

# 激光与光电子学进展

## 腔衰荡吸收光谱技术的研究进展及典型应用

徐毓阳<sup>1,2</sup>, 余锦<sup>2,3\*\*</sup>, 谟泽强<sup>2,3</sup>, 贾慧民<sup>1</sup>, 唐吉龙<sup>1</sup>, 王晓华<sup>1</sup>, 王金舵<sup>3</sup>, 魏志鹏<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

<sup>2</sup>中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100094;

<sup>3</sup>中国科学院大学, 北京 100049

**摘要** 腔衰荡吸收光谱技术是一种灵敏度高、选择性强、响应速度快的直接吸收光谱检测技术,随着激发光源、腔体结构、调制方式等的不断改进和拓展,该技术的最小噪声吸收系数可达到 $10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。本文针对腔衰荡吸收光谱检测装置的工作原理、技术特点和国内外典型应用进行综述,分析了激发光源、腔体结构以及调制方式的多样性对腔衰荡吸收光谱检测技术的影响,最后结合腔衰荡吸收光谱技术在不同领域的典型应用对该技术的应用前景进行了展望。

**关键词** 光谱学; 腔衰荡吸收光谱技术; 激发光源; 腔体结构; 调制方式

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1900001

## Advances in Cavity Ring-Down Absorption Spectroscopy Research and Typical Applications

Xu Yuyang<sup>1,2</sup>, Yu Jin<sup>2,3\*\*</sup>, Mo Zeqiang<sup>2,3</sup>, Jia Huimin<sup>1</sup>, Tang Jilong<sup>1</sup>, Wang Xiaohua<sup>1</sup>,  
Wang Jinduo<sup>3</sup>, Wei Zhipeng<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory for High Power Semiconductor Laser of Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China;

<sup>2</sup>Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;

<sup>3</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** Cavity ring-down absorption spectroscopy is a direct absorption spectroscopy detection technology with high sensitivity, strong selectivity, and fast response speed. This technology has the smallest noise absorption coefficient of  $10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  due to continuous improvement and expansion of excitation light source, cavity structure, and modulation method etc. The working principle, technical characteristics, and typical applications of cavity ring-down absorption spectroscopy detection equipment are summarized in this study, and the effects of the excitation light source, cavity structure, and modulation methods on cavity ring-down spectroscopy detection technology are analyzed. Finally, the technology's application prospect is prospected by merging the typical applications of cavity ring-down absorption spectroscopy in different fields.

**Key words** spectroscopy; cavity ring-down absorption spectroscopy; excitation light source; optical cavity structure; modulation method

**OCIS codes** 300.6360; 300.1030; 140.2020; 300.6380

收稿日期: 2020-11-27; 修回日期: 2020-12-16; 录用日期: 2021-01-02

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA17040511)、中青年科技创新领军人才及团队项目(20160519007JH)

通信作者: \*zpwicust@126.com; \*\*jinyu@aoe.ac.cn

## 1 引言

近年来,激光吸收光谱技术凭借其高灵敏度、高分辨率、高选择性、可实现快速响应的技术特点,被广泛应用于大气环境、燃烧化学等气体检测领域。激光吸收光谱技术主要包括直接吸收光谱(DAS)技术、可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术<sup>[1-3]</sup>、傅里叶红外变换吸收光谱(FTIR)技术<sup>[4-6]</sup>、差分吸收光谱(DOAS)技术<sup>[7-8]</sup>、腔衰荡吸收光谱(CRDS)技术<sup>[9]</sup>、噪声免疫腔增强光外差分子光谱(NICE-OHMS)技术<sup>[10-11]</sup>等。其中,腔衰荡吸收光谱技术在测量目标物质的特征时具有以下优势:1)与入射光强无关。腔衰荡吸收光谱技术以衰荡时间为测量参量,有效避免了激光波动对测量精度的影响。2)灵敏度高。腔衰荡吸收光谱技术利用高精度谐振腔可以实现几十千米的等效吸收光程<sup>[12]</sup>,从而可以实现对微小物质的高灵敏度检测。3)分辨率高。腔衰荡吸收光谱技术基于高精度腔体的选择性,能够对相同物质的不同吸收峰以及不同物质的相近吸收峰进行精细区分。随着半导体器件与光学设计的发展,腔衰荡吸收光谱技术在新型光源的选择、腔体结构的设计以及调制方式等方面出现了新的发展。通过查阅国内外相关文献,本课题组综述了腔衰荡吸收光谱技术的发展历史、国内外研究进展以及应用领域,并对该技术的发展前景进行了展望。

## 2 腔衰荡吸收光谱技术的工作原理

腔衰荡吸收光谱技术是一种基于朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律的高灵敏度激光吸收光谱技术。腔衰荡吸收光谱检测设备主要由电源模块、光学设计模块和数据采集模块三部分组成。这里以简单的直线腔为例<sup>[13]</sup>,采用经典的光子弹模型对衰荡过程进行分析,推导出了衰荡时间与物质分子数密度之间的关系。

经典的光子弹模型如图1所示。

已知谐振腔的长度为 $L$ ,物质分布长度为 $d$ ,假设第一片和第二片腔镜的反射率分别为 $R_1$ 和 $R_2$ ,透射率分别为 $T_1$ 和 $T_2$ ,吸收系数为 $a$ ,入射到谐振腔内的激光的初始光强为 $I_i$ ,反射光强为 $I_r$ ,透射光强为 $I_o$ ,则有

$$I_o = I_i T_1 T_2 \exp(-ad), \quad (1)$$

$$I_r = I_i T_1 R_2 \exp(-ad). \quad (2)$$

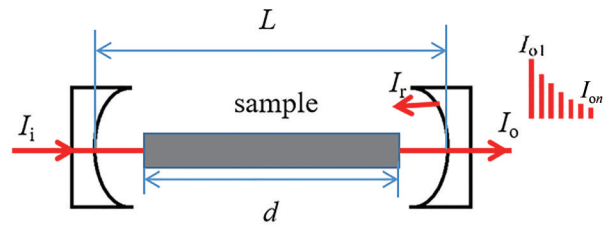


图1 光子弹模型

Fig. 1 Light bullet model

其中,未透射的光子群在腔内经过反复往返透射,则经过 $n$ 次往返后的透射光强可以表示为

$$\begin{cases} I_{o1} = I_r R_1 T_2 \exp(-2ad) \\ I_{o2} = I_{o1} R_1 R_2 \exp(-2ad) \\ \dots \\ I_{on} = I_{o(n-1)} R_1 R_2 \exp(-2ad) \end{cases}. \quad (3)$$

通过数学归纳可得第 $n$ 次透射光强 $I_{on}$ 与 $I_o$ 之间的关系为

$$I_{on} = I_o (R_1 R_2)^n \exp(-2nad). \quad (4)$$

在腔衰荡吸收光谱技术中,由于衰荡时间 $\tau$ 为透射光强 $I_{on}$ 衰减到 $I_o$ 的 $1/e$ 时所需的时间,而激光脉冲在腔内往返传播一次所需的时间为 $t_r = 2L/c$ ( $c$ 为光速),所以衰荡时间为

$$\tau = -\frac{L}{c(\ln\sqrt{R_1 R_2} - ad)}. \quad (5)$$

假设构成谐振腔的高反射镜的反射率 $R_1 \approx R_2 \approx 1$ ,则有

$$\ln\sqrt{R_1 R_2} \approx \sqrt{R_1 R_2} - 1, \quad (6)$$

因此最终的衰荡时间表达式为

$$\tau = \frac{L}{c(1 - \sqrt{R_1 R_2} + ad)}. \quad (7)$$

当腔内没有吸收物质存在时,即 $a=0$ 时,空腔的衰荡时间为

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1 - \sqrt{R_1 R_2})}; \quad (8)$$

当吸收物质充满整个谐振腔时,即 $L=d$ 时,吸收物质的分子数密度 $N$ 为

$$N = \frac{1}{c\sigma(v)} \left[ \frac{1}{\tau(v)} - \frac{1}{\tau_0} \right]. \quad (9)$$

吸收系数 $a(v) = N\delta(v)$ , $\delta(v)$ 为吸收物质在频率 $v$ 处的截面密度。

由(8)式可知,衰荡时间与谐振腔长度、腔镜反射率的几何平均值存在正相关关系,即腔长越长,

腔镜反射率的几何平均值越大,空腔的衰荡时间越长。(9)式验证了腔衰荡吸收光谱技术是以衰荡时间为测量参量的吸收光谱技术。为了更加深入了解腔衰荡吸收光谱技术,接下来着重对腔衰荡吸收光谱技术的特点进行分析。

