

# 腔增强吸收光谱技术研究进展及其应用

韩葶<sup>1,2</sup>, 夏滑<sup>1\*</sup>, 董凤忠<sup>1,2\*\*</sup>, 张志荣<sup>1</sup>, 庞涛<sup>1</sup>, 孙鹏帅<sup>1</sup>, 吴边<sup>1</sup>, 崔小娟<sup>1</sup>, 李哲<sup>1</sup>, 余润馨<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光电子器件与材料重点实验室, 安徽 合肥 230031;

<sup>2</sup>中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026

**摘要** 腔增强吸收光谱技术具有实验装置相对简单、灵敏度高、环境适应性强等特点, 是高灵敏吸收光谱技术的重要组成部分。随着半导体材料和封装工艺的发展, 腔增强吸收光谱技术在光路结构、光源选择、以及与其他光谱技术的联合应用方面有了极大的改进和拓展, 在环境监测、医疗诊断、国防建设、工业生产等领域有广阔的应用前景。对腔增强吸收光谱技术的研究现状、发展趋势、应用领域等方面进行详细的论述, 从腔增强吸收光谱技术的基本物理原理出发, 基于不同的光源描述常见的实验配置, 其次对改进光路几何结构的系统性能进行相关分析研究, 此外概述了腔增强光谱技术与其他技术的联用情况, 并总结了目前该技术在不同领域的应用, 最后对各装置的发展前景进行了展望。

**关键词** 光谱学; 腔增强吸收光谱技术; 谐振腔; 痕量气体检测; 同位素分析

中图分类号 O433.5+1

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0911003

## Progress and Application of Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy Technology

Han Luo<sup>1,2</sup>, Xia Hua<sup>1\*</sup>, Dong Fengzhong<sup>1,2\*\*</sup>, Zhang Zhirong<sup>1</sup>, Pang Tao<sup>1</sup>,  
Sun Pengshuai<sup>1</sup>, Wu Bian<sup>1</sup>, Cui Xiaojuan<sup>1</sup>, Li Zhe<sup>1</sup>, Yu Runqing<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

<sup>2</sup>School of Environmental Science & Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

**Abstract** Cavity enhanced absorption spectroscopy (CEAS) technology is an important part of high sensitive spectroscopy, which has the advanced characteristics of relatively simple apparatus, high sensitivity, and strong environmental adaptability. With the development of semiconductor materials and packaging technology, CEAS has been greatly improved in the light path structure, light source selection, and combined application with other spectral technologies. It has been widely used in the fields of environmental monitoring, medical diagnosis, national defense construction, industrial production, and other fields. The research status, development trend, and application fields of CEAS are discussed in detail. Starting from the CEAS basic physical principles, we describe the common experimental configurations based on different light sources, and analyze the improvement of system performance by improving the geometrical structure of the optical path. In addition, the present combined application of CEAS with other technologies in different fields is summarized. Finally, the future developments of each CEAS device are prospected.

**Key words** spectroscopy; cavity enhanced absorption spectroscopy technology; resonant cavity; trace gas detection; isotopic analysis

**OCIS codes** 300.6360; 300.1030; 140.1700; 300.6390

收稿日期: 2018-04-25; 修回日期: 2018-06-05; 录用日期: 2018-06-26

基金项目: 中国科学院对外合作重点项目(GJHZ1726)、国家自然科学基金(41405034, 41775128)、中国科学院仪器设备研究项目(YZ201315)、国家科技支撑计划(2014BAC17B00)

\* E-mail: huaxia@aiofm.ac.cn; \*\* E-mail: fzdong@aiofm.ac.cn

# 1 引 言

近 20 多年来,光谱学领域中具有超高灵敏度和高精度的腔吸收光谱技术主要包括腔衰荡吸收光谱(CRDS)技术与腔增强吸收光谱(CEAS)技术,这两种技术均利用光学谐振腔的谐振特性与激光的增益特性来实现高灵敏度的光谱检测<sup>[1]</sup>。其中:CRDS 技术通过测量谐振腔内激光的衰减速率来反演分子浓度,因此需要高灵敏的声光或电光调制器来快速切断光源;CEAS 技术是基于 CRDS 技术思想发展起来的一种新的高灵敏度光谱技术,通过扫描激光频率,使其与谐振腔某一腔模频率共振而激发腔内光场。CEAS 是通过检测腔内建立的光强的时间积分或最大光强来获得被测物质的吸收光谱,不需要增加控制光路通断的元器件,同时对数字采集速度、光电探测器灵敏度等要求均不高,因此其实现方式比 CRDS 更加简单方便。同时,CEAS 技术可实现超长光程光路,具有极高的测量灵敏度,相对于传统测量方法具有无可比拟的优势和广泛的应用领域。本文以 CEAS 技术在光源选择、腔体结构改进及其他技术的联合应用为主线,综述了 CEAS 技术的发展历史、国内外最新研究进展及应用状况,展望了未来可能的发展趋势。随着新型光源的出现,进一步优化稳定性更高的小容积长光程光路结构,优化相关数据分析方法,实现微量样气、多组分痕量气体及同位素分子比率的高灵敏探测,促进 CEAS 技术的仪器化、小型化及测量对象的多样化,提高环境适应性,发展可应用于多种运动平台如车载、船载、机载乃至星载等更广阔空间的装置。

## 2 CEAS 光源选择

腔增强方法从光源上可以分为相干光 CEAS 和非相干光 CEAS。这两种方法在原理、器件、处理方法和用途等方面均有差异。

### 2.1 相干 CEAS 技术

Engeln 等<sup>[2]</sup>和 O'Keefe<sup>[3]</sup>是相干光 CEAS 技术的最先提出者。1998 年,Engeln 等<sup>[2]</sup>实现了腔内连续光源吸收光谱,称之为 CEAS;同年,O'Keefe<sup>[3]</sup>提出基于探测透过腔的光强积分腔输出光谱(ICOS)。由于这两种方法的原理相同,都是探测透过腔的时间积分光强,为了方便讨论,将其统称为 CEAS。1999 年,O'Keefe 等<sup>[4]</sup>首次将窄线宽可调谐半导体激光器用作 CEAS 的光源,并详细分析了 ICOS 与传统的法布里-珀罗(F-P)型光学谐振腔的

关系,采用压电陶瓷(PZT)周期性改变腔长,为半导体激光器在 CEAS 中的广泛应用奠定了基础。采用激光器作为相干光源,利用反射率高达 0.9999 的腔镜组成谐振腔,通过探测透过腔的时间积分光强,该光强类似于传统的直接吸收光谱,并通过谐振腔共振实现超长有效光程,完成对目标气体的高灵敏度检测。图 1 所示为典型的相干光腔增强光路结构,积分腔可以看作是精细度的 F-P 腔,由两块高反射率透镜组成,反射镜的曲率半径  $R$  与腔长  $l$  满足光学谐振腔的稳定条件  $0 < (1 - l/R)^2 < 1$ ,光线轴上或离轴入射到腔内。

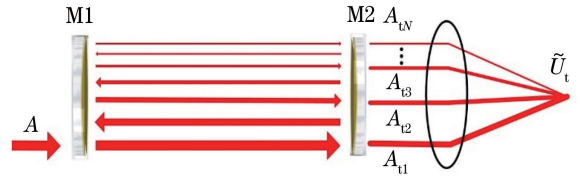


图 1 相干光腔增强光路示意图

Fig. 1 Light path of coherent optical cavity enhanced structure

许多研究人员已经对腔增强的理论进行论述<sup>[3-10]</sup>,这里简要阐述相干腔增强探测原理。一束光强为  $I_0$ 、振幅为  $A$  的激光入射到腔内,光在腔内两个高反射率镜片 M1、M2 间来回反射。为便于讨论,设定镜片 M1、M2 的振幅反射率均为  $r$ ,振幅透射率均为  $t$ ,两镜片之间的距离为  $d$ 。在高反射率的情况下,入射到前端镜片 M1 的光一部分被反射出去,一部分耦合进腔内。耦合进腔内的光到达后端镜片 M2 时,大部分光被反射回腔内,同时会有一部分光  $A_{t1}$  透射出去。当光被 M1 镜片反射后再次到达 M2 时,依然会有一部分光  $A_{t2}$  透射出去。在反射率足够高的情况下,这个过程会一直往返下去,因此在 M2 镜片的后端,会得到一个强度逐渐减少的无穷系列透射光。根据多光束干涉原理,在考虑吸收的情况下,基于朗伯-比尔定律,第一次通过 M2 镜片的透射光复振幅为

$$\tilde{U}_{t1} = At^2 \exp[-\alpha(\nu)d/2] \exp[-i(2\pi\nu t - \delta/2)], \quad (1)$$

