光谱分辨率、响应速度以及测量精度实现了质的飞跃。光程吸收光谱技术与转化吸收光谱技术的分类如图2所示。

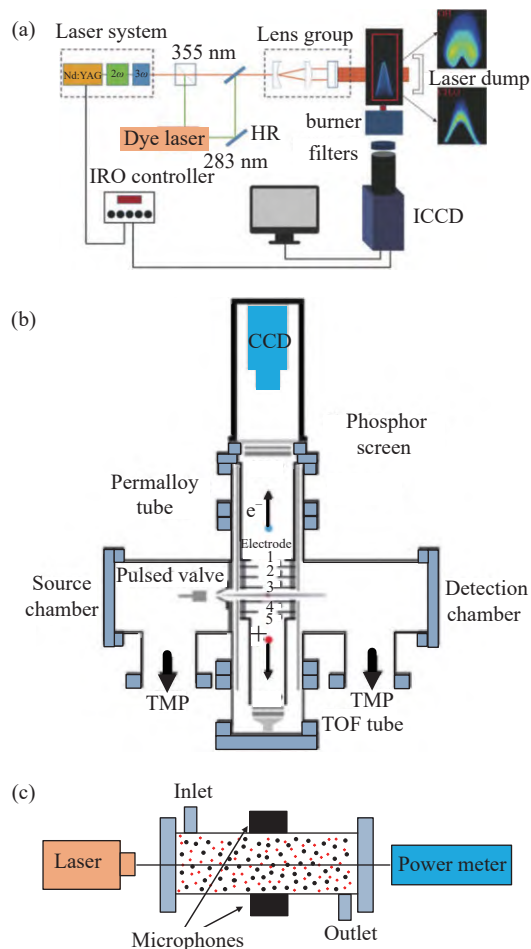


图1 转化吸收光谱技术原理图。(a)激光诱导荧光技术; (b)共振增强多光子电离技术; (c)光声光谱技术

Fig. 1 Schematic diagram of conversion absorption spectroscopy technology. (a) Laser induced fluorescence-(LIF); (b) resonance enhanced multiphoton ionization-(REMPI); (c) photoacoustic spectroscopy (PAS)

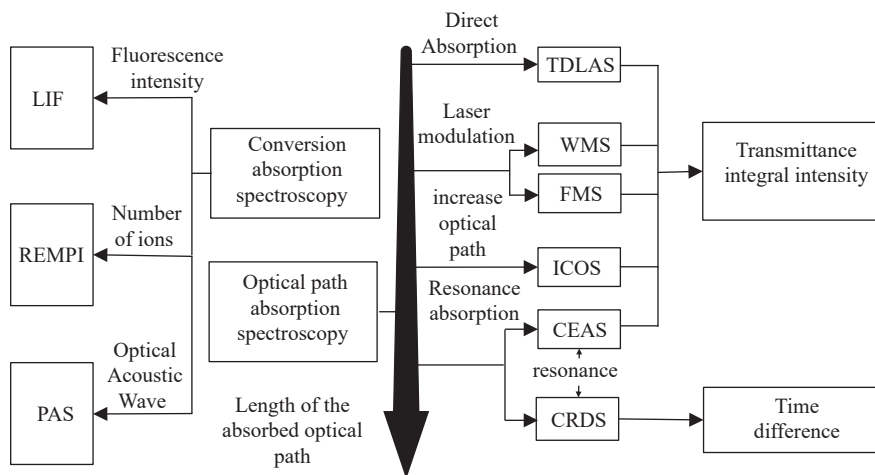


图2 光程吸收光谱技术与转化吸收光谱技术的分类图

Fig. 2 Classification of optical path absorption spectroscopy and conversion absorption spectroscopy

3 光程吸收光谱技术

在激光技术出现之前,采用非相干光源的吸收光谱技术,例如傅立叶变换光谱仪(FITR)、非分散红外(NDIR)^[3-4],虽然具有稳定性好、光谱范围宽等优点,但是它们的光谱分辨率是由与其搭配使用的光谱分析仪决定的,从而限制了非相干光源吸收光谱仪的分辨本领。

Scharf 利用波长范围为 2~4.5 μm 的微型 FITR 实现了 8~40 nm 的检测分辨率^[14],以二氧化碳检测为例,其还不足以分辨单个气体线。使用滤波器的 NDIR,可以测量多个气体吸收波段,其有效分辨率更高。因此,宽光源的光程吸收技术需要综合考虑光谱分辨率、检测的气体数量和气体检测极限。

由于激光具有窄线宽的优势,故对于特定气体在特定吸收谱线处可实现更高的光谱分辨率。同时,由于光源调制技术的加入,激光吸收光谱技术可以获取更丰富的谐波信息,提高系统信噪比。由于采用了不同光源和吸收腔,故增加吸收光程的方案包括基于谐振原理和基于非谐振原理两种(图 3,彩图见期刊电子版)。非谐振原理的

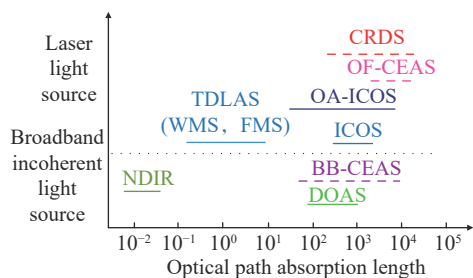


图 3 不同光程吸收光谱技术的吸收光程长度。非分散红外(NDIR)、差分吸收光谱(DOAS)、可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)、积分腔光谱(ICOS)、离轴积分腔输出光谱(OA-ICOS)、宽带腔增强吸收光谱(BB-CEAS)、离轴腔增强吸收光谱(OF-CEAS)、腔衰荡光谱(CRDS)

Fig. 3 Absorption optical paths length in different optical path absorption spectroscopy technologies: non-dispersive (NDIR), differential optical absorption spectroscopy (DOAS), tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS), integrated cavity output spectroscopy (ICOS), off-axis ICOS (OA-ICOS), broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy (BB-CEAS), optical feedback CEAS (OF-CEAS), and cavity ring-down spectroscopy (CRDS)

离轴积分腔技术增强吸收是由于加入了长光程吸收腔,激光极低的发散角可以使光束在数公里的吸收路径中不会过度发散。基于谐振的增强吸收方案中,腔增强吸收光谱、腔衰荡光谱,由于其吸收光程得到更大的提升使其成为吸收光谱领域的经典技术。两种技术同时兼具高光谱分辨率、高吸收灵敏度的特点,在实现快速测量的同时还具有便携的优势。

3.1 短光程吸收光谱技术

相较于一些普通光源的吸收光谱技术,可调谐半导体激光吸收光谱同样具有其他激光吸收光谱技术的优势,如高灵敏度、高光谱分辨率性、响应速度快、现场实时测量等优点^[5]。TDLAS 通过将中心峰吸收与线两侧的零吸收水平进行比较,形成了有效的自参照,有着更高的信噪比。TDLAS 技术主要包含两种测量方法,即直接吸收光谱(DAS)技术^[6]和波长调制光谱技术^[15]。波长调制与直接吸收光谱技术结合的 WMS-TDLAS 技术可以有效降低噪声对检测信号的影响,达到更高的检测精度,在大气环境监测^[16-17]、工业过程控制^[18-19]、智慧农业应用^[20]、燃烧诊断^[21-22]、人体呼吸检测^[23]、地震预测^[24]等领域得到了广泛的应用。直接吸收 TDLAS 技术原理图如图 4 所示。

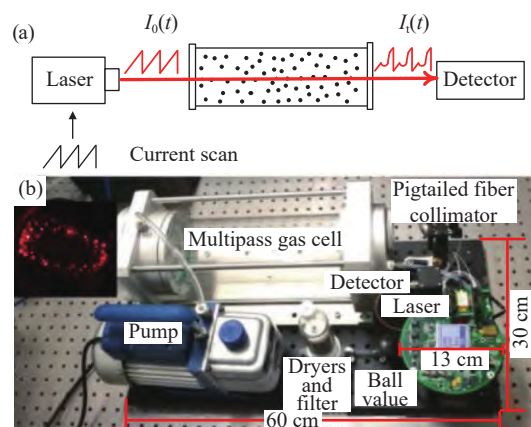


图 4 (a)直接吸收 TDLAS 技术原理图;(b)多通池 TDLAS 技术的实验装置图^[16]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of direct absorption TDLAS technology; (b) experimental setup diagram of multi-channel absorption cell TDLAS technology^[16]

频率调制光谱与 WMS 相似,但依赖于更高的调制频率,通常大于吸收特征谱线的半宽,在 $10^2 \text{ Hz} \sim 10^3 \text{ Hz}$ 之间^[25]。在 FMS 中,由于外差技术,导致调制形成两个不同的边带,相对于载波

x_0 移动了 x_m 。因此, 频率调制光谱大大改善了激光光源的稳频性能。

与直接吸收 TDLAS 相比, 频率调制光谱与波长调制光谱在等效噪声系数(NEA)和探测极限($\alpha_{\min}$)方面均没有明显的突破, 它们都受到光干涉条纹的限制。TDLAS 及其调谐技术的加入, 虽然一定程度上改进了系统的精度, 但是还是受到吸收光程较短的限制。为了增加吸收光程, 光程吸收光谱技术发展出了通过光学设计和基于谐振原理增加光程的增强吸收方案。

3.2 基于非谐振原理的光程增强吸收光谱技术

基于非谐振原理的长光程吸收光谱技术中的差分光学吸收光谱技术, 利用开放式环境的特点, 实现了长光程吸收。由于该技术对于光源没有限制, 故在第一部分做简要介绍。第二部分将着重介绍作为腔增强吸收光谱技术之一的离轴积分光谱技术。

3.2.1 差分吸收光谱技术

在复杂成分大气检测中, 宽波段吸收光谱技术有着独特的优势。差分吸收光谱技术可以分为两种不同的方法: 主动和被动, 分别如图 5(a) 和 5(b) 所示。被动法使用的光源来自大气层以外, 如太阳、其他恒星或月球^[26-27]。主动方法的光源包括氙灯、激光等, 其能在宽光谱范围内测量多组分吸收气体的浓度^[28-29]。如图 5 所示, 使用角反射器的主动差分吸收光谱(DOAS)技术, 在简化安装的同时大大增加了光程, 从而提高了检测能力^[30]。近年来, 多轴 DOAS 技术在实现对太阳散射光谱测量的同时还可以测量对流层气体^[31]。