### 3 腔衰荡吸收光谱技术的特点

为了获得检测范围更大、测量精度更高、响应速度更快的腔衰荡吸收光谱检测装置,研究人员不断从技术上对该装置进行延伸和创新。本节从光源选择、光学腔结构设计以及调制方式三个方面对腔衰荡吸收光谱技术的特点进行分析,其中,将光源分为脉冲激光器、连续激光器和超宽带灯选择进行讨论,将光学谐振腔分为传统的直线腔、折叠腔、环形腔、光纤腔进行分析,将频率匹配调制方法分为腔长调制、波长调制、混合调制进行分析。

#### 3.1 光源的选择

从 20 世纪 80 年代开始,腔衰荡吸收光谱技术处于不断发展的阶段。激光光源选择的多样性不

仅为腔衰荡吸收光谱检测装置拓展了检测对象,还提升了装置的检测性能。目前,激光光源的选择已从最开始的脉冲激光发展到了连续激光,激光器则从窄带宽激光器发展到了超宽带灯,光源的覆盖范围也从可见光波段发展到了远红外波段,单个检测装置中使用的激光器光源的数量也从最开始的一个变成了多个。

##### 3.1.1 脉冲腔衰荡光谱(P-CRDS)技术

1988 年,美国迪安蔻研究所的 O'Keefe 等<sup>[14]</sup>首次提出了腔衰荡光谱技术,他们将脉冲激光器作为光源,对氧气分子的弱光谱禁带传输进行了测量,测得归一化检测系数为  $10^{-6} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。这表明腔内介质的吸收光谱可以通过测量腔衰荡时间获得。典型的脉冲腔衰荡光谱检测装置示意图如图 2 所示,当脉冲激光与谐振腔匹配时,一束光射入高反射镜,光电探测器对其中的透射光进行信号转换。随着脉冲腔衰荡光谱技术的提出,越来越多的科研工作者投身该技术的研究,他们根据待测物质吸收光谱波段的的不同,选择不同波段的脉冲激光器进行研究。

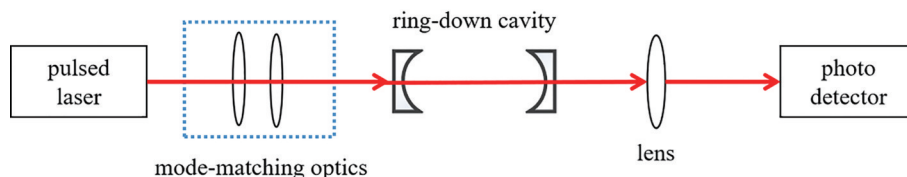


图 2 脉冲腔衰荡光谱检测装置示意图

Fig. 2 Schematic of detection device for pulse cavity ring-down spectroscopy

1995 年,Zare 课题组<sup>[15]</sup>首次将脉冲腔衰荡光谱技术扩展到紫外波段,他们使用一束直径为 0.5 mm 的窄紫外线对化学气相沉积金刚石膜热丝中甲基的自由基空间分布进行了研究。2006 年,Manne 等<sup>[16]</sup>基于中红外脉冲量子级联激光器,首次将室温量子级联激光器与脉冲腔衰荡光谱技术结合测量了口腔中  $\text{NH}_3$  的含量;在实验中,为了减小  $\text{CO}_2$ 、水汽和其他气体对  $\text{NH}_3$  的干扰,他们选择在  $970 \text{ cm}^{-1}$  附近对  $\text{NH}_3$  进行检测,实验测得  $\text{NH}_3$  的灵敏度为  $0.05 \text{ mg/L}$ ,这为肾功能衰竭和消化性溃疡诊断提供了新方案。

2015 年,Alquaity 等<sup>[17]</sup>首次基于脉冲腔衰荡光谱技术在  $949.7 \text{ cm}^{-1}$  附近对谐振管中的痕量乙烯进行了高灵敏度超快测量,测得连续脉冲时间间隔为  $10 \mu\text{s}$  时,诊断仪的等效噪声系数为  $1.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。

目前,脉冲腔衰荡光谱技术已被广泛应用于微波和红外领域,但是硬件的局限性阻碍了它向

太赫兹领域扩展。2013 年,DePrince 等<sup>[18]</sup>以 250 GHz 的辐射源为光源,以线偏振器作为腔体的高反射面对腔内物质进行测量。在检测响应时间为 500 ns 时,该装置的最小吸收系数为  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 。该技术向太赫兹波段的延伸将会对瞬态物质的光谱表征以及化学、天文学领域的研究提供有价值的帮助。

通过脉冲腔衰荡光谱技术可以在宽谱范围内研究物质的吸收谱线,同时不需要声光调制器、电光调制器等仪器,使得其物理模型更直观,装置更简单。但是由于脉冲激光器的光束质量一般较差,与纵模间隔相比入射脉冲带宽较宽,常常存在多个纵模或横模同时被激发的情况,从而产生模式噪声,导致测量精度较低。

##### 3.1.2 连续腔衰荡光谱(CW-CRDS)技术

1980 年,Herbelin 等<sup>[19]</sup>将可调制 He-Ne 激光器作为激光光源,利用腔镜的随机振动使激光与谐振

腔共振,将激光耦合到谐振腔中,利用相移腔衰荡光谱(PS-CRDS)技术间接测量光在高反射率腔镜内的衰荡时间。相移腔衰荡光谱检测装置示意图如图 3 所示,函数发生器输出的方波信号一路调制激光器的激励源,使激光束耦合进入谐振腔,并在

腔内多次反射;另一路作为参考信号直接进入锁相放大器。由于谐振腔的输出信号相对于入射信号有振幅衰减和相位延迟,因此可以通过锁相放大器来测量振幅衰减和相位延迟随调制频率的变化曲线,进而测量衰荡时间。

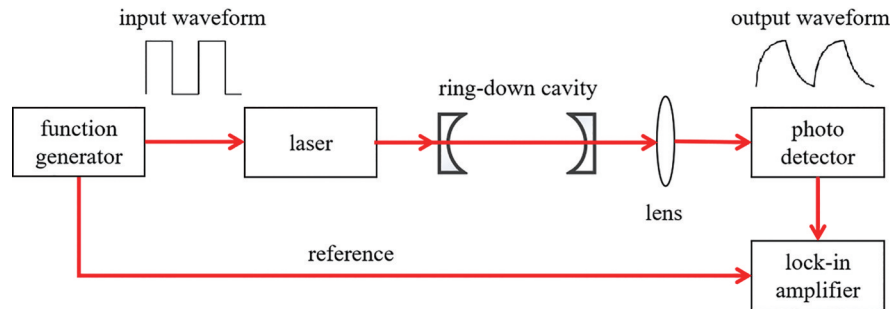


图 3 相移腔衰荡光谱检测装置示意图

Fig. 3 Schematic of detection device for phase-shift cavity ring-down spectroscopy

衰荡时间的表达式为

$$\tau = -\frac{1}{\omega} \tan(\phi), \quad (10)$$

式中: $\omega$ 为调制角频率; $\phi$ 为调制光信号通过谐振腔的相位延迟量。

相移腔衰荡光谱技术是一种调制代替模式匹配的技术,但是由于耦合效率不高,系统的测量精度变低,同时通过对调制频率下的相移拟合来获取衰荡时间的方式,使得系统的检测速率变低。

1984年,Hereld等<sup>[20]</sup>在相移腔衰荡光谱技术的基础上,提出了通过测量连续光在四镜谐振腔内的衰荡时间来测量腔内损耗的方法,该方法为后来连续腔衰荡光谱技术的提出打下了基础。1997年,Romanini等<sup>[21]</sup>首次利用可调谐燃料激光器作为连

续腔衰荡光谱检测装置的光源,通过压电陶瓷(PZT)实现了谐振腔长度的变化,使激光波长与谐振腔波长相匹配;他们通过声光开关触发关断光源,在 570 nm 附近对  $C_2H_2$  进行了检测;检测结果表明连续腔衰荡光谱检测装置的归一化检测限为  $10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ,他们所用方法大大提高了连续腔衰荡光谱技术的测量灵敏度。典型的连续腔衰荡光谱检测装置示意图如图 4 所示,通过某些特定的方法使激光波长与谐振腔的本征纵模共振,当输出信号振幅达到某一阈值时关断激光光源得到衰减信号。随着半导体行业的发展,半导体激光器以其高功率、窄线宽、稳定性强、宽波段、低成本特点,被广泛应用于连续腔衰荡光谱技术在各个波段的检测。