第二次透射光的复振幅为

$$\tilde{U}_{t2} = At^2 r^2 \exp[-\alpha(\nu)3d/2] \exp(i\delta) \cdot \exp[-i(2\pi\nu t - \delta/2)], \quad (2)$$

式中: $\alpha(\nu)$ 为吸收系数; $\nu$ 为频率; $\delta$ 为两次透射光的相位差, $\delta = 4\pi n_2 d \cos i_2 / \lambda$ ,其中  $i_2$  为出射光束角度, $n_2$  为腔内介质的折射率。根据光束振幅和相位差的分析,可以得出第  $N$  次透射光的复振幅:

$$\tilde{U}_{tN} = At^2 r^{2(N-1)} \exp[-\alpha(\nu)(2N-1)d/2] \cdot \exp[i(N-1)\delta] \exp[-i(2\pi\nu t - \delta/2)]. \quad (3)$$

在两镜片的反射率足够高的情况下,耦合进腔内的光形成多次反射,每次都会有光透射出去,即  $N \rightarrow \infty$ ,对透射光强进行求和,可以得到:

$$\tilde{U}_t = \sum_{N=1}^{\infty} \tilde{U}_{tN} = At^2 \exp[-\alpha(\nu)d/2] \times \exp[-i(2\pi\nu t - \delta/2)] \{1 + r^2 \exp[-\alpha(\nu)d] \times \exp(i\delta) + \dots + r^{2(N-1)} \exp[-\alpha(\nu)Nd] \times \exp[i(N-1)\delta] + \dots\}. \quad (4)$$

(4)式为等比级数的求和,首项为  $At^2 \exp[-\alpha(\nu)d/2] \exp[-i(2\pi\nu t - \delta/2)]$ ,公比为  $r^2 \exp[-\alpha(\nu)d] \times \exp(i\delta)$ ,根据无穷几何级数的公式,当  $N \rightarrow \infty$ 时,总透射光振幅为

$$\tilde{U}_t = \frac{At^2 \exp[-\alpha(\nu)d/2] \exp[-i(2\pi\nu t - \delta/2)]}{1 - r^2 \exp[-\alpha(\nu)d] \exp(i\delta)}. \quad (5)$$

根据光强与振幅的关系,可得到总的透射光强:

$$I_t(\nu) = \tilde{U}_t \tilde{U}_t^* = \frac{A^2 t^4 \exp[-\alpha(\nu)d]}{\{1 - r^2 \exp[-\alpha(\nu)d] \exp(i\delta)\} \{1 - r^2 \exp[-\alpha(\nu)d] \exp(-i\delta)\}} = \frac{A^2 t^4 \exp[-\alpha(\nu)d]}{1 - 2r^2 \exp[-\alpha(\nu)d] \cos \delta + r^4 \exp[-2\alpha(\nu)d]} = \frac{I_0 (1 - r^2)^2 \exp[-\alpha(\nu)d]}{1 - 2r^2 \exp[-\alpha(\nu)d] \cos \delta + r^4 \exp[-2\alpha(\nu)d]}. \quad (6)$$

根据强度反射率、透射率与振幅反射率、透射率的关系,即  $T' = t^2, R' = r^2$ ,透射光强的表达式为

$$I_t(\nu) = \frac{I_0 (1 - R')^2 \exp[-\alpha(\nu)d]}{1 - 2R' \exp[-\alpha(\nu)d] \cos \delta + R'^4 \exp[-2\alpha(\nu)d]} = \frac{I_0 (1 - R')^2 \exp[-\alpha(\nu)d]}{\{1 - R' \exp[-\alpha(\nu)d]\}^2} \times \frac{1}{1 + \frac{4R' \exp[-\alpha(\nu)d] \sin^2(\delta/2)}{\{1 - R' \exp[-\alpha(\nu)d]\}^2}}, \quad (7)$$

式中:  $\sin\left(\frac{\delta}{2}\right) = \frac{2\pi\nu n_2 d \cos i_2}{c}$ ,根据干涉相长的条件,由(7)式可知,当  $\sin\left(\frac{\delta}{2}\right) = 0$ 时,透射光强取极大值,透射光相干增强.由于耦合进腔内的光一般以接近垂直的角度耦合,所以  $i_2$ 可近似取  $0^\circ$ ,此时需要满足的条件为

$$\frac{2\pi\nu n_2 d}{c} = k\pi, \quad (8)$$

式中:频率  $\nu = kc/2n_2d$ ;  $k$ 为正整数;  $c$ 为光速;  $c/2n_2d$ 是腔模的自由光谱区.可见,只有激光频率是腔模整数倍时,激光耦合进腔内,其输出的透射光强最大.通常在腔的一端加PZT调节腔长,以增加耦合进腔内的激光频率,提高透射光强.从另一角度看,只有腔模的自由光谱区远小于激光线宽时,才能获得较大的耦合进腔内的激光透射光强.

在弱吸收的谐振条件下,当  $\alpha(\nu)d \ll 1$ ,且强度反射率  $R' \rightarrow 1$ 时,可以得到

$$\frac{I_t(\nu)}{I_0} = \frac{T'^2}{(1 - R')^2} \times \frac{1}{\left[1 + \frac{\alpha(\nu)dR'}{1 - R'}\right]^2} = \frac{1}{\left[1 + \frac{\alpha(\nu)dR'}{1 - R'}\right]^2}. \quad (9)$$

若腔的透射损耗是由腔内介质吸收所引起的,则

$$\frac{\Delta I_t(\nu)}{I_t(\nu)} = 1 - \frac{1}{\left[1 + \frac{\alpha(\nu)d\sqrt{R'}}{1 - R'}\right]^2}. \quad (10)$$

如果吸收损耗远远小于透射率,即  $\alpha(\nu)d \ll 1 - R'$ ,则可以得到

$$\frac{\Delta I_t(\nu)}{I_t(\nu)} = \frac{2\sqrt{R'}}{1 - R'} \alpha(\nu)d. \quad (11)$$

将谐振腔精细度  $F = \pi\sqrt{R'}/(1 - R')$ 代入(11)式可得到

$$\frac{\Delta I_t(\nu)}{I_t(\nu)} = \frac{2F}{\pi} \alpha(\nu)d. \quad (12)$$

(12)式比传统的朗伯-比尔定律多了一个系数  $2F/\pi$ ,可认为在腔共振情况下吸收路径增加了  $2F/\pi$ ,则有效吸收光程  $L_{\text{eff}} = 2Fd/\pi$ .谐振腔的精细度通常很高,在反射率大于0.999时可达  $10^4$ 量级,极大地增加了吸收路径.与传统的多次反射池技术相比,腔增强光谱技术能够在极小的容积内得到相似的有效光程,并大大减少了换气和响应时间.