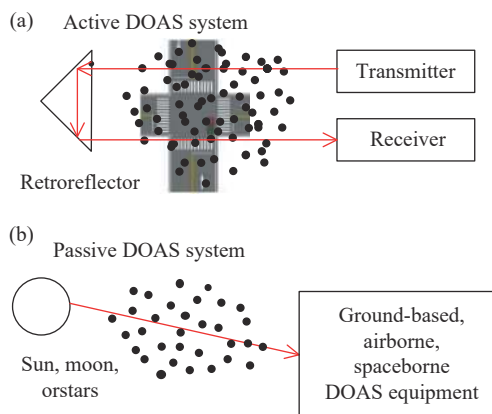


图 5 (a) 主动 (b) 被动差分吸收光谱技术示意图

Fig. 5 Schematic diagram of (a) active and (b) passive differential optical absorption spectroscopy

3.2.2 离轴积分腔光谱

1942 年由 White 提出的 White 腔是第一个增加吸收光程路径的光学腔体设计^[32], 腔内光路如图 6 所示。1965 年, Herriott 和 Schulte 报道了一种共聚焦镜的排列方式, 可以引导激光束在大范围内利用两面凹面镜, 将光学腔的吸收路径提升到一个新的高度^[33]。现在各种新型光学多通道吸收池的应用, 可以用更小的体积实现更长的吸收光程^[34]。2001 年, Paul 提出了离轴积分腔输出光谱(OA-ICOS)技术^[35]。离轴积分腔光谱技术是在积分腔输出光谱技术的基础上加入了离轴入射的方法, 采用了类似怀特池与赫里奥特池的腔体方案。

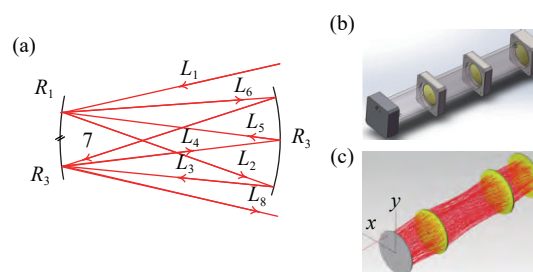


图 6 (a) White 腔原理图^[32]。平面光学多通池的 (b) 三维结构图及 (c) 仿真模型^[34]

Fig. 6 (a) Schematic diagram of White cavity^[32]. (b) Three-dimensional structure diagram of the planar optical multipass cell and (c) its simulation model^[34]

OA-ICOS 采用离轴入射的光注入方式, 对准更简单, 其降低了系统的复杂性, 同时减少了光反馈效应的干扰。与 TDLAS 的波长调制方式类似, 将离轴积分腔光谱与波长调制技术相结合的波长调制离轴积分腔光谱技术(WM-OA-ICOS), 通过调制技术降低了系统噪声, 同时进一步提高了系统灵敏度^[36]。系统原理图如图 7 所示。En-

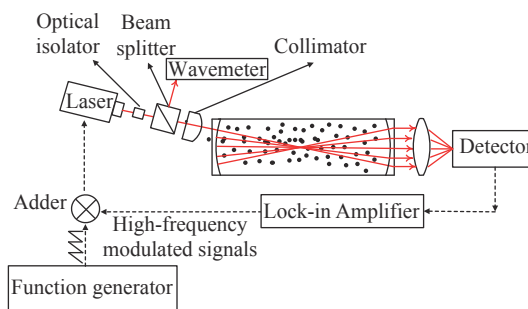


图 7 波长调制离轴积分腔光谱测量系统原理图^[35]

Fig. 7 Schematic diagram of wavelength modulation in the off-axis integral cavity output spectroscopy^[35]

gel 等人^[37]在减压 (27 kPa) 下,使用长度为 110 cm 的腔,在等效路径长度约为 2.7 km 时实现了 $\alpha_{\min}$ 为 $1.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ 的稳定性测量。

在实验室中对各类气体进行测量时,随着各类降噪算法的应用^[38-39],检测极限和检测速度达到了基于谐振原理的吸收光谱技术的同等水平。在一些开放气室测定气体浓度^[40-41],以及深海气体探测方面得到了广泛的应用^[42]。

对于 OA-ICOS,由于激光束在腔内发生多次不重合反射,减小了腔体的自由光谱范围,抑制了共轴积分腔技术中的高阶模干扰,解决了模式匹配问题,可以进行直接吸收光谱的测量,从而使该技术得到了广泛的应用。但气体吸收池的体积庞大,在很多限制仪器重量与体积的场所,基于谐振的吸收光谱技术凭借良好的环境适用性,得到更广泛的应用。

4 基于谐振原理的吸收光谱技术

基于谐振原理的吸收光谱技术是目前增强吸收光谱技术中最经典的技术。腔增强吸收光谱、腔衰荡光谱技术在有限的腔体积下,利用谐振原理使腔内的吸收光程达到了超越离轴积分腔吸收光谱技术的长度。在保证探测能力、光谱分辨率、测量速度等优点的同时,可以适用于更多更复杂的应用场景。本章介绍了谐振增强吸收的原理,并介绍了 CEAS 中典型的技术,如:宽谱腔增强吸收光谱技术 (BB-CEAS)、离轴入射腔增强吸收光谱技术 (OA-CEAS) 和光反馈腔增强吸收光谱技术 (OF-CEAS),以及 CRDS 中典型的技术应用,如:直腔衰荡光谱技术、三角腔衰荡光谱技术和光纤环形腔衰荡光谱技术。

4.1 谐振增强吸收光谱技术的光程增长机理

基于谐振原理的吸收光谱技术与使用相干光源的吸收光谱概念不同。在增强吸收的 ICOS 中虽然使用了相干光源,但是不需要精确的对准和调谐机构。基于谐振的吸收光谱技术可以将吸收池比作法布里-珀罗腔,当谐振吸收池中的光满足激光干涉相长的条件:腔内往返光束的相移为 $2m\pi$ (m 为整数) 时,则称之为谐振吸收腔。

第 m 个腔模的频率为:

$$\nu_m = \frac{mc}{n_0 L_c} \quad (2)$$

式中: n_0 为谐振吸收腔内的介质折射率, L_c 为循环或往返一次路径的长度, c 为光速。两个腔模之间的频率间隔为自由光谱范围 FSR, 可以表示为:

$$FSR = \nu_{m+1} - \nu_m = \frac{c}{n_0 L_c} \quad (3)$$

Gianfrani 对谐振吸收腔内的透射振幅强度给出了分析^[43]。接下来,将介绍谐振吸收光谱技术的典型应用 CEAS 和 CRDS。

4.2 腔增强吸收光谱

腔增强吸收光谱技术由腔衰荡光谱发展而来,与 CRDS 不同,CEAS 既可以使用相干光源也可以使用非相干光源。Engeln 最先将激光光束引入谐振吸收腔中,通过测量其中的透射积分光谱获得分子的吸收光谱^[44]。Ruth 等人利用非相干光源验证了此技术的可行性,宽带腔增强吸收光谱 (Broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy, BB-CEAS) 技术一经出现就得到了迅猛的发展和广泛的应用^[45]。

4.2.1 非相干宽带腔增强吸收光谱

BB-CEAS 技术的结构示意图如图 8 所示。非相干宽光源的使用导致了与谐振吸收腔耦合效率的降低,但是宽光谱范围涵盖了更丰富的光谱信息。随着 BB-CEAS 光源技术的发展,该技术的光谱探测范围不断扩大,探测灵敏度不断增强。在大气环境污染物检测领域凭借几十纳米的光谱范围得到广泛的应用^[46-47]。国内外均有相关报道,文献 [48-49] 利用 LED 阵列作为光源,对 NO_3 、 NO_2 、碘蒸气和 O_2 进行了测量。由于紫外波段相较于红外波段有更强的吸收能力,Washenfelder^[50] 等人利用紫外 LED 光源实现了更高的探测精度。超连续谱激光光源 (Supercontinuum Laser, SC laser) 在保留宽光谱光源优势的同时实现了更窄的激光线宽,Langridge 利用 SC 激光光源实现了更高的灵敏度^[51]。

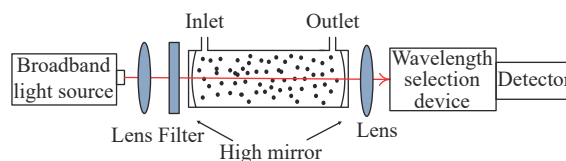


图 8 宽谱腔增强吸收光谱技术装置示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy device

BB-CEAS 在紫外、可见光和近红外光环境中都得到了应用,光源类型包括非相干和部分相干光源,有氙灯、可见光 LED、紫外 LED、近红外 LED 和波段为 630~720 nm 的 SC 光源^[52]。非相干或短相干长度的光源同样需要腔的锁频。对于 NO₂ 测量,Justin 使用光纤将 441~462 nm 范围内 LED 发出的光耦合在一起。该单元的基长为 1.5 m,镜面反射率为 99.976%^[53]。其对 NO₂ 的检测限达到了 $1 \times 10^{-10} \sim 2.4 \times 10^{-10}$, 对应的 $\alpha_{\min}$ 为 $3 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 。

为了解决 BB-CEAS 吸收光程长度校准问题,即有效路径长度的计算,必须使用与测量光束相同几何特性的特征光束,而不是等效为同波长的准直光束。Laurila 等人为解决 SC 光源的这个问题,通过测量参考 CRDS 光路中的相移实现路径长度校准,而不影响系统正常运行时的对准^[54]。

BB-CEAS 作为宽光谱范围的谐振吸收光谱技术,凭借长吸收光程和多组分气体探测等优势,消除了其他谐振吸收光谱技术增加光谱范围带来的成本和仪器复杂性增加的缺点。但在更高精度需求的应用中,窄线宽光源吸收光谱技术依然具有更高光谱分辨率和探测精度。接下来介绍的 OA-CEAS, OF-CEAS, CRDS 都是窄线宽谐振吸收光谱技术的代表。