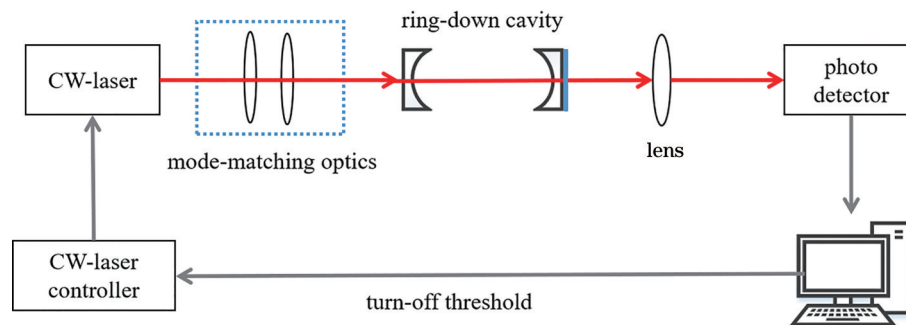


图 4 连续腔衰荡光谱检测装置示意图

Fig. 4 Schematic of detection device for continuous cavity ring-down spectroscopy

2008年,美国 Picarro 公司的 Crosson<sup>[22]</sup>采用双分布式反馈激光器腔衰荡光谱分析仪对大气中的甲烷、二氧化碳和水汽进行了长时间测量,并将该

光谱仪与测量二氧化碳最完善的基于非分散红外光谱(NDIRS)技术的 Li-7000 分析仪进行了对比;结果表明:在同时除湿和去压力调节之后,两种分



析仪在 60 h 内测量的二氧化碳浓度的均方根差为 0.06 mg/L; 双分布式反馈激光器腔衰荡光谱分析仪对甲烷、二氧化碳和水汽的测量精度分别为 0.001, 0.2, 100 mg/L。在变化的环境下, 连续腔衰荡光谱技术能够保持较高的精度和稳定性, 无需长时间校准。2013 年, Kasyutich 等<sup>[23]</sup>基于中红外分布反馈量子级联激光器, 采用连续腔衰荡光谱技术对催化系统表面产生的 CO<sub>2</sub> 进行了测量; 结果表明, 在标准大气压下, 连续腔衰荡光谱检测装置可以准确地跟踪 CO<sub>2</sub> 产生的速率波动, 并在 0.1 s 的时间内实现了 0.04 mg/L 的检测灵敏度。这说明连续腔衰荡光谱检测装置具有极高的测量灵敏度和检测速度。

相对于脉冲腔衰荡光谱技术, 连续腔衰荡光谱技术选用光谱线宽较窄的连续激光器作为入射光源, 极大地提高了系统的分辨率和检测精度, 但是连续腔衰荡光谱检测装置中模式匹配和阈值关断

模块的增加, 大大影响了光路的调制并增加了装置的复杂性。

### 3.1.3 宽带腔衰荡光谱(Broadband-CRDS)技术

在宽带腔衰荡光谱技术<sup>[24]</sup>中, 入射到谐振腔内的光源的光谱宽度远大于腔内样品分子的吸收特征。不同波长的混合光在谐振腔内发生振荡, 同时随着腔内物质的吸收损耗以不同的速率衰减。常见的宽带腔衰荡光谱检测有两种:

1) 通过二维探测器对衰荡过程中的波长和时间进行探测。常见的二维探测的检测框图如图 5 所示。1998 年, Scherer 等<sup>[25]</sup>采用该方法同时记录了单个衰荡过程的时间和波长分辨“照片”; 他们将旋转的反射镜作为时间色散器件对波长进行分离探测, 反射镜仅旋转非常小的角度就足以将在不同时间离开空腔的光投射到衍射光栅的不同高度上; 二维 CCD 相机用于接收来自衍射光栅的空间信号。

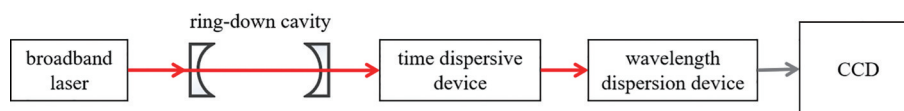


图 5 二维探测的检测框图

Fig. 5 Detection block diagram of two-dimensional detection

2) 从宽带源中选择一个窄线宽进行腔衰荡测量。常见的波长选择宽谱检测框图如图 6 所示。2002 年, Marcus 等<sup>[26]</sup>使用该方法对 BaF<sub>2</sub> 基板上 C<sub>60</sub> 膜的吸收损耗进行了检测, 并将检测结果与传统的

傅里叶变换红外光谱法的测量结果进行了对比; 结果发现, 相比傅里叶变换红外光谱法的测量结果, 所用方法的检测精度提高了两个数量级, 检测灵敏度为  $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 。

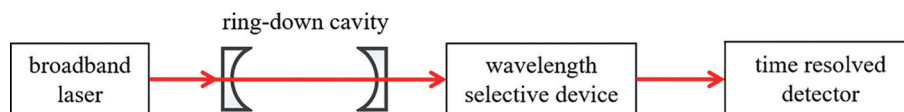


图 6 波长选择宽谱的检测框图

Fig. 6 Detection block diagram of wavelength selection broad spectrum

宽带腔衰荡光谱技术以其较宽的光源覆盖范围, 可以根据不同谱线处的吸收损耗对物质的种类进行识别及量化分析, 尤其是可以对具有广泛吸收特性的大气成分进行定量分析, 但是由于该方法的检测分辨率易受系统的限制, 因此该方法的发展和完善比较困难。

## 3.2 光学腔的结构设计

光学腔是腔衰荡吸收光谱装置的重要组成部分。随着腔衰荡吸收光谱技术的发展, 为了避免光反馈效应和实现小光路大光程的目的, 除了传统的直线腔结构外, 还衍生出多种光学腔结构, 如折叠腔、环形腔、光纤腔。

### 3.2.1 直线腔

1961 年, Jackson 等<sup>[27]</sup>首次报道了法布里-珀罗 (F-P) 干涉仪在吸收介质方面的应用。随后, Kastler<sup>[28]</sup>提出并证实了激光通过 F-P 干涉仪后的透射光强呈指数形式衰减, 其指数衰减的特性由腔内损耗决定。这为腔衰荡吸收光谱技术中传统直线腔技术的发展奠定了基础。典型的直线腔结构如图所示 7, M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub> 为高反射镜片, DL1 为激光光源, PD1 为探测器。由于开放腔比封闭腔更适合实际应用, 2016 年, McHale 等<sup>[29]</sup>在直线腔的基础上, 使用基于近红外的甲烷腔衰荡吸收光谱传感器研究了大气测量中开放路径腔衰荡吸收光谱技术的性

能和局限性;他们将封闭腔甲烷腔衰荡吸收光谱传感器与开放腔甲烷腔衰荡吸收光谱传感器的测量结果进行比较,分析了大气中的气溶胶对检测性能的影响;在实验中,他们最大程度地过滤气溶胶颗粒,测得开放腔比封闭腔的测量灵敏度高一个量级,最小噪声系数为  $6 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。2020年,中国科学院大学的林川等<sup>[30]</sup>基于腔衰荡技术搭建了一套用于大气环境中二氧化氮( $\text{NO}_2$ )和有机硝酸酯(ON)快速同步测量的热解双直腔式探测系统;他们在实验过程中选择中心波长为 406.02 nm 的双脉冲蓝色二极管激光器对双腔内的物质进行同步检测,检测结果表明,在最佳流速为 1 L/min 时,  $\text{NO}_2$  腔与 ON 腔同步测量的  $\text{NO}_2$  浓度具有良好的的一致性,相关系数  $R^2$  为 0.99。

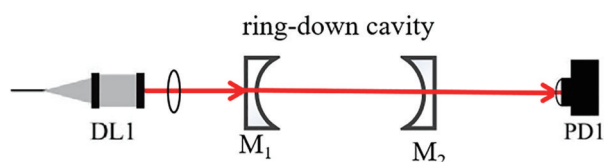


图 7 典型的直线腔结构示意图

Fig. 7 Schematic of typical linear cavity structure

### 3.2.2 折叠腔

传统的直线腔装置常利用光隔离器来避免光反馈带来的影响,但是该方法会增加设备的复杂度。2002年, Morville 等<sup>[31]</sup>将腔衰荡吸收光谱检测装置中的传统直线腔设计成“V”形折叠腔。典型的折叠腔结构如图 8 所示,其中 M 为转向镜,  $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$  为高反射凹面镜。该装置选择分布式反馈激光器作为光源。一束光经准直后射入折叠腔,实验测得在标准大气条件下, 1312 nm 和 1650 nm 波长处 HF 和甲烷的测量灵敏度分别为 0.05 mg/L 和 0.2 mg/L。事实上,当入射光与“V”形结构谐振腔发生谐振时,由于输出腔镜与光轴垂直,因此仍然存在部分光反馈现象。基于此,科研人员提出了将折叠腔与线宽更窄的半导体激光器结合起来的方法,这种方法被