在破坏谐振条件的情况下,积分腔不再具有选择频率的作用,此时透射光强的积分值可以表示为

$$I_t = \sum_{N=1}^{\infty} I_{tN} = I_0 T'^2 \exp(-\alpha d) \times \{1 + R'^2 \exp(-2\alpha d) + \dots + R'^2 \exp[-2(N-1)\alpha d] + \dots\} = I_0 \frac{(1-R')^2 \exp(-\alpha d)}{1-R'^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (13)$$

因此,可得到吸收系数的表达式

$$\alpha = \frac{1}{d} \left| \ln \left\{ \frac{1}{2R'^2} \left[ \sqrt{4R'^2 + \frac{I_0^2}{I_t^2} (1-R')^2} - \frac{I_0}{I_t} (1-R') \right] \right\} \right|. \quad (14)$$

当腔的镜片反射率比较高,吸收较弱时,即  $R' \rightarrow 1, \exp(-\alpha d) \rightarrow 1$ ,吸收系数可近似表示为

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \left( \frac{I_0}{I_t} - 1 \right) (1-R'). \quad (15)$$

(15)式比朗伯-比尔定律多了一个系数,将此系数归结到光程上,在镜片反射率足够高的情况下可以得到积分腔的有效光程  $L_{\text{eff}}$  为

$$L_{\text{eff}} = d/(1-R'). \quad (16)$$

由此可见,只要镜片反射率足够高,不管是轴上入射还是离轴入射,即使腔长较短,也可以获得较长的光程,提高探测极限。因此,CEAS技术不仅可以实现较高的探测极限,而且体积较小,易于实现小型化。

进入21世纪后,国外媒体大量报道了关于CEAS技术的研究。研究初期多采用轴上入射的形式<sup>[4]</sup>,通过PZT周期性破坏腔的共振,实现腔的频率平均透过,并探测透过腔的时间积分光强。Cheung等<sup>[1]</sup>详细分析了连续光CEAS信噪比的影响因素,耦合进腔内的激光强度取决于激光频率和腔内模式频率的重叠区域、腔模的精细度、激光光谱线型以及腔长和光源的调制频率;还指出激光器扫描速率的上限为腔内建立最大光能量所需时间,下限为与腔内模式等效的频率,并得到腔内衰荡时间与吸收系数的关系式

$$\tau(\nu) = \frac{l}{c[1-R+k(\nu)l]}, \quad (17)$$

式中: $\tau(\nu)$ 为腔衰荡时间; $k(\nu)$ 为腔内吸收系数。在高精细度的谐振腔内,使用  $1.5 \mu\text{m}$  的窄线宽激光器对  $\text{CO}_2$  分子进行高灵敏度测量,采用时间积分探测法和峰值探测法测量了透过谐振腔的光信号(即激光横模与腔激发的基模耦合,在频率扫描时,记录透过光强的最大值),并比较了这两种方法的灵敏度。实验结果表明,峰值探测法的灵敏度达到  $4.8 \times 10^{-9}$  的散粒极限,明显高于时间积分探测法。这是因为反射率为0.99999高反镜组成的谐振腔具有超高精细腔模,激光频率与基模耦合时最大透过光强的信

噪比远大于扫描频率周期内的时间积分信号。但峰值探测法对系统的稳定性要求较高,实验装置复杂,其后逐渐发展为新的超高灵敏度的噪声免疫腔增强光外差分子光谱技术(NICE-OHMS)。

为平衡CEAS技术的环境适应性和超高灵敏度之间的矛盾,同时进一步减小由于F-P腔的干涉效应及激光波动的噪声,Paul等<sup>[7]</sup>提出了离轴入射方式,在谐振腔内激发更多的高阶横模,可有效抑制腔模噪声,且该方法的光路结构较简单,环境适应性较强,图2为典型的离轴CEAS结构图。此后,离轴入射CEAS技术受到研究人员的广泛关注。Malara等<sup>[9]</sup>对离轴CEAS技术模型进行了细致研究,并首次利用差频发生(DFG)技术产生  $3 \mu\text{m}$ 、5 mW的中红外激光应用于离轴CEAS系统,由于激光功率较小,所获得的光源噪声和光束质量不甚理想,在1.8 km的有效光程上获得  $5.7 \times 10^{-9}$  的探测灵敏度,明显低于近红外光源。随着量子级联激光器(QCL)材料和工艺的日益成熟,越来越多的学者将其与CEAS技术相结合进行研究,Karppf等<sup>[11]</sup>基于CEAS技术结合中红外QCL激光光源,通过多线积分测得了  $2203.733 \text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{N}_2\text{O}$  气体的吸收光谱,最小探测浓度(体积分数)达到  $0.6 \times 10^{-6}$ 。Wojtas等<sup>[12]</sup>利用CEAS技术检测到  $\text{N}_2\text{O}$  在  $4.46 \sim 4.54 \mu\text{m}$  中红外光谱区域的体积分数为  $10^{-9}$ 。Menzel等<sup>[13]</sup>使用基于  $5.3 \mu\text{m}$  的QCL光谱系统检测了人体呼吸气体中NO的释放量。

国内学者的研究主要集中在离轴CEAS技术。

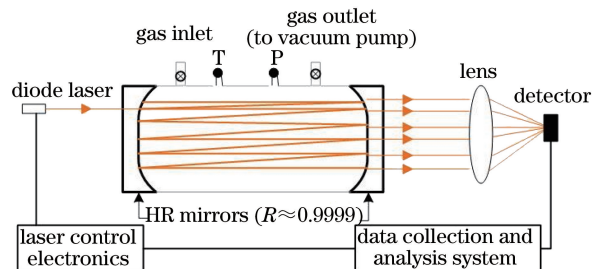


图2 离轴CEAS结构图

Fig. 2 Diagram of off-axis CEAS structure

中国科学院合肥物质科学研究所的赵卫雄<sup>[8]</sup>对甲醛分子吸收谱线和 CO<sub>2</sub> 的测量进行研究,通过改进离轴入射的方式,调节激光耦合到腔的模式,使得腔内光斑分布具有 Herriott 多反池的椭圆结构,提高自由光谱区,使得透过的积分信号不再有明显的腔模结构;并研究了系统噪声源,结合波长调制技术,进一步提高了探测灵敏度。浙江师范大学的龙精明<sup>[14]</sup>和吴志伟<sup>[15]</sup>对 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 气体进行了光谱探测,探讨了积分腔的透过光强与腔镜反射率、波长的关系特性以及谐振腔的模式结构,获得轴上入射与离轴入射的分子吸收光谱线宽、激光线宽、自由光谱区之间的关系,并重点介绍了离轴入射 CEAS 技术的原理以及实验方法。国防科学技术大学谭中奇<sup>[16]</sup>建立了一套等噪声探测灵敏度为  $2.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$  的低成本、高精度、紧凑型离轴腔输出积分光谱系统,运用该系统对  $6587 \sim 6595.5 \text{ cm}^{-1}$  范围内的数条水汽谱线进行了测量,并就测量结果与同状态下连续波 CRDS 技术的测量结果进行了对比。长春理工大学宫德宇<sup>[17]</sup>研究并搭建了基于分布式反馈(DFB)半导体激光器的 CEAS 装置,并在  $6612.248 \text{ cm}^{-1}$  处对 NH<sub>3</sub> 气体的体积分数进行测量。山西大学董磊<sup>[18]</sup>基于 CEAS 技术对高灵敏气体探测进行了极其细致的理论分析和实验研究,通过对腔前镜反射信号的理论分析,发现其灵敏度低于腔后镜透射信号;当入射光频率和腔模非共振时,腔前镜的反射信号几乎包含所有的入射光强,因此,可以使用入射光频率和腔模共振时腔的前镜信号来扩展动态范围,还可以使用在入射光频率和腔模非共振时的前镜信号来对后镜透射信号进行校准,巧妙地解决了腔增强光谱技术应用到现场测量中的自校准问题和小动态范围问题;利用激光锁频光谱和腔模峰值光谱在 10 cm 处的共焦腔内实现了甲烷的大动态范围检测。Han 等<sup>[19]</sup>利用  $4.3 \mu\text{m}$  的 QCL 结合离轴 CEAS 技术,分析了腔内模式噪声,实现