4.2.2 离轴腔增强吸收光谱

在谐振吸收光谱技术中,高阶模是需要抑制的杂模,但是离轴入射腔增强吸收光谱技术(OA-CEAS)利用离轴入射的方式在谐振腔内主动激发高阶模^[55]。该技术在抑制了腔模噪声的同时可以使仪器获得更好的环境稳定性。离轴入射腔增强吸收光谱技术如图 9 所示。该技术自 Paul 提出后^[56],得到了快速的发展,随着中红外量子级联激光器技术的成熟,借助气体在中红外波段的吸收强度远超近红外波段,该技术对 N₂O 的探测灵敏度达到了 1×10^{-9} 量级^[57-58]。

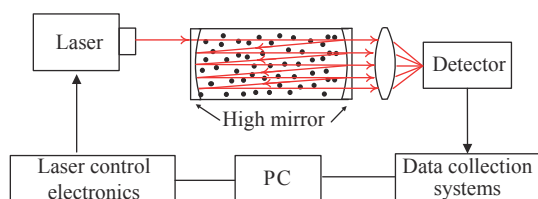


图 9 离轴入射腔增强吸收光谱技术原理图

Fig. 9 Schematic diagram of OA-CEAS technology

Kasyutich 等人通过在 OA-CEAS 中使用窄带 404 nm 半导体激光器,实现了有效光程长度的自校准^[59]。实验结果表明,NO₂ 的检测限为 0.24×10^{-9} 。

由于城市空气中的光谱干扰水平较低,OA-CEAS 正在逐渐取代广泛使用转化吸收光谱技术的化学发光 NO₂ 探测器,用于环境研究和空气质量监测。OA-CEAS 与 OA-ICOS 类似,都采用了离轴入射方式,减弱了吸收腔内高斯光束的杂模噪声,实现了更精准的锁频。

4.2.3 光反馈腔增强吸收光谱技术

CEAS 中由于使用了锁频技术,增加了实验的复杂性,例如 Pound-Drever-Hall(PDH) 技术等^[60]。在常规的腔衰荡光谱技术中还需要消除光反馈的干扰,因为腔内达到谐振后会对光源的频率产生干扰。Romanini 利用谐振吸收腔与光源之间的频率锁定效应,提出了光反馈腔增强吸收光谱技术^[61]。该技术的结构示意图如图 10 所示。随着线性腔 OF-CEAS 技术以及干涉抑制方法的提出,系统的探测灵敏度达到了 $7.143 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ ^[62-63]。

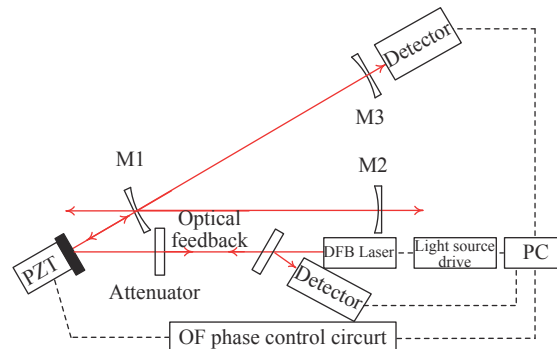


图 10 光反馈腔增强吸收光谱技术原理图

Fig. 10 Schematic diagram of optical feedback cavity enhanced absorption spectroscopy

当谐振吸收腔内通过波长调谐实现谐振后,腔内光会返回激光器内实现光学锁模,而且激光器的线宽也会变窄。Bergin^[64]和 Lang^[65]分别在直腔和 V 形腔中实现了光反馈腔增强吸收光谱技术。随着超高精细度谐振吸收腔 $F > 140\,000$ ^[66]和中红外量子级联激光器的使用^[67],系统的探测灵敏度达到了 $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$,中红外的浓度探测极限达到了 ppt(10^{-12}) 量级。光程吸收光谱技术中,随着超高精细腔的使用,OF-CEAS 的吸收光程不断增加,与 CRDS 相同,谐振吸收原理使吸收光程都达到了 10^4 m 量级,成为痕量气体检测以及

超高反射率标定中的主流技术。

4.3 腔衰荡光谱技术

腔衰荡光谱技术与腔增强光谱技术类似,都以谐振吸收腔为核心。腔衰荡光谱技术与前面介绍的技术相比,最本质的区别就是将对积分光强的探测转换为了对时间差值的探测。如图 11(彩图见期刊电子版)所示,腔衰荡光谱技术的测量分为两个阶段。首先需要建立谐振,当谐振吸收腔内的光强达到阈值时关断光源,测量衰减至 $1/e$ 阈值光强时的衰荡时间 τ_0 。最后通过加入样品前后衰荡时间的差值就可以得出样品的气体浓度。其消除了光源不稳定带来的影响。 τ_0 可由式(4)计算得出,

$$\tau_0 = \frac{l}{c(1-R)}, \quad (4)$$

式中 c 为光速, $(1-R)$ 表示腔镜的透射损耗, l 为吸收光程的长度。

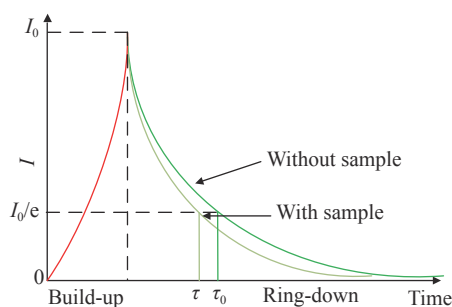


图 11 衰荡光谱技术的测量原理图

Fig. 11 Schematic diagram of measurement principle of the decay absorption spectroscopy technique

CRDS 的发展通常包括光源类型、腔结构、调制方式等多个方向。本节将简要介绍这几种技术的发展和分类。对这些技术的应用领域和关键技术将在后面的章节详细阐述。

4.3.1 光源类型与调谐方式

光源类型与调谐方式的发展受到材料和电子学等技术发展的影响。CRDS 的光源类型有脉冲激光器、连续激光器和宽带光源^[68-69]。随着中红外量子级联激光器的成熟,气体吸收能力更强的中红外波段光源被用于测量同位素等需要更高精度的领域^[70]。

腔衰荡光谱技术首次由 O'Keefe 提出,是以脉冲激光器作为光源^[71],对氧气分子的检测系数达到了 $10^{-6} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。虽然随着技术的进步,脉

冲光源得到了一定的发展,被广泛应用于红外、微波和太赫兹领域。然而,受脉冲光源的带宽限制,当带宽大于吸收腔内的纵模间隔时将激发多个纵模。因此,以脉冲光作为光源的腔衰荡光谱技术(P-CRDS)的精度通常低于连续波激光器腔衰荡光谱技术(CW-CRDS)。

1997 年, Romanini^[72] 首次将连续波光源用于 CRDS 中。他利用可调谐染料激光器,通过腔长调谐方式,对 C_2H_2 的归一化检测限达到 $10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。虽然 CW-CRDS 增加了调谐、阈值关断等机构,增加了系统的复杂性,但是基于连续波光源的检测精度大大提高,逐渐成为 CRDS 中应用最广泛的一种技术。基于宽带光源的应用,与 BB-CEAS 的原理类似,为了获取更多吸收物质的吸收谱线,宽光源可以应用于更加复杂的吸收光谱领域。Ball 等人使用宽频率光源对细胞中的自由基 NO_3 进行了检测^[73]。从腔体发出的光进入成像光谱仪上,通过对 CCD 阵列进行计时,可以获得整个波长范围内的衰荡时间,得到 $\alpha_{\min}$ 为 $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 。

CRDS 的稳定谐振需要同时满足横模匹配和纵模匹配的条件。三角腔中的横模匹配如图 12(a)所示,横模匹配需要腔结构的稳定设计与高精度装调。调谐技术是指对纵模的调制。常用的调制方式如图 12(b)所示,分为了波长调制与腔长调制两种^[74]。波长调制是通过调节激光的频率实现光源、腔线、气体吸收谱线三者的频率匹配。腔

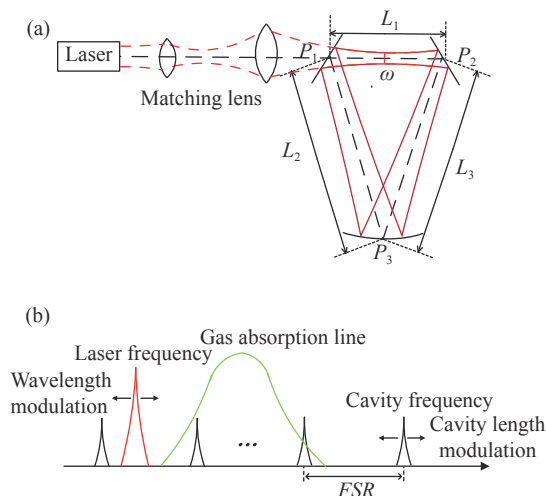


图 12 (a)三角腔横模匹配示意图; (b)纵模匹配示意图

Fig. 12 (a) Schematic diagram of triangular cavity transverse mode matching; (b) schematic diagram of longitudinal mode matching

长调制方式是通过压电陶瓷 PZT 扫描腔长,实现频率的匹配。

随着稳频技术的不断发展,新的稳频技术如光反馈稳频^[75-76]、一次谐波稳频^[77]和经典的 PDH 稳频被相继提出。PDH 是建立在腔长调节基础上的调制方式。该方法利用外差检测原理,一个波束在方案中充当本振子,而另一个波束加入频率差边带,携带稳频信号^[78],得到的等效噪声频率为 $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 。

光源技术与电子学调频技术作为谐振吸收光谱技术的关键,一直是提高 CRDS 精度的重点研究内容。同时 CRDS 对高精细腔体的需求,使谐振吸收腔的研究也成为热门方向。此外,对于可以抑制光反馈、实现高精度对准以及便携的谐振吸收腔的需求,促使三角腔、蝶形腔、光纤腔等技术不断成熟。

4.3.2 衰荡腔的结构

CRDS 中较主流的分类方式便是根据谐振吸收腔结构进行分类。腔的结构形式将影响整个系统的结构和调谐方式。将 CRDS 分为直线腔、多镜腔和光纤环形腔来介绍 CRDS 技术的发展历程。