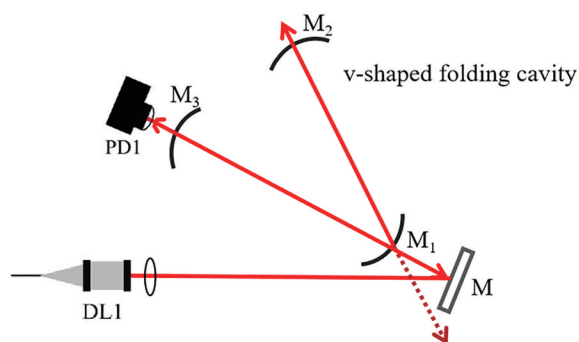


图 8 典型的“V”型折叠腔结构

Fig. 8 Typical V-shaped folding cavity structure

称为光反馈腔衰荡光谱(OFCRDS)技术<sup>[32]</sup>。

### 3.2.3 环形腔

2019年,中国科学院大学的王金舵等<sup>[33]</sup>设计并搭建了基于开放的四镜蝶形腔的连续波腔衰荡光谱检测装置,同时,他们基于四镜蝶形腔结构的特殊性设计了一套波长校正方法,然后分别使用单光路和多光路腔衰荡光谱技术对多组分气体中甲烷、二氧化碳和水蒸气的浓度进行检测。典型的四镜蝶形腔装置如图 9 所示。在单光路装置中,选用中心波长为 1653.7 nm 的分布式反馈激光器作为光源;进行 521 次数据采样后对数据拟合后的波长进行校正,实验测得在 100 s 积分时间内甲烷的测量灵敏度为  $0.9 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ ,设备的最小吸收噪声系数为  $1.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。在双光路装置中,选用中心波长为 1580 nm 和 1653.7 nm 的分布式反馈激光器作为双光源,采用同样的方法测得 1579.57 nm 波长附近  $\text{CO}_2$  的测量灵敏度为  $1.66 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 。四镜蝶形腔以其紧凑的结构和无光路干扰的优势,在光学反馈抑制、高精度检测等方面具有重要应用。

为了提高氮气中甲烷的测量精度,中国科学院大学的宋绍漫等<sup>[34]</sup>于 2020 年设计并搭建了基于三角环形腔的连续波腔衰荡光谱测量装置;在实验中,他们选取波长为 1653.7 nm 的分布式反馈激光器作为光源,光路总长为 410 mm。当环路中的光

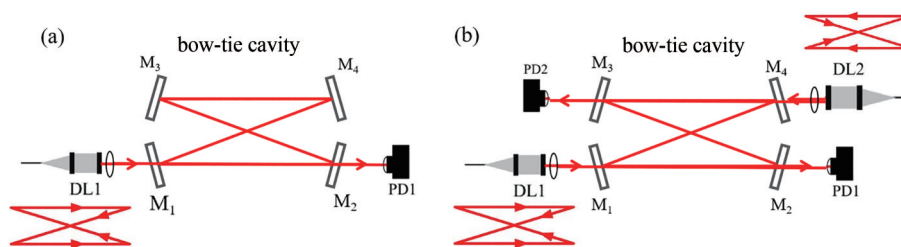


图 9 典型的四镜蝶形腔。(a)单光路蝶形腔;(b)双光路蝶形腔

Fig. 9 Typical butterfly cavities with four mirrors. (a) Single optical path butterfly cavity; (b) double optical path butterfly cavity

强达到一定阈值时,声光调制器(AOM)快速切断输入信号,停止腔长扫描;光纤准直透镜组通过光纤与AOM相连,用以调节激光的束腰值,使其与谐振腔的基模相匹配。采用偏振分光透镜(PBS)对圆偏光进行分光,以避免多个模式的并发激励。实验最终测得的甲烷的测量灵敏度为  $8.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ 。典型的三角环形腔结构如图 10 所示,其中  $M_1$  为高反射凹面镜,  $M_2$ 、 $M_3$  为平面镜。与直线腔相比,三角环形腔中转折镜  $M_1$  的加入方便了 PZT 的安装,并且可以有效防止光束被直接反射回激光器,避免了

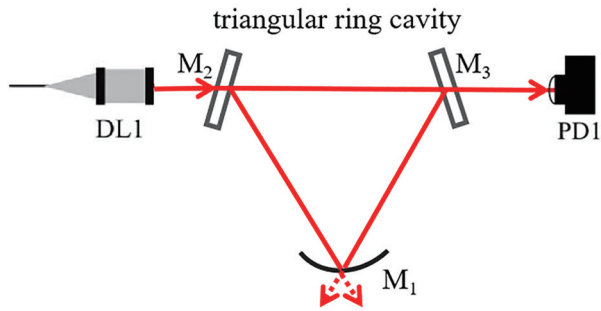


图 10 三角环形腔的典型结构

标准具效应<sup>[35]</sup>和模式拍频效应,提高了检测精度。

直线腔、“V”形折叠腔和环形腔都属于空间腔。接下来基于多光束干涉的方法对不同腔镜的透射谱线进行分析。

对于直线腔来说,透射光的光强可以表示为

$$I_t = I_0 \frac{(1-R_1)(1-R_2)}{(1-\sqrt{R_1 R_2})^2 + 4\sqrt{R_1 R_2} \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \quad (11)$$

$I_0$  为入射光强,当  $R_1 = R_2$  时,透射光强的最大值为 1,其中相邻透射光的相位差  $\varphi$  可以通过  $2\pi/\lambda$  与光程差的乘积  $\Delta$  来表示。由几何光学可知  $\Delta = 2n_1 L \cos \theta_2$ ,其中  $n_1$  为物质的折射率,则

$$\varphi = 4\pi n_1 L \cos \theta_2 / \lambda \quad (12)$$

当光线正入射时,  $\theta_2 = 0$ ,由于  $\lambda = c/v$ ,因此

$$\varphi = 4\pi n_1 L v / c \quad (13)$$

以下参考传统直线腔的分析方式,对其他几种腔型的谐振腔进行分析。透射光强的最大值用  $I_{t\text{Max}}$  表示,  $L_n$  为单次往返的总光程,  $n$  为单次往返数。表 1 给出了不同类型腔镜的相位差、透射光强、最大透射光强、单次往返的总光程以及单次往返数。

表 1 不同类型腔镜的相位差、透射光强、最大透射光强以及单次往返数

Table 1 Phase difference, transmitted light intensity, maximum transmitted light intensity and the number of single round trips for different types of cavity mirrors

Cavity	$\varphi$	$I_t$	$I_{t\text{Max}}$	$L_n$	$n$
Linear cavity	$4\pi n_1 L_1 v / c$	$I_0 \frac{(1-R_1)(1-R_2)}{(1-\sqrt{R_1 R_2})^2 + 4\sqrt{R_1 R_2} \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)}$	1	$2L_1$	2
Folding cavity	$4\pi n_1 (L_1 + L_2) v / c$	$I_0 \frac{(1-R_1)(1-R_2)}{(1-R_1 \sqrt{R_2 R_3})^2 + 4R_1 \sqrt{R_2 R_3} \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)}$	$I_0 \frac{1}{(1+R)^2}$	$2(L_1 + L_2)$	2
Triangular ring cavity	$4\pi n_1 (L_1 + L_2 + L_3) v / c$	$I_0 \frac{(1-R_1)(1-R_2)}{(1-\sqrt{R_1 R_2 R_3})^2 + 4\sqrt{R_1 R_2 R_3} \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)}$	$I_0 \left(\frac{1+\sqrt{R}}{1+\sqrt{R}+R}\right)^2$	$L_1 + L_2 + L_3$	1
Butterfly cavity	$4\pi n_1 (L_1 + L_2 + L_3 + L_4) v / c$	$I_0 \frac{(1-R_1)(1-R_2)}{(1-\sqrt{R_1 R_2 R_3 R_4})^2 + 4\sqrt{R_1 R_2 R_3 R_4} \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)}$	$I_0 \frac{1}{(1+R)^2}$	$L_1 + L_2 + L_3 + L_4$	1

在谐振腔中,透射光强越大,装置的信噪比越大;腔长越长,纵模间隔越小,装置的灵敏度越高。根据表 1,腔衰荡光谱技术中透射光强  $I_t$  的大小与相位差  $\varphi$ 、腔镜的反射率  $R$  有关,而腔长的大小与单次往返的平均腔长有关。

当  $R$  无限大时,不同腔型空腔的衰荡时间为

$$\tau_0 = \frac{L_n}{n} \frac{1}{c(1-R)} \quad (14)$$

直线腔、折叠腔、环形腔的优缺点以及探测灵敏度如表 2 所示。

在结构方面:直线腔相对于折叠腔和环形腔具有简单的物理结构,同时最容易实现光学镜面调试;四镜环形腔具有兼容性,能够满足单个环形腔的双光路检测。在抑制光反馈效应方面:直线腔需要使用光隔离器进行抑制,增大了系统的成本,同时引入了额外损耗;折叠腔需要增设光



表 2 不同类型腔镜的优缺点以及最优探测灵敏度

Table 2 Advantages and disadvantages of different types cavity mirrors and their detection sensitivity