了 QCL 的在线锁频技术,研究了大气中 CO<sub>2</sub> 的 <sup>13</sup>C 和 <sup>18</sup>O 的同位素丰度探测方法,测量精度可达到 0.03%。

激光光源的发展极大地促进了测量技术的进步,近年来发展的飞秒光频梳以其宽光谱窄线宽的优良属性成为光谱探测的理想光源。光频梳促进了 CEAS 技术的进一步发展,诞生了光频梳腔增强光谱,相关研究层出不穷,其研究方法日趋多样化<sup>[20]</sup>。图 3 所示为光频梳 CEAS 的典型结构,该技术的关键是纵模匹配,在获得探测信号之后需要分离不同波长的吸收谱线,常用梳齿游标测量法、虚拟成像相位阵列或傅里叶变换来完成。在梳齿游标测量方法中,光频梳的重复频率  $f_{\text{rep}}$  与腔模的自由光谱范围  $F_{\text{SR}}$  满足  $f_{\text{rep}}/F_{\text{SR}} = (n-1)/n$ ,即每隔  $n$  个纵模有 1 个透射出腔外。极限情况下,与衍射光栅配合可以直接探测到每个纵模的透射光强。一般通过调控和扫描光频梳的重复频率来获得不同的频谱分量,但增加了数据采集时间。虚拟成像相位阵列利用其前后表面的多光束干涉,使出射光产生大角度色散,从而获得高分辨率光谱,所需采集时间较短,但内部光学元件调整校准较复杂。另外也常用傅里叶光谱仪来实现光谱分光。目前,光频梳还处于快速发展时期<sup>[21]</sup>,特别是双光梳多外差光谱技术的出现,在频域内,每个频率梳齿对产生微波拍频,使探测信号从光学频率波段降低到射频微波波段,显著地降低了探测难度;在时域内,本征光脉冲等时间步长地在探测光脉冲持续时间内移动与之叠加实现了延迟扫描效果,并同时获得腔内气体的吸收谱和相位变化谱。飞秒光频梳的出现为高精度气体吸收光谱带来了前所未有的飞跃,其与 CEAS 结合可实现微量样气的多组分高灵敏检测,具有广阔的研究与应用前景。实验装置的光路复杂、封装工艺和环境适应性要求较高、相关器件价格昂贵是限制飞秒光频梳广泛应用的主要因素。

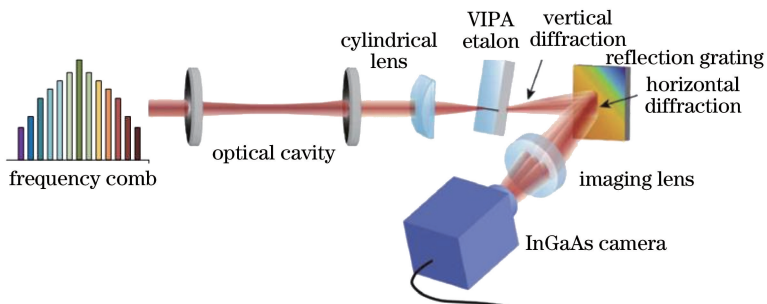


图 3 光频梳腔增强结构图

Fig. 3 Diagram of optical frequency comb cavity enhanced structure

此外, Karpf 等<sup>[22]</sup>采用美国 Oclaro 公司研制的多模半导体激光器作为光源, 其功率高达 400 mW, 波长为 407 nm, 耦合进入 CEAS 腔内, 发展了多线积分腔增强技术。使用的宽带多模二极管激光器发射光谱范围为 1 nm (1500 GHz), 在不调谐的情况下, 输出光频率范围仍能覆盖 NO<sub>2</sub> 的多条吸收谱线, 通过对各吸收信号进行积分以获得气体的体积分数, 在 60 s 积分时间内测量精度达 6.5 × 10<sup>-11</sup>。与其他需要激光源调谐的腔增强技术相比, 多线积分腔增强技术的响应快, 采集数据速度均明显提高; 与其他宽带光源相比, 其光功率耦合到谐振腔的效率高, 窄线宽保证了气体吸收谱线的选择性, 免去了宽带光源所必需的光谱仪。因此, 基于多模二极管激光器的多线积分腔增强技术具有成本低、灵敏度高、能实时监测等特点。但目前此类光源的成熟度不高, 可用的光谱范围有限。

### 2.2 非相干宽带腔增强技术

尽管相干光 CEAS 有较高的灵敏度及光谱分辨率, 但器件成本高, 其短波长区域要受到激光管制造工业的限制, 光源不足以应用于整个光谱区, 因此不适用于低成本、大范围的谱线探测。非相干宽带腔增强光谱技术能够满足上述要求。2003 年, Fiedler 等<sup>[23]</sup>使用氙灯作为光源, 并结合一个长为 45 cm 的高精细光学腔和 CCD 探测系统分别对氧气分子在 627~630 nm 波段内和气态甘菊环在 624~672 nm 波段内的吸收进行了测量, 提出非相干宽带 CEAS (IBBCEAS) 技术。由光的叠加原理可知, 与相干光的振幅线性迭加关系不同, 非相干光的强度等于一系列非相干光强度的线性迭加。图 4 为 IBBCEAS 原理示意图, 反射率分别为 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 的平凹球面镜组成长度为 D 的光学稳定腔, 入射强

度为 I<sub>in</sub> 的非相干光进入腔内, 若只考虑反射率引起的 (1-R') 光损耗, 镜片基底材料无吸收, 那么入射光经过谐振腔内单程吸收损耗为 L 的介质后, 总的透射光强度 I 为光在腔内多次反射之后各项透射光强度的总和:

$$I = I_{in}(1-R_1)(1-L)(1-R_2) + I_{in}(1-R_1)(1-L)R_2(1-R_2) \times R_1(1-L)(1-R_2) + \dots + I_{in}(1-R_1)(1-R_2)R_1^N R_2^N (1-L)^{2N+1} = I_{in}(1-R_1)(1-R_2)(1-L) \sum_{N=0}^{\infty} R_1^N R_2^N (1-L)^{2N}, \quad (18)$$

由于 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、L 皆小于 1, (18) 式收敛为

$$I = I_{in} \frac{(1-R_1)(1-R_2)(1-L)}{1-R_1R_2(1-L)^2}, \quad (19)$$

在空腔 L=0 的情况下, 通过空腔的积分光强 I<sub>0</sub> 可以表示为

$$I_0 = I_{in} \frac{(1-R_1)(1-R_2)}{1-R_1R_2}. \quad (20)$$

单程损耗 L 包含待测气体的吸收损耗 L<sub>a</sub>、气体分子 Rayleigh 散射和颗粒物 Mie 散射构成的背景损耗 L<sub>b</sub>, 即 L ≈ L<sub>a</sub> + L<sub>b</sub>。腔内的气体通常为过滤水汽和气溶胶等颗粒物的干燥气体, 背景损耗中的 Mie 散射部分可忽略不计, 同时假设光在腔内的每次传输都遵循朗伯-比尔定律, 则

$$1-L = \exp[-(\alpha D + \alpha_{Ray} D)], \quad (21)$$

式中: α 为所有吸收气体总的消光系数, 且 α = ∑σ<sub>i</sub>C<sub>i</sub> (σ<sub>i</sub> 和 C<sub>i</sub> 分别为第 i 种气体的吸收截面和体积分数); α<sub>Ray</sub> 为 Rayleigh 散射消光系数。将腔内有气体吸收和空腔的出射光强分别表示为 I 和 I<sub>0</sub> (I<sub>0</sub> 对应 α=0), 由 (19)~(21) 式可得:

$$\alpha = \frac{1}{D} \left| \ln \left\{ \frac{1}{2R'^2} \left[ \sqrt{4R'^2 + \left\{ \frac{I_0 \{1 - [R' \exp(-\alpha_{Ray} D)]^2\}}{I \exp(-\alpha_{Ray} D)} \right\}^2} + \frac{I_0 [R' \exp(-\alpha_{Ray} D)]^2 - 1}{I \exp(-\alpha_{Ray} D)} \right] \right\} \right|. \quad (22)$$