直线腔的构型如图 13 所示,直线腔是所有构型中最简单的。为了抑制谐振吸收腔内的光反馈必须加入光隔离器。由于 CRDS 中对光反馈的抑制要求,需要在腔镜上加入楔角,整个光路的安装需要保持高精度的对准。直线腔技术大大提高了装调的速率与稳定性。2016 年,McHale 利用直线腔分别在封闭腔和开放腔中测量了甲烷的吸收光谱^[79]。国内,北京光电技术研究院对直腔衰荡光谱中的各项技术均进行了深入的研究,并开发出了成熟的直腔产品^[80-81]。

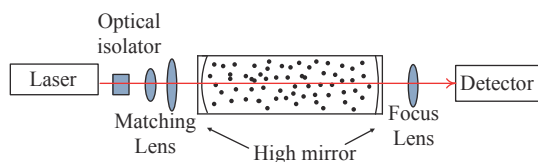


图 13 线性腔衰荡光谱技术的测量原理图

Fig. 13 Measurement diagram of linear cavity ring-down spectroscopy

环形腔的几种应用形式主要包括三角腔和蝶形腔,如图 14(a)与 14(b)所示。环形腔的主要特点是腔镜的反射光不会直接返回光源,这样就减少了光隔离器件和楔角的使用。而且在保持长吸

收光程的同时仪器的体积将变小。此外,环形腔结构减弱了直腔的标准具效应,便于腔长调节模块 PZT 的安装。

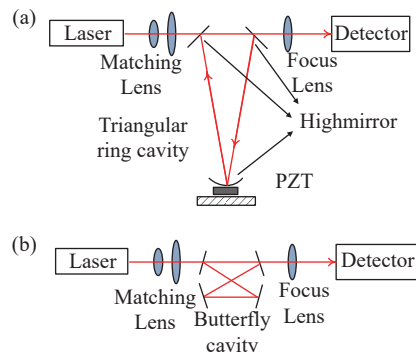


图 14 环形腔衰荡光谱技术测量原理图。(a)三角腔;(b)蝶形腔

Fig. 14 Measurement diagrams of cavity ring-down spectroscopy with (a) triangular cavity and (b) butterfly cavity

对于三角腔,宋绍漫等^[82]在实验室中实现了甲烷气体的为 $8.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ 量级的测量灵敏度。国内也陆续有四镜蝶形腔研究的报道,对甲烷、二氧化碳等气体进行测量,还验证了双光路蝶形腔方案^[83-84]。

光纤环形腔衰荡光谱技术 (Fiber Loop Ring-down Spectroscopy, FLRDS) 由于其特有的光纤结构,使其具有耦合效率高、体积小特点。而且还具有很强的抗干扰能力。Atherton 等首次搭建了光纤环形腔 CRDS 结构 (图 15)^[85]。此后,各种形式的光纤环形腔应运而生,如布拉格光栅光纤衰荡腔、双锥形光纤环形腔等^[86-87]。由于 FLRDS 具有易集成、稳定性强等优势,近十几年来已成为 CRDS 的一个热门研究方向。

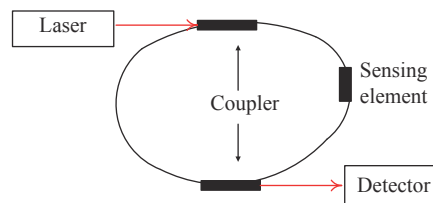


图 15 光纤环形腔衰荡光谱技术原理图

Fig. 15 Schematic diagram of fiber loop ring-down spectroscopy

5 谐振吸收光谱技术的典型应用

吸收光谱技术一直是分析化学、物理化学和

原子分子物理等领域的一个强有力的研究手段。基于谐振原理的吸收光谱技术的成熟和发展,为分子原子光谱领域的研究做出了极大的推动作用。例如对气体线形^[88-89]、线强^[90]及同位素^[91]的测量。除了基础科学领域的贡献,CEAS 和 CRDS 在大气和深海中微量气体探测、环境污染气体探测、生物医学诊断、反射率的测量以及工业检测等领域中也扮演着越来越重要的作用。

进入 20 世纪以来大气环境污染得到了全球的广泛关注,特别是随着碳中和战略的深入,腔增强吸收光谱技术与腔衰荡光谱技术在污染气体探测领域得到了广泛的应用。CEAS 技术由于高灵敏度、较强的环境适应性、便携的特点在大气氮氧化物(NO_2 , NO_3 , N_2O_5)的探测中得到了广泛的应用^[92-93]。国内,相关研究团队对于复杂污染物气溶胶检测装置进行了深入的开发和应用^[94-95]。在 CRDS 的应用中,Rao 对环境污染物 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 进行实时监测^[96]。国内对 CRDS 的应用不仅限于对大气污染气体的检测,还包括球载仪器对西藏地区水汽进行了探测^[97-98]。文献^[81]采用车载 CRDS 设备对环境污染气体进行探测。

在医学领域,为了寻求一种可以对呼吸气体进行 ppb 量级检测的手段,基于谐振原理的 CEAS 与 CRDS 技术凭借快速高精度的测量优势,在医疗诊断中的作用愈发凸显。在 CEAS 的应用中,Blaikie 首先对呼吸气体中的丙酮进行了 100 ppb 量级的测量^[99]。Bayrakli 利用 OA-CEAS 对患者的 NH_3 气体进行了检测,精度也达到了 ppb 量级^[100]。有关 CRDS 技术的应用,Neri 对人体呼出气体中的氨气进行了实时分析,验证了氨气和血尿素氮之间的相关性^[101]。Gong 利用基于 CRDS 的呼吸丙酮实现了对糖尿病患者呼吸样品的测试,测试结果与气相色谱装置表现出很好的一致性^[102]。随着呼吸气体在医疗诊断领域的作用机理研究的深入,谐振吸收光谱技术已成为一种重要的辅助诊断方式。

在反射率的测量应用中,谐振吸收光谱技术在高反镜反射率的测量和标定中扮演着非常重要的角色。基于 CEAS 技术的反射率测量方法中最常用的就是利用瑞利散射差异的原理进行测量^[103]。国内的吴陆益等人基于 CEAS 技术实现了精度为 99.84% 的镜片反射率测量^[104]。基于 CRDS 技术的反射率测量中,Rempe 等^[105]通过测腔衰变时间测得在 850 nm 处的反射率高达

99.99984%。国内的李利平等^[106]基于腔衰荡光谱技术对超高精细度腔镜进行测量,测得的反射率精度高达 $(99.99852 \pm 0.00006)\%$ 。

谐振吸收光谱技术在其他应用领域中,例如燃烧化学^[107]、工业检测^[108]等均发挥着越来越重要的作用。CRDS 作为谐振吸收光谱技术的代表,被更多应用于高灵敏度需求和特殊环境中,例如深海资源气体的探测^[109]和玻尔兹曼常数的精确测定^[110]。

6 谐振吸收光谱技术的关键技术展望

谐振吸收光谱技术的发展历程可以归结为几大关键技术的发展,包括光源、谐振吸收腔、电子学系统以及相应的处理算法。由于 CEAS 与 CRDS 的光源特点和谐振吸收原理相同,故对它们的关键技术进行统一的发展展望。

6.1 光源改进方案

对于气体分子的探测,大多数分子的特征光谱在中红外波段有远大于近红外的吸收强度。因此,随着量子级联激光器技术 (Quantum cascade laser, QCL) 的成熟,吸收光谱类仪器的光源越来越多地采用了量子级联激光器。QCL 在保证传统激光器窄线宽的基础上,具有输出功率高、光谱覆盖范围宽的特点。

在 CEAS 技术中,Menzel^[111]首先将 QCL 用于 CEAS,对 NO 的探测极限达到了 ppb 量级。由于离轴技术对于模式匹配的要求较低,Manne^[112]和 NASIR^[113]在离轴 CEAS 技术中引入了 QCL,对 NH_3 和 CO 进行测量。在 CRDS 领域,Paldus^[114]最早将 DFB-QCL (Distributed Feedback-Quantum Cascade Laser) 作为光源,对 N_2 和 NH_3 进行了检测。Terabayashi 等^[115]利用光反馈原理,在 CRDS 系统中将 QCL 的线宽减小到了 50 Hz 左右。由于大多数气体在中红外波段的吸收强度较近红外波段约高 10^2 量级,量子级联激光光源的使用可以显著提高仪器的系统精度。

光源的发展除了吸收谱段从近红外发展至中红外波段外,还有光源能量密度的提升方案,例如光功率放大器方案。Huang 首次使用半导体光放大器 (SOA) 作为基于连续波的腔衰荡光谱技术 (CW-CRDS) 中的强度开关^[116]。SOA 增强了系统的透射强度^[117]。SOA 具有与声光调制器 (AOM) 同样优秀的灵敏度,并且 SOA 相比 AOM 光学增

益有所增加,提升了光源信噪比,更快的消光时间也使衰荡事件的测量精度得到提升。提升吸收强度和能量强度的改进方案一直是光源技术发展的主要方向。

6.2 谐振吸收腔改进方案

在第4节中详细介绍了CEAS技术与CRDS技术的各种腔体构型。在腔体的发展历程中每种腔体都有各自的优势。腔吞吐量是评价腔体性能的重要指标,用光学腔入射光能量与出射光能量的比值表示。随着对吸收光程要求的提高,腔镜的反射率指标需求不断提高。反射率提高,使得腔透射光的能量逐渐降低,这时整个系统的灵敏度将不取决于腔体单次循环的光能量损失,而是探测系统的信噪比。在腔吞吐量设计方面, Ren^[118]通过对三角腔中三腔镜的反射率进行匹配设计,在保证腔体精细度的同时获得了更强的透射光能量。

由于CRDS对横模匹配的要求更高,为了抑制高阶模对衰荡曲线的干扰, Huang^[119]在直线腔中提出了对高阶模的抑制光阑,消除了直腔的非e指数衰荡,提高了腔寿命的拟合精度。多镜腔结构具有体积小和防止光反馈的优势,但是加大了装调对准的难度。利用Hermite-Gaussian原理的对准方案可以有效降低装调过程中的失调失配误差^[120]。Hermite-Gaussian基模与一阶模的激发趋势如图16所示。一阶模的分平面对准特性结

合基模随失调误差单调性的对准方案,实现了三角腔的快速高精度对准。在光学腔中对杂模耦合的抑制也是提升衰荡事件检测精度的重要思路^[121]。Hermite-Gaussian模耦合的实验装置图如图17所示。