Cavity	Advantage	Disadvantage	Sensitivity / $\text{cm}^{-1}$
Linear cavity	The structure is simple, adjusting cavity is easy, and the lenses are few	Optical isolator adds extra loss, PZT is difficult to install	$10^{-12}$
Folding cavity	Small volume and long optical path, folding mirror facilitates the installation of PZT	Requires optical feedback controller and increases the number of cavity mirrors to make the signal-to-noise ratio lower	$10^{-9}$
Ring cavity	Small volume and long optical path, folding mirror facilitates the installation of PZT, high-resolution and without light feedback	The number of cavity mirrors increases to make the signal-to-noise ratio lower	$10^{-11}$

反馈控制器件进行抑制;环形腔无需抑制。在长光程方面:多镜腔通过增加反射镜可以在往返光程不变的情况下将原有光路压缩在更为狭小的空间内,因此相对于直线腔在小体积、长光程上更有优势。在腔长调制方面:多镜腔由于折叠镜的加入使得 PZT 相对于直线腔来说更容易安装。在灵敏度方面:虽然多镜腔相比于直线腔在相同体积下拥有更长的光程,但腔镜增多会使透射光强降低,进而影响衰荡信号的强度,因此不能无限制地增加腔镜的数量。在分辨率方面:多镜腔相比于直线腔具有更窄的纵模间隔和更高的光谱分辨率。

### 3.2.4 光纤腔

近年来,随着光纤传感技术的发展,光纤以体积小、易弯曲、方便集成、耦合效率高、抗干扰能力强等特点,为腔衰荡光谱技术的应用开辟了新方向。

2001年, Atherton等<sup>[36]</sup>首先将光纤与腔衰荡光谱技术结合,用标准光纤部件和微光学单元搭建了实验性的光纤环路系统。为了提高系统的灵敏度,他们在光纤环路中放置了一个放大器,延长了系统的衰荡时间。典型的光纤腔衰荡结构如图 11 所示。调制后的激光信号从耦合器 1 进入光纤腔,在探测器处与物质发生接触,产生信号的衰减;此时一部分光在耦合器 2 处由光电探测器转变为电信号,一部分回到耦合器 1 中继续进行往返衰荡。

衰荡时间  $\tau$  的表达式为

$$\tau = \frac{L}{c_0(bL - \ln T)}, \quad (15)$$

式中:  $L$  为环形腔长度;  $T$  为狭缝处光纤的传输效率;  $b$  为单位距离光纤的传输损耗;  $c_0$  为光在纤芯中的传播速度。

与空间镜面谐振腔结构相比,光纤腔具备了

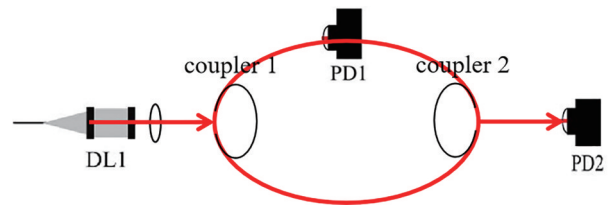


图 11 典型的光纤腔衰荡结构

Fig. 11 Typical fiber cavity ring-down structure

光纤的优势,包括易搭建、易集成、适用性强、抗干扰能力强等,同时光纤腔无需激光与谐振腔进行模式匹配和激光准直,降低了系统的复杂程度;但是,腔内损耗会影响衰荡峰的数量,进而影响拟合精度。基于此,研究人员通过在光纤腔内增加放大器的方法来增大衰荡信号,该方法虽然弥补了系统固有的损耗,但是在信号放大的同时却增加了弛豫振荡现象。随着光纤腔衰荡光谱技术的发展,在光纤中加入复杂结构装置(如腔式传感器<sup>[37-38]</sup>、微结构传感器<sup>[39-40]</sup>和倏逝波传感器<sup>[41]</sup>等)的方法逐渐出现,这都为光纤腔衰荡光谱技术的发展提供了新思路。

### 3.3 调制方式

O'Keefe 认为腔内存在多模将导致:1)腔内光斑增大,降低检测的空间分辨率;2)透射光强因模式之间拍频现象的存在而产生幅值的调制,进而影响数据分析。2007年,美国弗吉尼亚大学的 Huang 等<sup>[42]</sup>对连续腔衰荡光谱中由横模匹配引入的噪声进行了研究,结果发现,在连续腔衰荡光谱检测装置的模式匹配过程中引入了噪声,衰荡时间会因某些腔长或压强变化而快速缩短,从而导致检测灵敏度下降。因此,模式匹配既是腔衰荡光谱检测的前提,也是提高检测精度、加快检测速度的重要路径。

在腔衰荡光谱技术中,模式匹配<sup>[43]</sup>分为频率匹配和空间模匹配。空间模匹配是指当激光器发



出的基模高斯光束进入谐振腔后,入射光束与谐振腔模式间会产生模式失配问题,当激光能量不能转入相应的谐振腔系统模时,就会发生模式转换,并在无源腔内激发起多阶横模,进而影响检测精度。为了解决这一问题,需要设计一个稳定的谐振腔,并且通过镜片将入射光束最大程度地耦合进谐振腔中。横模匹配示意图如图 12 所示,稳定的谐振腔可以通过高斯光束传输矩阵理论进行设计,因此本节主要详细介绍频率匹配的调制方式。

根据多光束干涉理论,只有当入射光在谐振腔纵模上有频率分量时,才有该频率分量的透射光强。频率匹配的效果仿真图如图 13 所示,其中

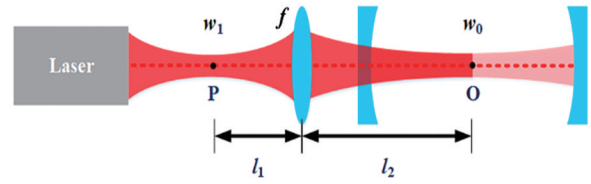


图 12 横模匹配示意图<sup>[43]</sup>

Fig. 12 Schematic of transverse mode matching<sup>[43]</sup>

图 13(a)为脉冲激光器的频率匹配图,图 13(b)为连续激光器的频率匹配图。若气体吸收峰的中心频率与激光器的中心频率重合,并恰巧落在谐振腔的某一纵模上,就会发现无论是脉冲激光器还是连续激光器,在该条腔纵模上都有足够的频率分量,同时,输出的归一化光强信号近似等于 1。

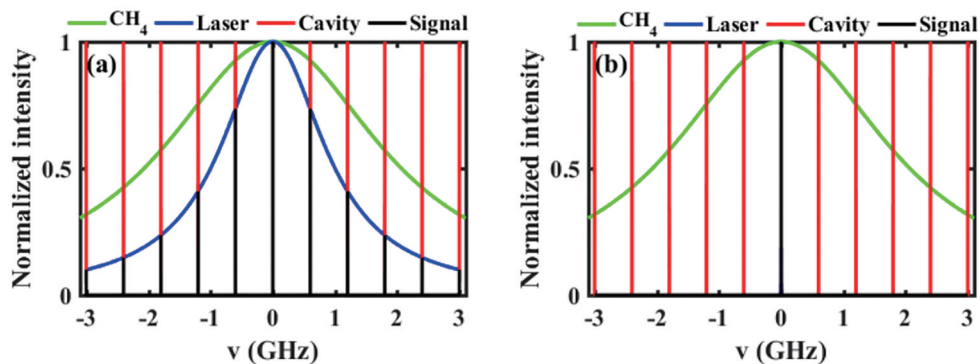


图 13 频率匹配图<sup>[43]</sup>。(a)脉冲激光器;(b)连续激光器

Fig. 13 Frequency matching diagrams<sup>[43]</sup>. (a) Pulse laser; (b) continuous laser

因此,在理想状态下,频率匹配是指光源的入射激光频率、谐振腔的腔纵模、待测气体的吸收谱线三者之间的良好匹配。常见的频率匹配方法主要包括腔长调制、波长调制以及混合调制。

### 3.3.1 腔长调制

腔长调制是指在谐振腔的腔镜上安装位移元

件,如 PZT,通过改变位移元件来调节谐振腔的腔长。腔长调节方式如图 14 所示,首先选择与待测气体吸收峰频率相近的激光器,然后保持激光器的输出光频率不变,移动位移元件使腔体的频率在一定范围内反复移动;在一个自由光谱范围(FSR)内,当腔体频率与激光器频率重合时,即可实现频率匹配。