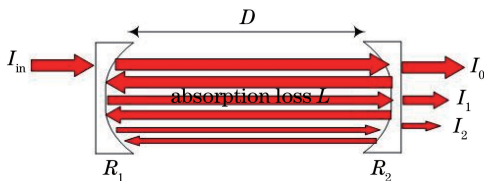


图 4 IBBCEAS 原理示意图

Fig. 4 Schematic of IBBCEAS

当镜片反射率 R' = √(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) → 1、exp(-α<sub>Ray</sub>D) → 1, 弱吸收 L → 0 的情况下, (22) 式可近似为

$$\alpha = \frac{1}{D} \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right) (1-R'). \quad (23)$$

对比 (16) 式和 (23) 式可知, 与传统直接吸收光谱相比, 无论光源是窄带相干光还是宽带非相干光, 通过腔增强光路结构后, 其有效光程都放大了 1/(1-R') 倍。

由于光在两个高反射镜面多次反射, 在有限空间内获得很长的吸收路径, 大大提高了光谱技术的探测灵敏度和分辨率, 因此 IBBCEAS 可同时检测多种微

量气体的成分。此外,IBBCEAS 的实验装置简单,对探测器和相关电子元件要求低,仪器造价低,非常适

合于动态连续的实时在线气体监测,具有广阔的应用前景。图 5 为典型的宽带腔增强系统结构图。

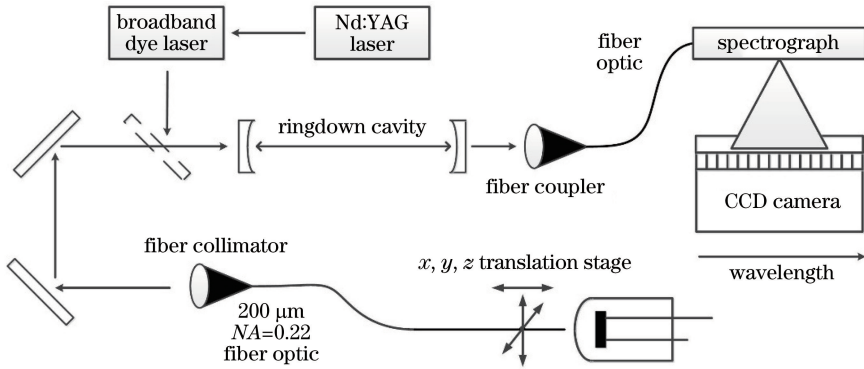


图 5 IBBCEAS 结构图

Fig. 5 Diagram of IBBCEAS structure

IBBCEAS 技术的主要光源有电弧灯(氙灯、氩灯等)、LED 和超连续宽谱光源。其中 LED 光源的光谱线宽优于电弧灯,同时在成本和成熟度上比超连续光源有优势,覆盖了近紫外至可见波段,研究者将这种新型 LED 光源广泛应用于 IBBCEAS。2004 年, Ball 等<sup>[24]</sup> 使用中心波长分别为 675 nm 和 535 nm 的红光 LED 阵列和绿光 LED 阵列作为 IBBCEAS 系统的光源,测量到 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub> 和 I<sub>2</sub> 气体的明显吸收,反演得到 NO<sub>3</sub> 的体积分数为  $(40.3 \pm 2.5) \times 10^{-12}$ , NO<sub>2</sub> 的体积分数为  $(64.8 \pm 0.7) \times 10^{-9}$ , I<sub>2</sub> 的体积分数为  $(991 \pm 11) \times 10^{-12}$ 。随后基于大功率近紫外 LED 光源的 IBBCEAS 技术用于 HONO 的测量成为研究热点。Gherman 等<sup>[25]</sup> 使用中心波长为 365 nm 的 LED 光源的 IBBCEAS 技术在实验室开展了对 HONO 和 NO<sub>2</sub> 的测量,在长为 1.15 m 的光学腔内,当光谱采集时间为 20 s 时, HONO 和 NO<sub>2</sub> 的探测灵敏度 ( $\sigma \cdot R_{SN} = 1$ , 其中  $\sigma$  为探测限,  $R_{SN}$  为信噪比) 分别为  $4 \times 10^{-9}$  和  $14 \times 10^{-9}$ ; 董磊<sup>[18]</sup> 通过使用大功率蓝色 LED 作为光源,用非相干 CEAS 对 NO<sub>2</sub> 的体积分数进行了探测,详细分析了器件性能、腔镜反射率对吸收光谱的影响,其探测灵敏度为  $6 \times 10^{-9}$ 。吴涛<sup>[26]</sup> 采用开放 CEAS 技术开展大气 HONO 和 NO<sub>2</sub> 的测量,当光谱采集时间为 90 s 时, HONO 和 NO<sub>2</sub> 的探测灵敏度分别约为  $0.43 \times 10^{-9}$  和  $1 \times 10^{-9}$ , 其后续研究中<sup>[27]</sup> 采用长为 1.76 m 的光学腔在香港进行了实际大气 HONO 和 NO<sub>2</sub> 的观测,当采集时间为 2 min 时,探测限分别为  $0.3 \times 10^{-9}$  和  $1 \times 10^{-9}$ , 但该开放光路受环境湿度和污染物的影响较大,需要经常校准腔镜反射率。凌六一<sup>[28]</sup> 使用中

心波长为 372 nm 的 LED 光源开展了 HONO 和 NO<sub>2</sub> 标准样气的测量,在约 16 min 的光谱采集时间下, HONO 和 NO<sub>2</sub> 的探测灵敏度分别为  $0.6 \times 10^{-9}$  和  $1.9 \times 10^{-9}$ 。董美丽<sup>[29]</sup> 基于 IBBCEAS 技术开展了气溶胶测量中的应用研究,分析了腔镜校准、Rayleigh 散射等限制因素对气溶胶测量结果的影响。

国内外开展的基于 LED 光源 IBBCEAS 技术已成功用于各种大气痕量气体的高灵敏探测,主要包括 NO<sub>2</sub><sup>[30-33]</sup>、NO<sub>3</sub><sup>[33-35]</sup>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[33]</sup>、O<sub>3</sub><sup>[33]</sup>、I<sub>2</sub><sup>[36-37]</sup>、IO<sup>[36]</sup>、CHOCHO<sup>[38]</sup>、BrO<sup>[39]</sup> 等痕量气体和气溶胶的消光和散射系数<sup>[29,40-41]</sup> 的测量研究。目前主流光源为大功率氙灯等宽谱单色光源,波段覆盖深紫外到红外波段,适用于痕量气体的多组分实时测量。

### 3 光路结构改进的 CEAS

经过近十几年的快速发展,CEAS 技术也在不断创新和改进,衍生发展出了其他类型的 CEAS 方法,如锁模腔增强<sup>[42]</sup>、光反馈 V 型腔增强<sup>[43-49]</sup> 和三角环形结构腔增强<sup>[50]</sup>,但其实质仍然是通过测量衰减时间来反演测量气体的体积分数。

光路结构是腔增强光谱中非常关键的部件,优良的光路结构可以实现稳定的免干涉效应和小容积长光程。纵观腔增强光谱发展历史,腔增强光谱装置中光路结构经历了传统的两镜谐振腔形式、三镜结构的增强形式、V 型光反馈的腔增强、三角环形腔增强结构及光路结构复杂的锁模腔增强。Centeno 等<sup>[51]</sup> 长期持续研究了离轴积分腔结构的腔增强光谱技术,对呼吸气体、水果释放的乙烯、温室气体等痕量气体进行检测。为了解决高精度腔耦合能量低的问题, Centeno 等<sup>[51]</sup> 将 CEAS 光路从传统的两