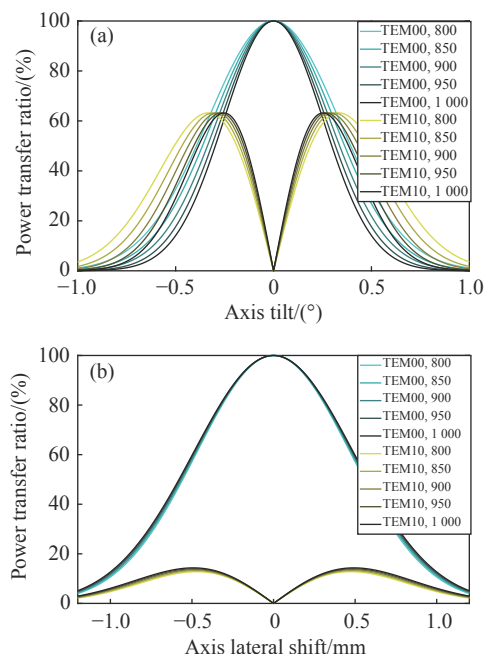


图16 三角腔中基于 Hermite-Gaussian 模激发特性的高精度对准方案^[120]

Fig. 16 High-precision alignment scheme based on Hermite-Gaussian mode excitation characteristics in a triangular cavity^[120]

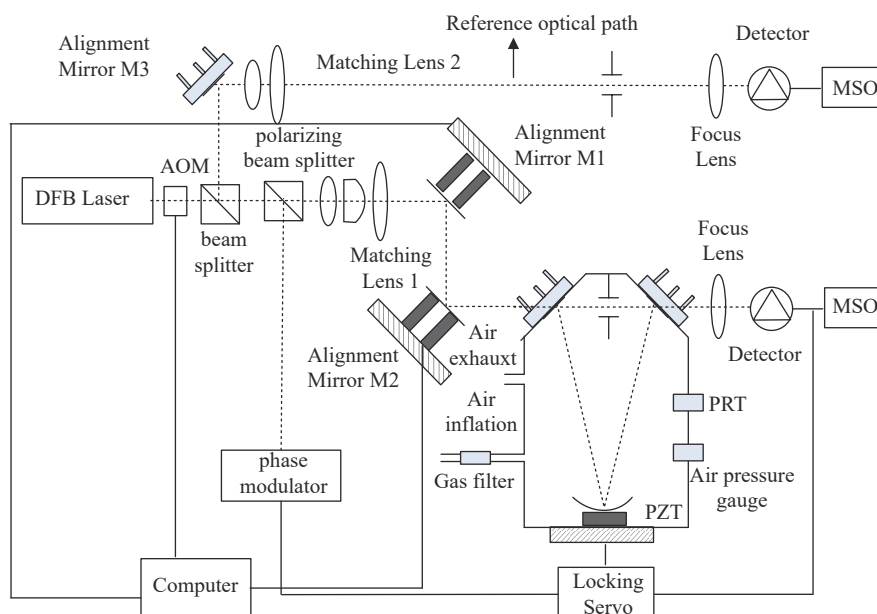


图17 三角腔中 Hermite-Gaussian 模耦合的实验装置图^[121]

Fig. 17 Structural diagram of the triangular cavity Hermite-Gaussian mode resonance coupling experimental setup^[121]

6.3 基于探测器及其他电子学系统的优化方案

在谐振吸收光谱仪器的发展历程中,除了光学特性的诸多改进,电子学系统的优化设计也使得仪器的测量灵敏度不断提高。谭中奇^[122]对不同增益下探测器的相应特性进行了研究,最后针对不同的增益设计了相应的数据处理方式,提高了衰荡时间的数据处理精度。CRDS的阈值关断电路是电子学的关键技术,阈值调节方案对检测精度有着重要的影响^[123]。山西大学的赵刚^[124]对CRDS中的不同输入阻抗及容抗的阈值电路展开研究,并给出了阈值电路设计的最佳方案。

谐振吸收光谱仪中光源与谐振吸收腔之间的锁频是实现谐振吸收的关键步骤。对于锁频以及稳频方案的研究一直是谐振吸收光谱仪的热门研究方向。早期的锁频技术,只是将光源频率锁定到谐振腔^[125]。随着锁频技术的不断发展,出现了光反馈锁频、PDH锁频、电流调制锁频等诸多方案^[126]。

光反馈锁频方案利用了光源与腔体之间的光反馈效应,实现了较高的锁频精度。PDH锁频利用频率边带的实时误差反馈,实现了更高的检测精度。新兴的电流调制方案在简化了仪器结构的同时,可以实现更高精度的稳定性测量。电流调制方案的持续改进将成为重要的研究方向,有望实现比PDH法更高的锁频精度。

6.4 数据处理及软件优化方案

谐振吸收光谱技术显著增加了等效路径并降低了检测极限。除了需要快速检测电子器件在ms- μ s量级内对衰荡时间差值的响应,还需要

对衰减曲线进行快速拟合与处理。Levenberg-Marquardt拟合算法计算量大,限制了该技术的速度^[127]。因此,促使相关人员对更多解调技术进行研究。Spence等人证明,对数放大器可以将指数衰减信号转换为方波^[128],但所需的电子设备过于复杂。Halmer^[129]提出了更快的拟合算法可实现10 kHz的测量速率,Mazurenka^[130]和Boyson^[131]通过脉冲振铃衰减和方波调制CW光的快速傅立叶变换进行频域分析。

对数据处理算法以及相应软件的优化设计是谐振吸收光谱技术实现理论精度的关键环节,加之对谐振吸收等原理的深入研究,算法的多角度优化,将使谐振吸收光谱技术得到更广泛的应用。本章只是介绍几点谐振吸收光谱技术未来发展中可能的研究方向,该技术的研究方向还远不止于此。

7 结 论

谐振吸收光谱技术作为光程吸收技术中的前沿代表性技术,由于其具有高光谱分辨率、高灵敏度、快速测量及便携的特点,经短短20多年就已经成为吸收光谱技术中最为重要的一个分支。本文对谐振吸收光谱技术进行了综述,光源技术、谐振腔技术、电子学及后续算法软件等关键技术发展将是谐振吸收光谱领域的研究热点。随着关键技术研究的深入,谐振吸收光谱技术的检测精度将进一步提高,将为对应用领域将提供更大的帮助。

参考文献:

- [1] 王琦,王世超,刘泰余,等.光声光谱多组分气体检测技术研究进展[J].光谱学与光谱分析,2022,42(1):1-8.
WANG Q, WANG SH CH, LIU T Y, *et al.*. Research progress of multi-component gas detection by photoacoustic spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(1): 1-8. (in Chinese)
- [2] 马欲飞.基于石英增强光声光谱的气体传感技术研究进展[J].物理学报,2021,70(16):160702.
MA Y F. Research progress of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based gas sensing[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(16): 160702. (in Chinese)
- [3] 李悦,张国霞,蔡朝晴,等.大气压辉光放电结合圆柱约束增强激光诱导击穿光谱应用于土壤中稀土元素的检测[J].分析化学,2022,50(9):1384-1390.
LI Y, ZHANG G X, CAI ZH Q, *et al.*. Atmospheric pressure glow discharge combined with cylindrical confinement enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for determination of rare earth in soil[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(9): 1384-1390. (in Chinese)
- [4] 刘崎,汪磊,朱向冰,等.基于非分散红外法的二氧化碳浓度检测综述[J].红外,2022,43(7):1-7.
LIU Q, WANG L, ZHU X B, *et al.*. Review of CO₂ concentration detection based on non-dispersive infrared

- method[J]. *Infrared*, 2022, 43(7): 1-7. (in Chinese)
- [5] PAN Y, LI Y, YAN CH X, *et al.*. Improvement of concentration inversion model based on second harmonic valley spacing in wavelength modulation spectroscopy[J]. *IEEE Access*, 2020, 8: 227857-227865.
- [6] MURZYN C, SIMS A, KRIER H, *et al.*. High speed temperature, pressure, and water vapor concentration measurement in explosive fireballs using tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2018, 110: 186-192.
- [7] 曲艺. 大气光学遥感监测技术现状与发展趋势[J]. 中国光学, 2013, 6(6): 834-840.
- QU Y. Technical status and development tendency of atmosphere optical remote and monitoring[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(6): 834-840. (in Chinese)
- [8] 金川, 蒋利桥, 李凡, 等. 正丁烷/空气射流火焰热释放率与火焰面厚度的平面激光诱导荧光测试[J]. 中国激光, 2022, 49(13): 1304001.
- JIN CH, JIANG L Q, LI F, *et al.*. Technical status and development tendency of atmosphere optical remote and monitoring[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(13): 1304001. (in Chinese)
- [9] 韩棒棒, 赵治月, 赵俊雨, 等. 基于激光诱导荧光成像技术的截面含气率检测研究[J]. 仪器仪表学报, 2021, 42(10): 2-8.
- HAN B B, ZHAO ZH Y, ZHAO J Y, *et al.*. Study on the detection of void fraction based on laser-induced fluorescence imaging technology[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2021, 42(10): 2-8. (in Chinese)
- [10] 李聪, 杨金传, 王凯强, 等. 大气压微波等离子体发射光谱法检测磷、氯类毒剂模拟剂[J]. 分析化学, 2022, 50(9): 1425-1434.
- LI C, YANG J CH, WANG K Q, *et al.*. Detection of toxic simulant phosphorus and chlorine by atmospheric pressure microwave plasma optical emission spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(9): 1425-1434. (in Chinese)
- [11] ALDÉN M, BOOD J, LI ZH SH, *et al.*. Visualization and understanding of combustion processes using spatially and temporally resolved laser diagnostic techniques[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(1): 69-97.
- [12] 李颖超, 李春生, 王宏霞, 等. 基于数字微镜的电感耦合等离子体发射光谱检测技术研究[J]. 分析化学, 2022, 50(8): 1150-1157.
- LI Y Q, LI CH SH, WANG H X, *et al.*. Research on detection technology of inductively coupled plasma optical emission spectrometer based on digital micromirror device[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(8): 1150-1157. (in Chinese)
- [13] 孙柳雅, 牛明生, 陈加雪, 等. 基于光声光谱技术的NO₂探测[J]. 中国激光, 2022, 49(23): 2310002.
- SUN L Y, NIU M SH, CHEN J X, *et al.*. Nitrogen dioxide detection based on photoacoustic spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(23): 2310002. (in Chinese)
- [14] SCHARF T, BRIAND D, BÜHLER S, *et al.*. Miniaturized Fourier transform spectrometer for gas detection in the MIR region[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 147(1): 116-121.
- [15] 段拼搏, 王一红, 周宾, 等. 激光吸收光谱技术噪声响应特性数值模拟研究[J]. 应用激光, 2022, 42(6): 132-136.
- DUAN P B, WANG Y H, ZHOU B, *et al.*. Numerical simulation research on noise response characteristics of laser absorption spectroscopy technology[J]. *Applied Laser*, 2022, 42(6): 132-136. (in Chinese)
- [16] SHAO L G, FANG B, ZHENG F, *et al.*. Simultaneous detection of atmospheric CO and CH₄ based on TDLAS using a single 2.3 μm DFB laser[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 222: 117118.
- [17] 信丰鑫, 郭金家, 李杰, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱技术对CO₂浓度的测量研究[J]. 中国海洋大学学报, 2020, 50(8): 137-142.
- XIN F X, GUO J J, LI J, *et al.*. Measurement of CO₂ concentration by tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2020, 50(8): 137-142. (in Chinese)
- [18] 李金义, 李连辉, 赵烁, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱技术在石油工业中的应用研究[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(13): 1300006.
- LI J Y, LI L H, ZHAO SH, *et al.*. Application research of tunable diode laser absorption spectroscopy in petroleum industry[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(13): 1300006. (in Chinese)