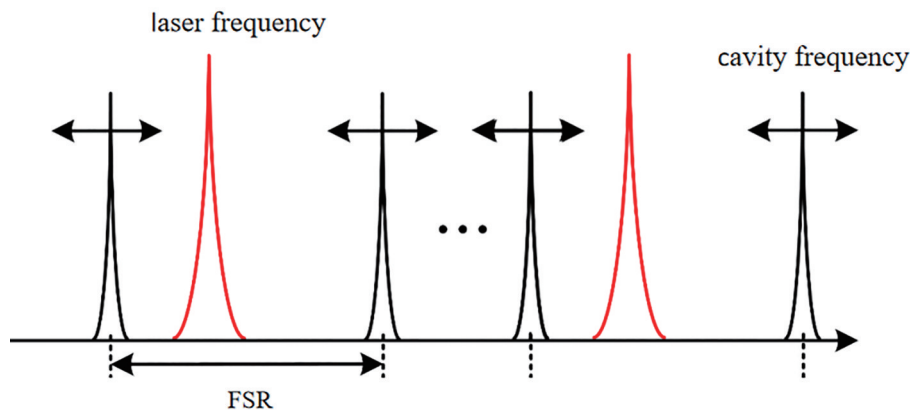


图 14 腔长调节方式示意图

Fig. 14 Schematic of cavity length adjustment method

2011年, Cygan等<sup>[44]</sup>基于稳频光腔衰荡光谱(FS-CRDS)技术, 将准同步数字传输器(PDH)锁定在高精细谐振腔上, 该方法实现了腔长的稳定, 增大了检测装置的信噪比; 他们在实验测得 687 nm 波长附近的氧气的最小吸收系数和等效吸收噪声系数分别为  $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  和  $7.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。为了进一步提高测量精度, 2017年, 王进等<sup>[45-46]</sup>提出了一种激光锁频方法, 该方法基于光频梳锁频的光腔衰荡光谱技术, 将探测激光和精确控温的谐振腔同时锁定在光频梳上; 他们在实验中测得 1567 nm 波长附近 CO 的最小吸收系数为  $3 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$ , 大大提高了实验精度。

通过腔长调制技术将激光频率、谐振腔纵模以及气体的吸收谱线频率匹配在一起, 可以将激光输出频率锁定在吸收物质的最大截面处, 使腔衰荡光谱技术的测量精度更高; 因此, 在腔衰荡光谱技术中研究人员<sup>[47]</sup>多使用腔长调制的方法对频率进行匹配。

### 3.3.2 波长调制

与腔长调制不同, 波长调制是在谐振腔长度不变的情况下, 通过改变激光器的输出波长来达到频率匹配的目的, 波长调制方式示意图如图 15 所示。对于半导体激光器而言, 输出频率的变化可以通过改变温度或改变注入电流来实现; 但改变温度常常会产生热滞效应, 从而导致误差出现。因此, 研究人员常常通过改变注入电流来改变激光器的输出波长。2000年, Paldus等<sup>[48]</sup>提出了通过电流调制技术实现电源关断的方法。该方法使腔衰荡光谱检测装置的设计变得更简单, 同时带来了成本和稳定性方面的优势。2009年, 谭中奇等<sup>[49]</sup>通过电流调制的方法对  $\text{N}_2\text{O}$  气体浓度进行了检测, 通过在激光器的基础电流上加载三角波电流调制信号, 在一定幅度范围内周期性地调制激光器电流, 使输出激光频率发生相同的周期性变化; 当激光器调谐后的输出波长与腔纵模匹配时, 即完成频率匹配。谭中奇等最终测得  $\text{N}_2\text{O}$  的噪声探测系数为  $1.27 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ <sup>[49]</sup>。

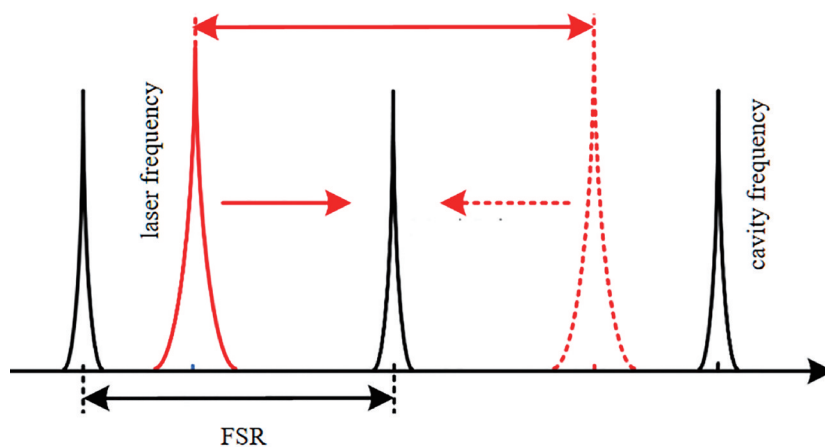


图 15 频率匹配及输出光强示意图

Fig. 15 Schematic of frequency matching and output light intensity

但是在实验过程中, 激光波长和谐振腔波长的漂移<sup>[50]</sup>往往会使测量结果不能保证完全处于最佳吸收位置。2020年, 貂泽强等<sup>[51]</sup>对传统的电流调制技术进行了改进, 即增加了驱动电流的直流分量; 该方法减小了电流调制对激光器稳定性的影响, 提高了测量精度。

相比于腔长调制, 波长调制无需额外的光电元件和位移元件, 因此装置具有更简单、更直观的物理结构。同时, 波长调制是基于激光波长的可调制, 而非锁定某一特定的吸收谱线, 通过光谱数据

反演计算可以实现单光束对多组分物质的同时检测; 但是随着外界环境的变化, 激光波长和谐振腔波长会发生波动, 使得测量结果不能完全处于物质的最佳吸收位置, 从而降低了系统的测量精度。

### 3.3.3 混合调制

混合调制是指将波长调制技术和腔长调制技术相互结合同步进行检测的技术。2005年, Debecker等<sup>[52]</sup>提出了一种基于腔衰荡光谱技术的快速检测新方法, 该方法采用PZT对谐振腔进行反方向扫描, 同时利用波长调制的方法使谐振腔匹

配。该方法中使用的高速腔衰荡光谱检测装置如图 16 所示。Debecker 等<sup>[52]</sup>在 2 ms 的激光频率单次扫描过程中检测到 766 nm 附近的氧分子的检测限

为  $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 。虽然该装置的检测精度比传统调制装置低,但其具有快速检测<sup>[53-54]</sup>的特点,适用于快速检测领域。

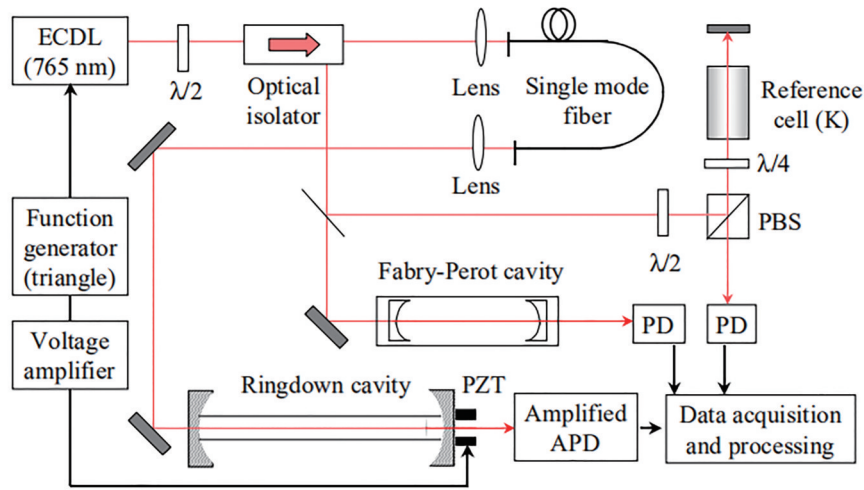


图 16 高速腔衰荡光谱检测装置示意图<sup>[52]</sup>

Fig. 16 Schematic of detection setup of high-speed CRDS<sup>[52]</sup>

#### 4 腔衰荡光谱技术的应用领域

腔衰荡光谱技术以其高灵敏度、高响应度、高分辨率等优势被广泛应用于大气环境、燃烧化学、环境安全、资源勘探、生物医学等领域,接下来主要介绍其中的一些典型应用。

在大气环境监测领域,腔衰荡光谱技术被广泛应用于温室气体和气溶胶检测等。2003 年,Atkinson 等<sup>[55]</sup>对如何利用腔衰荡光谱技术分析大气环境中的气体进行了综述,全文分为直接测量、间接测量和辅助测量三个方面;在该文中,他们详细介绍了腔衰荡光谱技术直接应用于大气环境检测的局限性,并对未来在直接检测领域如何提高消光测量的