镜结构改进到三镜结构(图 6)。由于腔镜具有较高的反射率,大部分光在首次入射到前端腔镜 M1 时被反射回来,极少的激光能量可透射到腔内。同时受探测器探测限(典型值为  $D^* \approx 10^9 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ )的影响,腔内经过多次反射后透射出 M2 的光能量中极少部分不能被探测器所响应,得到探测信号的有效光程远小于理论有效光程[(16)式]。为了充分利用激光能量,在入射端的腔镜前增加一个高反平凹球面镜 M3,其镜面大小和反射率与腔镜接近,但曲率半径远大于镜面至腔镜 M1 的距离  $g$ ,同时镜面上开有入射小孔,激光经过小孔进入 M3 与 M1 镜面之间形成多次反射。每次反射后到达腔镜 M1 的光持续透射进腔内,与两镜 CEAS 系统相比,三镜系统中 M2 的总透射光强的增益  $P_{\text{enhanced}}$  为

$$P_{\text{enhanced}} = \frac{I_{i=N}}{I_{i=0}} = \frac{\sum_{i=0}^N R'^{2i} m_i}{m_0}, \quad (24)$$

式中:  $I_{i=0}$  表示两镜 CEAS 的透射光强;  $I_{i=N}$  表示 M3 与 M1 之间反射  $N$  次后 M2 的总透射光强;  $m$  为腔内光束往返的次数,可通过光束传输矩阵得到。调整初始入射角度或镜面 M3、M1 的距离  $g$ ,可改变光束的传输矩阵,从而改变光强增益  $P_{\text{enhanced}}$ 。

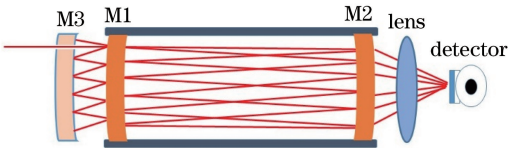


图 6 三镜结构离轴 CEAS 光路示意图

Fig. 6 Light path of off-axis CEAS system with three mirrors

值得注意的是,为方便分析,以上结果只考虑了信号的放大,并没有考虑光源自身噪声、腔内衍射噪声和标准具条纹效应。改进的三镜结构对提高 CEAS 探测灵敏度的效果仍可通过实验得到。Centeno 等<sup>[51]</sup>将三镜结构的 CEAS 系统用于乙烯的检测中,与标准两镜 CEAS 相比,三镜结构的 CEAS 系统的乙烯检测灵敏度提高了 4 倍,其噪声等效吸收灵敏度为  $2.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。此系统由(24)式得到光强最大增益  $P_{\text{enhanced}}$  约为 12,实验得到的灵敏度较低,主要是在光能量放大的同时,伴随着光路的噪声也会得到放大。

#### 4 与其他光谱技术的融合联用

He 等<sup>[52]</sup>利用一套 CRDS 实验装置,测量了

$\text{CO}_2$  在  $6503 \text{ cm}^{-1} 30^\circ 1 \leftarrow 00^0 0$  振转光谱,弱吸收时采用腔衰减时间反演  $\text{CO}_2$  吸收谱线,强吸收时采用 CEAS 光谱计算方法,扩大了 CRD 系统的动态测量范围,为完整的  $\text{CO}_2$  吸收谱带提供了补充信息,以避免 CRDS 有效饱和吸收引起衰减时间过短所产生的不可靠的测量。2013 年,Arévalo-Martínez 等<sup>[53]</sup>利用美国 LGR 公司生产的基于腔增强技术的 DLT-100  $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}$  分析仪和美国 LI-COR 公司生产的基于 NDIR (non-dispersive infrared) 技术的 LI-6252  $\text{CO}_2$  分析仪检测海洋和大气上空的  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  等温室气体。中国科学院合肥物质科学研究院赵卫雄<sup>[8]</sup>和裴世鑫<sup>[54]</sup>将离轴 CEAS 技术与烟雾箱结合,开展  $\text{CH}_3\text{ONO}$  光解产物的研究,对其光解产物  $\text{H}_2\text{CO}$  和  $\text{NO}_2$  进行了测量,结果表明 CEAS 技术适用于与大气相关的化学问题的研究,为未来大气化学相关研究提供参考。

华东师范大学吴升海<sup>[55]</sup>研究了纵向磁场的磁旋转 CEAS 技术及其线型理论与实验,将磁旋转光谱(MRS)技术和腔增强光谱技术相结合,发展了一种具有高灵敏度的磁旋转腔增强吸收光谱(MR-CEAS)技术,尝试着为高灵敏光谱技术的设备小型化铺路。理论上计算了  $\text{O}_2$  分子的 MR-CEAS 的谱线线型,发现其谱线呈高斯函数二次微分线型,在谐振腔精细度  $F=48$  和腔内总损耗为 13% 的情况下,腔镜的耦合效率为 95%,估算出的最小探测灵敏度约为  $4.5 \times 10^{-8}$  (积分时间为 1 s)。如果使用反射率大于 99.9% 的腔镜,其最小探测灵敏度有望突破  $10^{-10}$  量级。

在非相干光源应用方面,逐渐将腔增强技术与差分吸收光谱(DOAS)方法相结合,发展了 CE-DOAS 技术<sup>[28,56]</sup>。研究表明,相比于 IBCEAS 系统,CE-DOAS 方法的浓度反演结果几乎不受腔镜反射率标定误差的影响,省去了定期标定镜片反射率的流程,这种浓度反演方法为长时间的外场观测提供了便利,具有明显优势。

#### 5 应用领域

腔增强光谱技术已成为高灵敏度光谱技术的标准方法,并被广泛应用于气态物质光谱测量及微量气体浓度检测等众多领域,如呼吸气体诊断、温室气体监测、工业排放控制、地质录井等领域。本研究主要介绍一些比较典型的应用。2002 年美国宇航局将  $8 \mu\text{m}$  附近 QCL 构造的一套离轴积分腔输出光谱系统装在 WB-57 型飞机上,对同温层中的痕量气



体进行了检测<sup>[5]</sup>。同年, Baer 等<sup>[6]</sup>利用该技术对大气及混合气体中的 CO、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 及 NH<sub>3</sub> 等气体体积分数进行了测量,其系统探测灵敏度达到了  $3.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。美国 LGR 公司提供基于离轴积分腔技术的多种商业化气体检测和分析仪,其体积分数的测量精度可达  $10^{-6}$  至  $10^{-9}$  量级<sup>[57]</sup>,将离轴腔增强技术与化学分析软件包相结合,在多组分气体吸收谱线相互干扰的情况下,成功实现了 H<sub>2</sub>S、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 等混合气体成分定量分析。Pakmanesh 等<sup>[58]</sup>基于离轴 CEAS 技术在  $4.6 \mu\text{m}$  波段研究了呼吸气体 CO 的检测,并于 2014 年利用基于腔增强光谱技术研究了从苹果中释放的乙烯气体的检测<sup>[51]</sup>。Gianella 等<sup>[59]</sup>利用腔增强光谱技术在  $1.6 \mu\text{m}$  处检测呼出气体中的乙腈,以其表征呼吸道细菌感染病情的严重程度。Bakhirkin 等<sup>[60]</sup>利用  $5.2 \mu\text{m}$  的 QCL 结合腔增强光谱技术,检测呼吸气体中的 NO 气体含量,进行肺部疾病相关的诊断。Han 等<sup>[19]</sup>利用  $4.3 \mu\text{m}$  QCL 结合腔增强技术测量了大气中的 CO<sub>2</sub> 的 <sup>13</sup>C、<sup>18</sup>O 同位素丰度。Sun 等<sup>[61]</sup>首次将离轴腔增强技术应用于快速激光诊断的领域,用波长为  $1.537 \mu\text{m}$  的激光在激波管上实现了 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的测量,后续工作中使用皮秒脉冲紫外光源<sup>[62]</sup>,实现了激波管中 O<sub>2</sub> 的测量。