- [19] 李金义, 孙福双, 张宸阁, 等. 调谐激光吸收光谱技术在燃煤电厂中的应用及展望[J]. *激光杂志*, 2020, 41(4): 8-17.
LI J Y, SUN F SH, ZHANG CH G, *et al.*. Application and prospect of tunable laser absorption spectroscopy in coal-fired power plants[J]. *Laser Journal*, 2020, 41(4): 8-17. (in Chinese)
- [20] 阙华礼, 杨文亮, 信秀丽, 等. 基于激光吸收光谱技术的农田氨挥发研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(3): 885-890.
QUE H L, YANG W L, XIN X L, *et al.*. Ammonia volatilization from farmland measured by laser absorption spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(3): 885-890. (in Chinese)
- [21] 张超. 单原子催化电催化还原二氧化碳研究进展[J]. *应用化学*, 2022, 39(6): 871-887.
ZHANG C H. Research Prospect of Single Atom Catalysts Towards Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide[J]. *CHINESE JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY*, 2022, 39(6): 871-887. (in Chinese)
- [22] 袁志国, 马修真, 刘晓楠, 等. 利用可调谐激光吸收光谱技术的柴油机排放温度测试研究[J]. *中国光学*, 2020, 13(2): 281-289.
YUAN ZH G, MA X ZH, LIU X N, *et al.*. Testing on diesel engine emission temperature using tunable laser absorption spectroscopy technology[J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(2): 281-289. (in Chinese)
- [23] WANG C J, SAHAY P. Breath analysis using laser spectroscopic techniques: breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits[J]. *Sensors*, 2009, 9(10): 8230-8262.
- [24] 李恒宽, 朴亨, 王鹏, 等. 基于近红外吸收光谱技术的高精度CO₂检测系统的研制[J]. *红外与激光工程*, 2023, 52(3): 20210828.
LI H K, PIAO H, WANG P, *et al.*. Development of high precision CO₂ detection system based on near infrared absorption spectroscopy[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2023, 52(3): 20210828. (in Chinese)
- [25] SCHILT S, THÉVENAZ L, ROBERT P. Wavelength modulation spectroscopy: combined frequency and intensity laser modulation[J]. *Applied Optics*, 2003, 42(33): 6728-6738.
- [26] SMITH J P, SOLOMON S. Atmospheric NO₃. 3. Sunrise disappearance and the stratospheric profile[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1990, 95(D9): 13819-13827.
- [27] 田鑫, 任博, 谢品华, 等. 多轴差分吸收光谱技术对冬季大气HONO垂直分布特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(7): 2039-2046.
TIAN X, REN B, XIE P H, *et al.*. Study on vertical distribution of atmospheric HONO in winter based on multi-axis differential absorption spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(7): 2039-2046. (in Chinese)
- [28] 王玉诏, 陶宇亮, 孙海青, 等. 基于激光掩星吸收光谱的二氧化碳探测技术[J]. *中国光学*, 2021, 14(3): 634-642.
WANG Y ZH, TAO Y L, SUN H Q, *et al.*. Carbon dioxide detection technology based on the laser occultation absorption spectrum[J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(3): 634-642. (in Chinese)
- [29] 郑海明, 朱小朋, 冯帅帅, 等. 基于差分吸收光谱技术监测苯-甲苯-二甲苯的实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(2): 467-472.
ZHENG H M, ZHU X P, FENG SH SH, *et al.*. Experimental research on monitoring of BTX concentration based on differential optical absorption spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(2): 467-472. (in Chinese)
- [30] 王章军, 郝菁, 宋晨光, 等. 基于差分光学吸收光谱技术的交通主干道污染气体监测[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(9): 093003.
WANG ZH J, HAO J, SONG CH G, *et al.*. Traffic pollution gas monitoring based on differential optical absorption spectroscopy technology[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(9): 093003. (in Chinese)
- [31] HÖNNINGER G, VON FRIEDEBURG C, PLATT U. Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS)[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, 4(1): 231-254.
- [32] WHITE J U. Long optical paths of large aperture[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1942, 32(5): 285-288.
- [33] HERRIOTT D R, SCHULTE H J. Folded optical delay lines[J]. *Applied Optics*, 1965, 4(8): 883-889.
- [34] 许棕, 曹亚南, 张荣荣, 等. 用于激光吸收光谱技术的新型平面镜光学多通池的设计与分析[J]. *量子电子学报*, 2021, 38(4): 405-411.
XU Z, CAO Y N, ZHANG R R, *et al.*. Design and analysis of a novel multipass cell based on two plane mirrors for laser absorption spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2021, 38(4): 405-411. (in Chinese)

- [35] 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.
- [36] ZYBIN A, KURITSYN Y A, MIRONENKO V R, *et al.*. Cavity enhanced wavelength modulation spectrometry for application in chemical analysis[J]. *Applied Physics B:Lasers and Optics*, 2004, 78(1): 103-109.
- [37] ENGEL G S, DRISDELL W S, KEUTSCH F N, *et al.*. Ultrasensitive near-infrared integrated cavity output spectroscopy technique for detection of CO at 1.57 μm : new sensitivity limits for absorption measurements in passive optical cavities[J]. *Applied Optics*, 2006, 45(36): 9221-9229.
- [38] 张海鹏, 郑凯元, 李俊豪, 等. 离轴积分腔输出光谱气体传感降噪技术[J]. 光学学报, 2021, 41(24): 2430002.
ZHANG H P, ZHENG K Y, LI J H, *et al.*. Denoising technique in gas sensing based on off-axis integrated cavity output spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(24): 2430002. (in Chinese)
- [39] 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.
- [40] 李俊豪, 郑凯元, 席振海, 等. 基于开放光路离轴积分腔的甲烷传感技术与实验[J]. 中国激光, 2021, 48(16): 1610002.
LI J H, ZHENG K Y, XI ZH H, *et al.*. Open-path off-axis integrated cavity-based methane sensing technique and experiment[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(16): 1610002. (in Chinese)
- [41] 张国贤, 胡仁志, 谢品华, 等. 基于离轴积分腔输出光谱对泰州大气 NH_3 浓度观测与分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(2): 360-367.
ZHANG G X, HU R ZH, XIE P H, *et al.*. Observation and analysis of Taizhou atmosphere NH_3 concentration by off-axis integrated cavity output spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(2): 360-367. (in Chinese)
- [42] 董洋, 王静静, 周心禺, 等. 基于离轴积分腔输出光谱的深海可燃冰探测技术[J]. 中国激光, 2020, 47(8): 0811003.
DONG Y, WANG J J, ZHOU X Y, *et al.*. Detection of methane hydrate in deep sea based on off-axis integrated cavity output spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(8): 0811003. (in Chinese)
- [43] GIANFRANI L, FOX R W, HOLLBERG L. Cavity-enhanced absorption spectroscopy of molecular oxygen[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1999, 16(12): 2247-2254.
- [44] 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.
- [45] FIEDLER S E, HESE A, RUTH A A. Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 371(3-4): 284-294.
- [46] 陈东阳, 周力, 杨复沫, 等. 腔增强吸收光谱技术在大气环境研究中的应用进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(9): 2688-2695.
CHEN D Y, ZHOU L, YANG F M, *et al.*. Application progress of cavity-enhanced absorption spectroscopy (CEAS) in atmospheric environment research[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(9): 2688-2695. (in Chinese)
- [47] 段俊, 唐科, 秦敏, 王丹, 等. 宽带腔增强吸收光谱技术应用于大气 NO_3 自由基的测量[J]. 物理学报, 2021, 70(1): 010702.
DUAN J, TANG K, QIN M, *et al.*. Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measuring atmospheric NO_3 radical[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(1): 010702. (in Chinese)
- [48] BALL S M, LANGRIDGE J M, JONES R L. Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy using light emitting diodes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 398(1-3): 68-74.
- [49] 张鹤露, 秦敏, 方武, 等. 基于非相干宽带腔增强吸收光谱技术对碘氧自由基的定量研究[J]. 物理学报, 2021, 70(15): 150702.
ZHANG H L, QIN M, FANG W, *et al.*. Quantification of iodine monoxide based on incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(15): 150702. (in Chinese)
- [50] WASHENFELDER R A, ATTWOOD A R, FLORES J M, *et al.*. Broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the ultraviolet spectral region for measurements of nitrogen dioxide and formaldehyde[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(1): 41-52.
- [51] LANGRIDGE J M, LAURILA T, WATT R S. Cavity enhanced absorption spectroscopy of multiple trace gas species using a supercontinuum radiation source[J]. *Optics Express*, 2008, 16(14): 10178-10188.