信噪比进行了展望。2006 年, Dubé 等<sup>[56]</sup>设计、搭建了一台机载腔衰荡光谱仪,并利用其对大气中的  $\text{NO}_3$  进行了快速、高灵敏度的原位测量;图 17(a)、(b) 分别是该装置在实验室和机载实验中对  $\text{NO}_3$  的检测结果,可以看出:在实验室环境中,该仪器测得  $\text{NO}_3$  在 30~40 s 内的平均检测限低于 0.03 ng/L;在机载实验中由于飞机飞行会带来噪声影响,最终测得  $\text{NO}_3$  在 10 s 内的平均检测限为 0.15 ng/L。2019 年, Li 等<sup>[57]</sup>为了更好地表征大气中气溶胶的光学特性,采用可调谐光源和四个平行腔体对尼古丁进行了宽波长检测,波长覆盖范围为 360~663 nm;实验测得最小的消光系数为 0.5,这说明该方法在全面量化大气气溶胶光学特性方面具有广阔的应用前景。

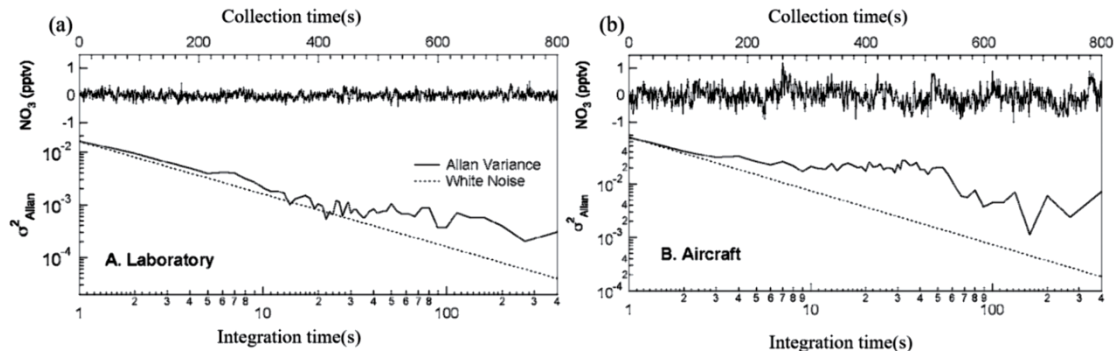


图 17 不同实验环境下的  $\text{NO}_3$  检测结果<sup>[56]</sup>。(a) 实验室环境; (b) 机载实验

Fig. 17  $\text{NO}_3$  test results in different experimental environments<sup>[56]</sup>. (a) In laboratory environment; (b) in airborne experimen



在燃烧化学方面,腔衰荡光谱技术被应用于燃烧诊断和等离子体诊断等。2013年,Wang等<sup>[58-59]</sup>将微波等离子体、电感耦合等离子体与腔衰荡光谱相结合,分析了沿燃烧火焰方向的三个不同反应区域的当量比燃烧,即纯等离子体区域、混合等离子体火焰区域和燃烧火焰区域的当量比燃烧;分析结果如图18所示,其中图18(a)为纯等离子体区域( $x=6\sim 16$  mm)的离子分布,图18(b)为混合等离子体火焰区域( $x=16\sim 27$  mm)的离子分布,图18(c)为燃烧火焰区域( $x=29\sim 37$  mm)的离子分布,图18(d)为三个反应区域的OH发光强度分布。可以发现:1)在三个反应区域中仅存在OH自由基;2)电子激发态OH在混合区呈现出了最大发射强度,从混合区到燃烧火焰区,OH的发光强度降低为原来的三千分之一;3)纯等离子体区域OH的发光强度沿火焰方向逐渐增大,混合区下部

的OH的发光强度沿火焰方向逐渐减小;4)OH的发光强度从混合区到燃烧火焰区逐渐降低,但在混合区的下降速度比火焰区的下降速度快900倍以上。

在反射率测量方面,腔衰荡光谱技术主要用于高反射镜的反射率测量。随着高反射膜镀制技术的发展以及高反射镜的广泛应用,高反射镜反射率的精确测量显得特别重要。腔衰荡光谱技术是测量高反射镜反射率的唯一装置。1992年,Rempe等<sup>[60]</sup>采用声光调制器实现了光开关和光隔离器的双重功能,并通过在850 nm处测量的腔衰变时间和腔细度来表征镜面损耗;他们测得的镜面反射率为99.99984%,最低镜面损耗为 $1.6\times 10^{-6}$  cm<sup>-1</sup>。2004年,山西大学的李利平等<sup>[61]</sup>基于腔衰荡光谱技术对超高精细度镜腔进行测量,他们通过不同扫描速度下的衰荡信号得到

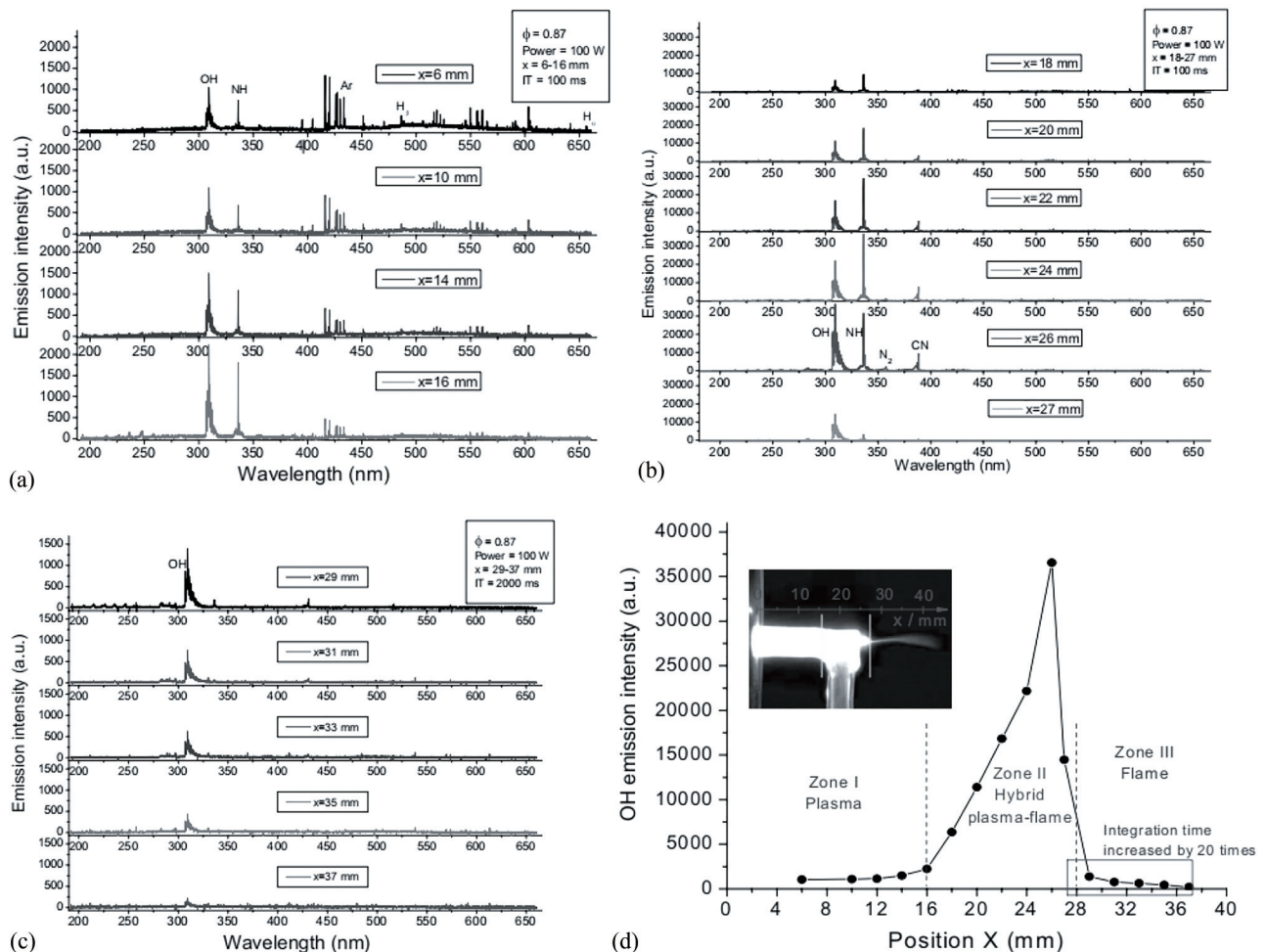


图18 不同反应区域的离子分布以及OH发光强度分布<sup>[59]</sup>。(a)纯等离子体区域;(b)混合等离子体火焰区域;(c)燃烧火焰区域;(d)OH发光强度分布

Fig. 18 Ion distribution in different reaction regions and OH luminous intensity distribution<sup>[59]</sup>. (a) Pure plasma area; (b) hybrid plasma flame area; (c) combustion flame area; (d) OH luminous intensity distribution