与相干光腔增强技术主要用于同位素分子、CO、CO<sub>2</sub> 等近红外和中红外波段的气体分子检测相比,宽带腔增强光谱主要应用于氮氧化物 NO<sub>x</sub>、HONO、OH 自由基和气溶胶等紫外波段的光谱测量<sup>[29]</sup>。Venables 等<sup>[34]</sup>和 Min 等<sup>[63]</sup>将 IBBCEAS 系统应用于机载平台,实现了对流层大气中 NO<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、NO<sub>2</sub>、HONO、CHOCHO、CH<sub>3</sub>COCHO 等廓线的测量。梁帅西等<sup>[64]</sup>将 IBBCEAS 系统应用于机载平台,获得了石家庄等地对流层大气 NO<sub>2</sub> 的廓线特征,证明了 IBBCEAS 系统在机载测量平台具有较高的稳定性,系统在时间分辨率为 2 s 的光谱采集频率下,体积分数的探测限为  $95 \times 10^{-12}$ 。

## 6 总结与展望

腔增强光谱技术在越来越多的领域发挥作用,随着半导体材料的发展,其使用的关键器件的性能封装结构越来越小,集成度越来越高,其体积、质量逐渐满足飞机、卫星、深海探测等载荷要求,这就大大拓展了腔增强光谱技术的应用范围。另外腔增强技术能够在相对较小的积分腔容积内实现超长光程,在呼吸气体检测、冰芯气体组分、外星气体等稀

有样气的高灵敏检测方面具有较大的潜力。纵观 CEAS 技术的发展,其光源覆盖了从紫外到中红外的大部分气体吸收光谱区域,从紫外的非相干光源对氮氧化物等痕量气体和气溶胶的探测,到中红外 QCL 更高灵敏度的痕量探测和同位素丰度分析。目前,腔增强光谱技术的发展趋势为:与新型光源相结合,实现宽波段调谐,可实时探测多组分气体的体积分数;通过改进光路结构,可实现更小容积的长光程探测;与其他的探测手段相结合,可实现大动态范围多组分的探测。总之,随着气体和同位素分子探测的要求越来越高,腔增强光谱技术在新型光源选择、新方法探测、光路结构改进和其他探测手段的融合联用上呈现新的发展趋势,其探测精度和灵敏度日渐提高,逐渐向可搭载运动平台的应用领域拓展,具有广阔的发展前景。

## 参 考 文 献

- [1] Cheung A S C, Ma T M, Chen H B. High-resolution cavity enhanced absorption spectroscopy using an optical cavity with ultra-high reflectivity mirrors [J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 353(3/4): 275-280.
  - [2] 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.
  - [3] O'Keefe A. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption [J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 293(5/6): 331-336.
  - [4] O'Keefe A, Scherer J J, Paul J B. CW integrated cavity output spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 307(5/6): 343-349.
  - [5] Paul J B, Scherer J J, O'Keefe A, *et al.* Infrared cavity ringdown and integrated cavity output spectroscopy for trace species monitoring [J]. *Proceedings of SPIE*, 2002, 4577: 1-12.
  - [6] Baer D S, Paul J B, Gupta M, *et al.* Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2002, 75(2/3): 261-265.
  - [7] 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.
  - [8] Zhao W X. Integrated cavity output spectroscopy and its application [D]. Hefei: Hefei Institutes of Physical Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2008: 25-32.
- 赵卫雄. 积分腔输出光谱技术及其应用研究[D]. 合

- 肥: 中国科学院合肥物质科学研究院, 2008: 25-32.
- [9] 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  $\mu\text{m}$  [J]. *Optics Express*, 2006, 14(3): 1304-1313.
- [10] Maddaloni P, Gagliardi G, Malara P, *et al.* Off-axis integrated-cavity-output spectroscopy for trace-gas concentration measurements: modeling and performance [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2006, 23(9): 1938-1945.
- [11] 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.
- [12] Wojtas J, Medrzycki R, Rutecka B, *et al.* NO and N<sub>2</sub>O detection employing cavity enhanced technique [J]. *Proceedings of SPIE*, 2012, 8374: 837414.
- [13] 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.
- [14] Long J M. Research on gaseous detection system of off-axis cavity enhanced absorption spectroscopy [D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2010: 5-9.  
龙精明. 离轴入射腔增强吸收光谱气体探测系统研究 [D]. 金华: 浙江师范大学, 2010: 5-9.
- [15] Wu Z W. Research on certain substance trace elements of cavity enhanced absorption spectroscopy [D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2014: 32-34.  
吴志伟. N<sub>2</sub>O 物质微量成分的腔增强吸收光谱检测技术研究 [D]. 金华: 浙江师范大学, 2014: 32-34.
- [16] Tan Z Q. Research and application of new-type laser absorption spectroscopy based on high-quality optical cavity [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009: 125-146.  
谭中奇. 基于高品质光学无源腔的新型激光吸收光谱技术研究与应用 [D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2009: 125-146.
- [17] Gong D Y. Study on trace gas concentration by cavity enhanced absorption spectroscopy [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2017: 16-28.  
宫德宇. 腔增强吸收光谱检测痕量气体浓度的研究 [D]. 长春: 长春理工大学, 2017: 16-28.
- [18] Dong L. Research on polluted gas detection based on cavity enhanced absorption spectroscopy [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2007: 111-120.  
董磊. 基于腔增强吸收光谱的污染气体检测研究 [D]. 太原: 山西大学, 2007: 111-120.
- [19] Han L, Xia H, Pang T, *et al.* Frequency stabilization of quantum cascade laser for spectroscopic CO<sub>2</sub> isotope analysis [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2018, 91: 37-45.
- [20] Yang H L, Wei H Y, Li Y, *et al.* Technique progress of high-precision gas absorption spectroscopy with femtosecond optical frequency comb [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(2): 335-339.  
杨宏雷, 尉昊赞, 李岩, 等. 飞秒光学频率梳高精度气体吸收光谱技术进展 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(2): 335-339.
- [21] Lu Q, Shi L, Mao Q H. Research advances in dual-comb spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*. 2018, 45(4): 0400001.  
路桥, 时雷, 毛庆和. 双光梳光谱技术研究进展 [J]. *中国激光*, 2018, 45(4): 0400001.
- [22] Karpf A, Rao G N. Real-time trace gas sensor using a multimode diode laser and multiple-line integrated cavity enhanced absorption spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2015, 54(19): 6085-6092.
- [23] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A. Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 371(3/4): 284-294.
- [24] Ball S M, Langridge J M, Jones R L. Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy using light emitting diodes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 398(1/2/3): 68-74.
- [25] Gherman T, Venables D S, Vaughan S, *et al.* Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: application to HONO and NO<sub>2</sub> [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(3): 890-895.
- [26] Wu T. Atmospheric molecules detection using broadband cavity enhanced spectroscopy technique and isotope analysis by means of laser spectroscopy technique [D]. Hefei: Hefei Institutes of Physical Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2010: 21-30.  
吴涛. 大气分子宽带腔增强和同位素丰度光谱测量技术 [D]. 合肥: 中国科学院合肥物质科学研究院, 2010: 21-30.
- [27] Wu T, Zha Q Z, Chen W D, *et al.* Development and deployment of a cavity enhanced UV-LED spectrometer for measurements of atmospheric HONO and NO<sub>2</sub> in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 95: 544-551.
- [28] Ling L Y. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measurements of atmospheric NO<sub>2</sub> with a LED optical source [D]. Hefei: Hefei Institutes of Physical Sciences, Chinese