- [52] HULT J, WATT R S, KAMINSKI C F. High bandwidth absorption spectroscopy with a dispersed supercontinuum source[J]. *Optics Express*, 2007, 15(18): 11385-11395.
- [53] LANGRIDGE J M, BALL S M, JONES R L. A compact broadband cavity enhanced absorption spectrometer for detection of atmospheric NO₂ using light emitting diodes[J]. *Analyst*, 2006, 131(8): 916-922.
- [54] LAURILA T, BURNS I S, HULT J, *et al.* A calibration method for broad-bandwidth cavity enhanced absorption spectroscopy performed with supercontinuum radiation[J]. *Applied Physics B*, 2011, 102(2): 271-278.
- [55] 韩萃, 夏滑, 董凤忠, 等. 腔增强吸收光谱技术研究进展及其应用[J]. *中国激光*, 2018, 45(9): 0911003.
- HAN L, XIA H, DONG F ZH, *et al.* Progress and application of cavity enhanced absorption spectroscopy technology[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911003. (in Chinese)
- [56] MALARA P, MADDALONI P, GAGLIARDI G, *et al.* Combining a difference-frequency source with an off-axis high-finesse cavity for trace-gas monitoring around 3 μm [J]. *Optics Express*, 2006, 14(3): 1304-1313.
- [57] KARPF A, RAO G N. Enhanced sensitivity for the detection of trace gases using multiple line integrated absorption spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2009, 48(27): 5061-5066.
- [58] WOJTAS J, MEDRZYCKI R, RUTECKA B, *et al.* NO and N₂O detection employing cavity enhanced technique[J]. *Proceedings of SPIE*, 2012, 8374: 837414.
- [59] KASYUTICH V L, MARTIN P A, HOLDSWORTH R J. Phase-shift off-axis cavity-enhanced absorption detector of nitrogen dioxide[J]. *Measurement Science and Technology*, 2006, 17(4): 923-931.
- [60] DREVER R W P, HALL J L, KOWALSKI F V, *et al.* Laser phase and frequency stabilization using an optical resonator[J]. *Applied Physics B*, 1983, 31(2): 97-105.
- [61] ROMANINI D, KACHANOV A A, MORVILLE J, *et al.* Measurement of trace gases by diode laser cavity ringdown spectroscopy[J]. *Proceedings of SPIE*, 1999, 3821: 94-104.
- [62] 程桐, 杨天悦, 宫廷, 等. 光学反馈腔增强吸收光谱技术中干涉抑制方法[J]. *物理学报*, 2022, 71(6): 064205.
- CHENG T, YANG T Y, GONG T, *et al.* Interference suppression method in optical feedback-cavity enhanced absorption spectroscopy technology[J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(6): 064205. (in Chinese)
- [63] 许非, 周晓彬, 刘政波, 等. 近红外光学反馈线性腔增强吸收光谱技术[J]. *光学精密工程*, 2021, 29(5): 933-939.
- XU F, ZHOU X B, LIU ZH B, *et al.* Near-infrared optical-feedback linear cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2021, 29(5): 933-939. (in Chinese)
- [64] BERGIN A G V, HANCOCK G, RITCHIE G A D, *et al.* Linear cavity optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a quantum cascade laser[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(14): 2475-2477.
- [65] LANG N, MACHERIUS U, WIESE M, *et al.* Sensitive CH₄ detection applying quantum cascade laser based optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2016, 24(6): A536-A543.
- [66] LANDSBERG J, ROMANINI D, KERSTEL E. Very high finesse optical-feedback cavity-enhanced absorption spectrometer for low concentration water vapor isotope analyses[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(7): 1795-1798.
- [67] HAMILTON D J, ORR-EWING A J. A quantum cascade laser-based optical feedback cavity-enhanced absorption spectrometer for the simultaneous measurement of CH₄ and N₂O in air[J]. *Applied Physics B*, 2011, 102(4): 879-890.
- [68] 徐毓阳, 余锦, 翁泽强, 等. 腔衰荡吸收光谱技术的研究进展及典型应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(19): 1900001.
- XU Y Y, YU J, MO Z Q, *et al.* Advances in cavity ring-down absorption spectroscopy research and typical applications[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(19): 1900001. (in Chinese)
- [69] CROSSON E R. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor[J]. *Applied Physics B*, 2008, 92(3): 403-408.
- [70] KASYUTICH V L, POULIDI D, JALIL M, *et al.* Application of a cw quantum cascade laser CO₂ analyser to catalytic oxidation reaction monitoring[J]. *Applied Physics B*, 2013, 110(2): 263-269.
- [71] O'KEEFE A, DEACON A G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1998, 59(12): 2544-2551.
- [72] ROMANINI D, KACHANOV A A, STOECKEL F. Diode laser cavity ring down spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 270(5-6): 538-545.
- [73] BALL S M, POVEY I M, NORTON E G, *et al.* Broadband cavity ringdown spectroscopy of the NO₃ radical[J].

- Chemical Physics Letters*, 2001, 342(1-2): 113-120.
- [74] 李哲, 张志荣, 夏滑, 等. 连续波腔衰荡吸收光谱技术中的模式匹配研究[J]. 中国激光, 2022, 49(4): 0411001.
LI ZH, ZHANG ZH R, XIA H, *et al.*. Mode matching in continuous-wave cavity ring-down absorption spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(4): 0411001. (in Chinese)
- [75] 马国盛, 刘英, 邓昊, 等. 高精细度光学反馈腔衰荡光谱技术[J]. 光学精密工程, 2022, 30(19): 2305-2312.
MA G SH, LIU Y, DENG H, *et al.*. High finesse optical feedback cavity ringdown spectroscopy[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2022, 30(19): 2305-2312. (in Chinese)
- [76] 王兴平, 赵刚, 焦康, 等. 光学反馈线性腔衰荡光谱技术不确定性[J]. 物理学报, 2022, 71(12): 124201.
WANG X P, ZHAO G, JIAO K, *et al.*. Uncertainty of optical feedback linear cavity ringdown spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(12): 124201. (in Chinese)
- [77] 胡迈, 陈祥, 张辉, 等. 一次谐波锁频的快速光腔衰荡光谱检测[J]. 光学精密工程, 2022, 30(4): 363-371.
HU M, CHEN X, ZHANG H, *et al.*. Fast optical cavity ring-down spectroscopy detection based on first harmonic frequency locking[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2022, 30(4): 363-371. (in Chinese)
- [78] LEVENSON M D, PALDUS B A, SPENCE T G, *et al.*. Optical heterodyne detection in cavity ring-down spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 290(4-6): 335-340.
- [79] MCHALE L E, HECOBAN A, YALIN A P. Open-path cavity ring-down spectroscopy for trace gas measurements in ambient air[J]. *Optics Express*, 2016, 24(5): 5523-5535.
- [80] 豹泽强, 余锦, 何建国, 等. 基于阈值调节的腔衰荡光谱检测量程扩展方法研究[J]. 中国激光, 2020, 47(8): 0804001.
MO Z Q, YU J, HE J G, *et al.*. Method for measurement range extension of cavity ring-down spectroscopy based on threshold modification[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(8): 0804001. (in Chinese)
- [81] MO Z Q, YU J, WANG J D, *et al.*. Current-modulated cavity ring-down spectroscopy for mobile monitoring of natural gas leaks[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2021, 39(12): 4020-4027.
- [82] 宋绍漫, 颜昌翔. 基于光腔衰荡光谱技术的痕量甲烷检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(7): 2023-2028.
SONG SH M, YAN CH X. Trace methane detection based on cavity ring-down spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(7): 2023-2028. (in Chinese)
- [83] WANG J D, YU J, MO ZH Q, *et al.*. Multicomponent gas detection based on concise CW-cavity ring-down spectroscopy with a bow-tie design[J]. *Applied Optics*, 2019, 58(11): 2773-2781.
- [84] 董贺伟, 郭瑞民, 崔文超, 等. 基于折叠腔的光腔衰荡光谱技术研究[J]. 中国激光, 2020, 47(3): 0311001.
DONG H W, GUO R M, CUI W CH, *et al.*. Cavity ring-down spectroscopy based on folded cavity[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(3): 0311001. (in Chinese)
- [85] ATHERTON K, STEWART G, YU H. Fiber optic intra-cavity spectroscopy: combined ring-down and ICLAS architectures using fiber lasers[J]. *Proceedings of SPIE*, 2001, 4204: 124-130.
- [86] GUPTA M, JIAO H, O'KEEFE A. Cavity-enhanced spectroscopy in optical fibers[J]. *Optics Letters*, 2002, 27(21): 1878-1880.
- [87] TARSA P B, BRZOZOWSKI D M, RABINOWITZ P, *et al.*. Cavity ringdown strain gauge[J]. *Optics Letters*, 2004, 29(12): 1339-1341.
- [88] FLEISHER A J, ADKINS E M, REED Z D, *et al.*. Twenty-five-fold reduction in measurement uncertainty for a molecular line intensity[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(4): 043001.
- [89] 黄杰涛, 王大鹏. 共轭聚合物在溶液中吸收峰红移的物理根源解析[J]. 应用化学, 2021, 38(11): 1486-1493.
HUANC J T, WANC D P. Analysis of the Physical Origin of the Red-Shift of Absorption Peaks of Conjugated Polymers in Solution[J]. *CHINESE JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY*, 2021, 38(11): 1486-1493. (in Chinese)
- [90] GHYSELS M, LIU Q N, FLEISHER A J, *et al.*. A variable-temperature cavity ring-down spectrometer with application to line shape analysis of CO₂ spectra in the 1600 nm region[J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(4): 124.
- [91] LONG D A, FLEISHER A J, LIU Q, *et al.*. Ultra-sensitive cavity ring-down spectroscopy in the mid-infrared spectral region[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(7): 1612-1615.
- [92] LIANG SH X, QIN M, XIE P H, *et al.*. Development of an incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectrometer for measurements of ambient glyoxal and NO₂ in a polluted urban environment[J]. *Atmospheric*

- Measurement Techniques*, 2019, 12(4): 2499-2512.
- [93] 梁帅西, 秦敏, 段俊, 等. 机载腔增强吸收光谱系统应用于大气NO₂空间高时间分辨率测量[J]. *物理学报*, 2017, 66(9): 090704.
LIANG SH X, QIN M, DUAN J, *et al.*. Airborne cavity enhanced absorption spectroscopy for high time resolution measurements of atmospheric NO₂[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(9): 090704. (in Chinese)
- [94] ZHAO W X, DONG M L, CHEN W D, *et al.*. Wavelength-resolved optical extinction measurements of aerosols using broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy over the spectral range of 445-480 nm[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(4): 2260-2268.
- [95] ZHAO W, XU X, DONG M, *et al.*. Development of a cavity-enhanced aerosol albedometer[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014, 7(8): 2551-2566.
- [96] RAO G N, KARPF A. High sensitivity detection of NO₂ employing cavity ringdown spectroscopy and an external cavity continuously tunable quantum cascade laser[J]. *Applied Optics*, 2010, 49(26): 4906-4914.
- [97] 马路遥, 林俊, 张亮, 等. 温室气体浓度监测的光腔衰荡光谱研究进展[J]. *计量学报*, 2022, 43(2): 274-280.
MA L Y, LIN J, ZHANG L, *et al.*. Review on the cavity ring-down spectroscopy for greenhouse gas monitoring[J]. *Acta Metrologica Sinica*, 2022, 43(2): 274-280. (in Chinese)
- [98] 刘文清, 王兴平, 马国盛, 等. 高灵敏腔衰荡光谱技术及其应用研究[J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 0130003.
LIU W Q, WANG X P, MA G SH, *et al.*. Research of high sensitivity cavity ring-down spectroscopy technology and its application[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 0130003. (in Chinese)
- [99] BLAICKIE T P J, COUPER J, HANCOCK G, *et al.*. Portable device for measuring breath acetone based on sample preconcentration and cavity enhanced spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(22): 11016-11021.
- [100] BAYRAKLI I, TURKMEN A, AKMAN H, *et al.*. Applications of external cavity diode laser-based technique to noninvasive clinical diagnosis using expired breath ammonia analysis: chronic kidney disease, epilepsy[J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2016, 21(8): 087004.
- [101] NERI G, LACQUANITI A, RIZZO G, *et al.*. Real-time monitoring of breath ammonia during haemodialysis: use of ion mobility spectrometry (IMS) and cavity ring-down spectroscopy (CRDS) techniques[J]. *Nephrology Dialysis Transplantation*, 2012, 27(7): 2945-2952.
- [102] GONG Z Y, SUN M X, JIAN C Y, *et al.*. A ringdown breath acetone analyzer: performance and validation using gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 2014, S7(012): 013.
- [103] 段俊, 秦敏, 卢雪, 等. 腔增强吸收光谱技术中镜片反射率的标定[J]. *光子学报*, 2015, 44(12): 1201001.
DUAN J, QIN M, LU X, *et al.*. Calibration of mirror reflectivity for cavity enhanced absorption spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, 44(12): 1201001. (in Chinese)
- [104] 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.
WU L Y, GAO G ZH, 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. (in Chinese)
- [105] REMPE G, THOMPSON R J, KIMBLE H J, *et al.*. Measurement of ultralow losses in an optical interferometer[J]. *Optics Letters*, 1992, 17(5): 363-365.
- [106] 李利平, 刘涛, 李刚, 等. 超高精细度光学腔中低损耗的测量[J]. *物理学报*, 2004, 53(5): 1401-1405.
LI L P, LIU T, LI G, *et al.*. Measurement of ultra-low losses in optical supercavity[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(5): 1401-1405. (in Chinese)
- [107] WANG CH J, SRIVASTAVA N, DIBBLE T S. Observation and quantification of OH radicals in the far downstream part of an atmospheric microwave plasma jet using cavity ringdown spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(5): 051501.
- [108] 万福, 陈伟根, 顾朝亮, 等. 光反馈腔增强吸收光谱技术的痕量乙烷检测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(10): 2792-2796.
WAN F, CHEN W G, GU ZH L, *et al.*. Measurement of trace C₂H₆ based on optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(10): 2792-2796. (in Chinese)
- [109] DICKENS G R, PAULL C K, WALLACE P. Direct measurement of *in situ* methane quantities in a large gas-hydrate

- reservoir[J]. *Nature*, 1997, 385(6615): 426-428.
- [110] SUN Y R, PAN H, CHENG C F, *et al.*. Application of cavity ring-down spectroscopy to the Boltzmann constant determination[J]. *Optics Express*, 2011, 19(21): 19993-20002.
- [111] MENZEL L, KOSTEREV A A, CURL R F, *et al.*. Spectroscopic detection of biological NO with a quantum cascade laser[J]. *Applied Physics B*, 2001, 72(7): 859-863.
- [112] MANNE J, LIM A, JÄGER W, *et al.*. Off-axis cavity enhanced spectroscopy based on a pulsed quantum cascade laser for sensitive detection of ammonia and ethylene[J]. *Applied Optics*, 2010, 49(28): 5302-5308.
- [113] NASIR E F, FAROOQ A. Intra-pulse laser absorption sensor with cavity enhancement for oxidation experiments in a rapid compression machine[J]. *Optics Express*, 2018, 26(11): 14601-14609.
- [114] PALDUS B A, HARB C C, SPENCE T G, *et al.*. Cavity ringdown spectroscopy using mid-infrared quantum-cascade lasers[J]. *Optics Letters*, 2000, 25(9): 666-668.
- [115] TERABAYASHI R, SONNENSCHN V, TOMITA H, *et al.*. Optical feedback in dfb quantum cascade laser for mid-infrared cavity ring-down spectroscopy[J]. *Hyperfine Interactions*, 2017, 238(1): 10.
- [116] HUANG H F, LEHMANN K K. CW cavity ring-down spectroscopy (CRDS) with a semiconductor optical amplifier as intensity modulator[J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, 463(1-3): 246-250.
- [117] 马维光, 周晓彬, 曹振松, 等. 基于连续波腔衰荡光谱的CO₂气体分析装置研制[J]. 量子电子学报, 2021, 38(5): 633-640.
- MA W G, ZHOU X B, CAO ZH S, *et al.*. Development of CO₂ gas analyzer based on continuous wave cavity ring-down spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2021, 38(5): 633-640. (in Chinese)
- [118] REN Y J, YAN CH X, WU C J, *et al.*. High-precision static alignment scheme based on the eigenfrequency separation characteristics of same-order hermite-gaussian mode in triangular ring-down cavities[J]. *IEEE Access*, 2022, 10: 75549-75557.
- [119] HUANG H F, LEHMANN K K. Noise in cavity ring-down spectroscopy caused by transverse mode coupling[J]. *Optics Express*, 2007, 15(14): 8745-8759.
- [120] REN Y J, YAN CH X, WU C J, *et al.*. Resonant frequency separation characteristics of the same-order hermite-gaussian mode in the astigmatic triangular cavity of a cavity ring-down spectroscopy[J]. *IEEE Access*, 2022, 10: 53703-53712.
- [121] REN Y J, YAN CH X, ZHANG X M, *et al.*. Resonant coupling of hermite-gaussian transverse modes in the triangular cavity of a cavity ring-down spectroscopy[J]. *Photonics*, 2022, 9(9): 595.
- [122] 谭中奇, 龙兴武, 张斌. 探测器的响应特性及对连续波腔衰荡技术测量的影响[J]. 中国激光, 2009, 36(4): 959-963.
- TAN ZH Q, LONG X W, ZHANG B. Detector's response characteristic and its influence on metrical result of continuous-wave cavity ring-down technique[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, 36(4): 959-963. (in Chinese)
- [123] 王金舵, 余锦, 翁泽强, 等. 连续波腔衰荡光谱技术中模式筛选的数值方法[J]. 物理学报, 2019, 68(24): 244201.
- WANG J D, YU J, MO Z Q, *et al.*. Numerical methods of mode selection in continuous-wave cavity ring-down spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(24): 244201. (in Chinese)
- [124] 赵刚, 李志新, 马维光, 等. 阈值电路特性对腔衰荡光谱测量影响的实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(8): 2026-2030.
- ZHAO G, LI ZH X, MA W G, *et al.*. Experimental investigations of cavity ring-down spectroscopy under different threshold circuit design[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(8): 2026-2030. (in Chinese)
- [125] MEIJER G, BOOGAARTS M G H, JONGMA R T, *et al.*. Coherent cavity ring down spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 1994, 217(1-2): 112-116.
- [126] 胡誉元, 翁泽强, 唐吉龙, 等. 锁频技术在腔衰荡光谱检测中的研究进展及典型应用[J/OL]. 激光与光电子学进展, 2022. (2023-04-08). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1690.TN.20220714.1335.431.html>.
- HU Y Y, MO Z Q, TANG J L, *et al.*. Research progress and typical applications of frequency locking technique in cavity ring-down spectroscopy detection[J/OL]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022. (2023-04-08). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1690.TN.20220714.1335.431.html>. (in Chinese)
- [127] PALDUS B A, KACHANOV A A. An historical overview of cavity-enhanced methods[J]. *Canadian Journal of Physics*, 2005, 83(10): 975-999.

- [128] SPENCE T G, HARB C C, PALDUS B A, *et al.*. A laser-locked cavity ring-down spectrometer employing an analog detection scheme[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2000, 71(2): 347-353.
- [129] HALMER D, VON BASUM G, HERING P, *et al.*. Fast exponential fitting algorithm for real-time instrumental use[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2004, 75(6): 2187-2191.
- [130] MAZURENKA M, WADA R, SHILLINGS A J L, *et al.*. Fast Fourier transform analysis in cavity ring-down spectroscopy: application to an optical detector for atmospheric NO₂[J]. *Applied Physics B*, 2005, 81(1): 135-141.
- [131] BOYSON T K, SPENCE T G, CALZADA M E, *et al.*. Frequency domain analysis for laser-locked cavity ringdown spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2011, 19(9): 8092-8101.

作者简介:



任颐杰(1994—),男,山西长治人,博士,2018年于长春理工大学的获得学士学位,主要从事腔衰荡光谱技术、激光光学系统设计方面的研究。E-mail: ryijie@126.com



颜昌翔(1973—),男,湖北洪湖人,博士,研究员,1995年于长春光学精密机械学院获得学士学位,1998年于浙江大学获得硕士学位,2001年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事空间光学遥感仪器的光机电一体化技术,多光谱、超光谱空间遥感成像技术、偏振探测技术、可调谐半导体激光吸收光谱技术、腔衰荡光谱技术等方面的研究。E-mail: yancx0128@126.com