- Academy of Sciences, 2013: 13-17.
- 凌六一. 基于 LED 光源的宽带腔增强吸收光谱技术测量大气 NO<sub>2</sub> 的研究[D]. 合肥: 中国科学院大学, 2013: 13-17.
- [29] Dong M L. Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for trace gases and aerosol optical properties measurement[D]. Hefei: Hefei Institutes of Physical Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2013: 13-22.
- 董美丽. 宽带腔增强吸收光谱技术应用与痕量气体及气溶胶光学特性测量[D]. 合肥: 中国科学院大学, 2013: 13-22.
- [30] Langridge J M, Ball S M, Jones R L. A compact broadband cavity enhanced absorption spectrometer for detection of atmospheric NO<sub>2</sub> using light emitting diodes[J]. *Analyst*, 2006, 131(8): 916-922.
- [31] Langridge J M, Ball S M, Shillings A J L, *et al.* A broadband absorption spectrometer using light emitting diodes for ultrasensitive, in situ trace gas detection [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2008, 79(12): 123110.
- [32] Ling L Y, Xie P H, Qin M, *et al.* In situ measurements of atmospheric NO<sub>2</sub> using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy with a blue light-emitting diode[J]. *Chinese Optics Letters*, 2013, 11(6): 77-80.
- [33] Kennedy O J, Ouyang B, Langridge J M, *et al.* An aircraft based three channel broadband cavity enhanced absorption spectrometer for simultaneous measurements of NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NO<sub>2</sub> [J]. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2011, 4(9): 1759-1776.
- [34] Venables D S, Gherman T, Orphal J, *et al.* High sensitivity *in situ* monitoring of NO<sub>3</sub> in an atmospheric simulation chamber using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(21): 6758-6763.
- [35] Dorn H P, Apodaca R L, Ball S M, *et al.* Intercomparison of NO<sub>3</sub> radical detection instruments in the atmosphere simulation chamber SAPHIR[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, 6(5): 1111-1140.
- [36] Vaughan S, Gherman T, Ruth A A, *et al.* Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy of the marine boundary layer species I<sub>2</sub>, IO and OIO [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(30): 4471-4477.
- [37] Johansson O, Mutelle H, Parker A E, *et al.* Quantitative IBBCEAS measurements of I<sub>2</sub> in the presence of aerosols[J]. *Applied Physics B*, 2014, 114(3): 421-432.
- [38] Thalman R, Volkamer R. Inherent calibration of a blue LED-CE-DOAS instrument to measure iodine oxide, glyoxal, methyl glyoxal, nitrogen dioxide, water vapour and aerosol extinction in open cavity mode [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(6): 1797-1814.
- [39] Hoch D J, Buxmann J, Sihler H, *et al.* An instrument for measurements of BrO with LED-based cavity-enhanced differential optical absorption spectroscopy [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014, 7(1): 199-214.
- [40] 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.
- [41] Washenfelder R A, Flores J M, Brock C A, *et al.* Broadband measurements of aerosol extinction in the ultraviolet spectral region [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, 6(4): 861-877.
- [42] Gherman T, Romanini D. Mode-locked cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2002, 10(19): 1033-1042.
- [43] Wan F. The study of transformer oil-dissolved gases detection based on optical-feedback V-shaped cavity enhanced absorption spectroscopy [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015: 6-23.
- 万福. 变压器油中溶解气体光反馈 V 型腔增强吸收光谱检测研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015: 6-23.
- [44] Morville J, Kassi S, Chenevier M, *et al.* Fast, low-noise, mode-by-mode, cavity-enhanced absorption spectroscopy by diode-laser self-locking[J]. *Applied Physics B*, 2005, 80(8): 1027-1038.
- [45] Romanini D, Chenevier M, Kassi S, *et al.* Optical-feedback cavity-enhanced absorption: a compact spectrometer for real-time measurement of atmospheric methane[J]. *Applied Physics B*, 2006, 83(4): 659-667.
- [46] Ventrillard-Courtillot I, Gonthiez T, Clerici C, *et al.* Multispecies breath analysis faster than a single respiratory cycle by optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2009, 14(6): 064026.
- [47] Maisons G, Gorrotxategi Carbajo P, Carras M, *et al.* Optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a quantum cascade laser [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(21): 3607-3609.
- [48] Gorrotxategi Carbajo P, Fasci E, Ventrillard I, *et al.* Optical-feedback cavity-enhanced absorption

- spectroscopy with a quantum-cascade laser yields the lowest formaldehyde detection limit [J]. *Applied Physics B*, 2013, 110(3): 309-314.
- [49] 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.
- [50] Li S C. Research and application on photoacoustic spectroscopy and cavity enhanced absorption spectroscopy techniques [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2003: 45-56.  
李少成. 光声光谱和腔内增强吸收光谱技术的研究与应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2003: 45-56.
- [51] Centeno R, Mandon J, Cristescu S M, *et al.* Three mirror off axis integrated cavity output spectroscopy for the detection of ethylene using a quantum cascade laser[J]. *Sensors and Actuators B*, 2014, 203: 311-319.
- [52] He Y B, Orr B J. Ringdown and cavity-enhanced absorption spectroscopy using a continuous-wave tunable diode laser and a rapidly swept optical cavity [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 319(1/2): 131-137.
- [53] Arévalo-Martínez D L, Beyer M, Krumbholz M, *et al.* A new method for continuous measurements of oceanic and atmospheric N<sub>2</sub>O, CO and CO<sub>2</sub>: performance of off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) coupled to non-dispersive infrared detection (NDIR)[J]. *Ocean Science*, 2013, 9(6): 1071-1087.
- [54] Pei S X. The study of cavity enhanced absorption spectroscopy and its application [D]. Hefei: Hefei Institutes of Physical Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2005: 47-56.  
裴世鑫. 腔增强吸收光谱技术与应用研究[D]. 合肥: 中国科学院合肥物质科学研究院, 2005: 47-56.
- [55] Wu S H. The experimental and theoretical study on molecular ions spectra with high sensitivity [D]. Shanghai: East China Normal University, 2004: 116-135.  
吴升海. 高灵敏分子离子光谱的实验和理论研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2004: 116-135.
- [56] Duan J. An incoherent broadband cavity enhanced absorption spectrometer for measurements of atmospheric HONO [D]. Hefei: Hefei Institutes of Physical Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2016: 19-25.  
段俊. 非相干宽带腔增强吸收光谱技术测量大气亚硝酸的研究[D]. 合肥: 中国科学院大学, 2016: 19-25.
- [57] Los Gatos Research. Industrial analyzers [EB/OL]. [2018-06-02]. <http://www.lgrinc.com/analyzers/industrial/>.
- [58] Pakmanesh N, Cristescu S M, Ghorbanzadeh A, *et al.* Quantum cascade laser-based sensors for the detection of exhaled carbon monoxide [J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(1): 1-9.
- [59] Gianella M, Ritchie G A. Cavity-enhanced near-infrared laser absorption spectrometer for the measurement of acetonitrile in breath [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(13): 6881-6889.
- [60] Bakhirkin Y A, Kosterev A A, Roller C, *et al.* Mid-infrared quantum cascade laser based off-axis integrated cavity output spectroscopy for biogenic nitric oxide detection [J]. *Applied Optics*, 2004, 43(11): 2257-2266.
- [61] Sun K, Wang S K, Sur R, *et al.* Sensitive and rapid laser diagnostic for shock tube kinetics studies using cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2014, 22(8): 9291-9300.
- [62] Wang S K, Sun K, Davidson D F, *et al.* Cavity-enhanced absorption spectroscopy with a ps-pulsed UV laser for sensitive, high-speed measurements in a shock tube [J]. *Optics Express*, 2016, 24(1): 308-318.
- [63] Min K E, Washenfelder R A, Dubé W P, *et al.* A broadband cavity enhanced absorption spectrometer for aircraft measurements of glyoxal, methylglyoxal, nitrous acid, nitrogen dioxide, and water vapor [J]. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2015, 8(10): 11209-11254.
- [64] Liang S X, Qin M, Duan J, *et al.* Airborne cavity enhanced absorption spectroscopy for high time resolution measurements of atmospheric NO<sub>2</sub> [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(9): 090704.  
梁帅西, 秦敏, 段俊, 等. 机载腔增强吸收光谱系统应用于大气 NO<sub>2</sub> 空间高时间分辨率测量 [J]. *物理学报*, 2017, 66(9): 090704.