了腔的衰荡时间,并测得腔镜的反射率为 $(99.99852 \pm 0.00006)\%$ 。

在环境安全方面,腔衰荡光谱技术被应用于毒气检测和天然气泄漏等。2012年,中国科学院大学的曲折超等<sup>[62]</sup>通过脉冲量子级联激光器对化学战剂甲基膦酸二甲酯(DMMP)进行检测,测得吸收光谱为 $9730 \sim 9760$  nm时DMMP的等效吸收噪声为 $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ ,检测灵敏度约为 $0.077 \text{ mg/L}$ 。2017年,Payne等<sup>[63]</sup>将腔衰荡激光光谱仪与全球定位系统相结合,对纽约市和宾夕法尼亚州的多个天然气压缩机站附近的甲烷浓度进行了现场测量;该实验有助于早期发现天然气泄漏,并可指导后续的天然气管道基础设施的改进。

在资源勘探方面,腔衰荡光谱技术被应用于深海甲烷检测<sup>[64]</sup>等。2011年,Yvon-Lewis等<sup>[65]</sup>采用腔衰荡光谱仪和带有火焰离子化检测器的气相色谱仪,对“深水地平线”井喷产生的甲烷的通量进行了时空分辨率测量;实验结果表明,当大气和海水平衡混合比分别为 $1.86 \text{ mg/L}$ 和 $2.85 \text{ mg/L}$ 时,甲烷的通量较低,为 $0.024 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

在生物医学方面,腔衰荡光谱技术被用于呼出气体检测和微量同位素示踪等。2012年,Neri等<sup>[66]</sup>利用腔衰荡光谱技术对血液透析治疗患者呼出气体中的氨气进行了实时分析;实验结果表明,测得的氨气浓度在血液透析过程中显著下降,测量灵敏度的基准水平在 $0.025 \sim 0.05 \text{ mg/L}$ 之间;呼出气体中氨气的浓度与血尿素氮(BUN)水平、 $K_t/V$ (一定透析时间内透析器对尿素的清除量与体积的比值)的变化存在直接的相关性。2013年,中国医学科学院生物医学工程研究所研制出我国第一代基于腔衰荡光谱技术的呼吸丙酮分析仪,该仪器对呼出气体中丙酮的检测限为 $5.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 。2014年,Gong等<sup>[67]</sup>利用腔衰荡光谱呼吸丙酮仪与气相色谱(GC-MS)装置对来自6个独立健康受试者的9个呼吸样品进行了测试,然后将两者的测试结果进行数据拟合,拟合方程中的 $R=1.01$ ,这表明这两种装置测得的丙酮浓度是一致的。2020年,Kim等<sup>[68]</sup>采用中红外激光腔衰荡光谱技术对 $^{14}\text{C}$ 放射性示踪剂进行了追踪,利用腔衰荡光谱技术与加速质谱(AMS)技术对血液、尿液中的微量示踪剂 $^{14}\text{C}$ 的浓度进行测量,然后采用统计和药代动力学模型对数据进行评估;实验结果表明,腔衰荡光谱技术能够较好地重现AMS技术对 $^{14}\text{C}$ 浓度的测定。随着腔衰荡光谱

技术的优化<sup>[69]</sup>,腔衰荡光谱检测装置有望成为一种可用于显微示踪检测的强大系统。

## 5 结束语

经过40年的探索,腔衰荡光谱技术已发展成为一种较为成熟的吸收光谱检测技术,其光源从最初的脉冲激光器发展到了性能更好的窄线宽连续激光器,其中包括研究人员针对多组分气体进行同时检测所使用的宽带激光器,其光学腔结构也从传统的空间镜向光纤腔结构发展,以实现仪器的小型化和轻量化。本文综述了腔衰荡光谱技术的研究进展,介绍了腔衰荡光谱检测装置的工作原理、技术特点和典型应用。

随着科技的发展,各领域对腔衰荡光谱技术的要求越来越高,如何将腔衰荡光谱技术与其他学科更好地融合在一起是发展的前提。在光源上:由于绝大多数气体在中红外波段具有较强的吸收截面,因此,将腔衰荡光谱技术与中红外波段的新光源、探测器更好地结合起来,能够实现对目标物质更高灵敏度的检测以及对同位素的定量分析。在腔体结构上:呼出气体检测、深海检测等领域需要对痕量样本气体进行测量,微机械和微光电方向的发展使得具有超长光程的微型结构腔可以应用于腔衰荡光谱检测装置中,实现对痕量气体的较高灵敏度检测。在调制方式上:燃气泄漏、危险气体预警以及海洋剖面可溶性气体测量等领域都需要较高的检测频率,因此设计出一种可以高速采集、快速调制的方法,对于实现高空间分辨率采样以及为应对危险赢得宝贵时间具有重要意义。随着新想法、新技术的不断涌现,相信在不久的将来,腔衰荡光谱技术一定会以高精确性、便携性、实时性、可靠性和智能性等特点应用于越来越多的领域。

## 参 考 文 献

- [1] Hinkley E D. High-resolution infrared spectroscopy with a tunable diode laser[J]. Applied Physics Letters, 1970, 16(9): 351-354.
- [2] Ghorbani R, Schmidt F M. ICL-based TDLAS sensor for real-time breath gas analysis of carbon monoxide isotopes[J]. Optics Express, 2017, 25(11): 12743-12752.
- [3] Nie W, Kan R F, Yang C G, et al. Research progress on the application of tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911001.

- 聂伟, 阚瑞峰, 杨晨光, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术的应用研究进展[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911001.
- [4] Adler F, Masłowski P, Foltynowicz A, et al. Mid-infrared Fourier transform spectroscopy with a broadband frequency comb[J]. *Optics Express*, 2010, 18(21): 21861-21872.
- [5] Schütze C, Sauer U. Challenges associated with the atmospheric monitoring of areal emission sources and the need for optical remote sensing techniques: an open-path Fourier transform infrared (OP-FTIR) spectroscopy experience report[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(10): 1-14.
- [6] Peng Y Q, Kan R F, Xu Z Y, et al. Measurement of CO concentration in combustion field based on mid-infrared absorption spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911010.  
彭于权, 阚瑞峰, 许振宇, 等. 基于中红外吸收光谱技术的燃烧场 CO 浓度测量研究[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911010.
- [7] Platt U. Dry deposition of SO<sub>2</sub>[J]. *Atmospheric Environment*, 1978, 12(1/2/3): 363-367.
- [8] Hu S X, Chen Y F, Liu Q W, et al. Differential absorption lidar system for background atmospheric SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> measurements[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911009.  
胡顺星, 陈亚峰, 刘秋武, 等. 差分吸收激光雷达系统探测背景大气 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub>[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911009.
- [9] Li B C, Gong Y. Review of cavity ring-down techniques for high reflectivity measurements[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, 47(2): 021203.  
李斌成, 龚元. 光腔衰荡高反射率测量技术综述[J]. 激光与光电子学进展, 2010, 47(2): 021203.
- [10] Ye J, Ma L S, Hall J L. Sub-Doppler optical frequency reference at 1.064 μm by means of ultrasensitive cavity-enhanced frequency modulation spectroscopy of a C<sub>2</sub>HD overtone transition[J]. *Optics Letters*, 1996, 21(13): 1000-1002.
- [11] Ma W G, Zhou Y T, Zhao G, et al. Review on noise immune cavity enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911007.  
马维光, 周月婷, 赵刚, 等. 噪声免疫腔增强光外差分子光谱技术综述[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911007.
- [12] Thorpe M J, Moll K D, Jones R J, et al. Broadband cavity ringdown spectroscopy for sensitive and rapid molecular detection[J]. *Science*, 2006, 311(5767): 1595-1599.
- [13] Berden G, Engeln R. *Cavity ring-down spectroscopy* [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009: 3-10.
- [14] O'Keefe A, Deacon D A G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1988, 59(12): 2544-2551.
- [15] Zalicki P, Ma Y, Zare R N, et al. Methyl radical measurement by cavity ring-down spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 1995, 234(4/5/6): 269-274.
- [16] Manne J, Sukhorukov O, Jäger W, et al. Pulsed quantum cascade laser-based cavity ring-down spectroscopy for ammonia detection in breath[J]. *Applied Optics*, 2006, 45(36): 9230-9237.
- [17] Alqaity A B S, Es-Sebbar E T, Farooq A. Sensitive and ultra-fast species detection using pulsed cavity ringdown spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2015, 23(6): 7217-7226.
- [18] DePrince B A, Rocher B E, Carroll A M, et al. Extending high-finesse cavity techniques to the far-infrared[J]. *The Review of Scientific Instruments*, 2013, 84(7): 075107.
- [19] Herbelin J M, McKay J A, Kwok M A, et al. Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method[J]. *Applied Optics*, 1980, 19(1): 144-147.
- [20] Hereld M, Anderson D Z. Beat frequency locking in passive ring laser gyroscopes[J]. *Proceedings of SPIE*, 1984, 487: 33-38.
- [21] Romanini D, Kachanov A A, Stoeckel F. Diode laser cavity ring down spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 270(5/6): 538-545.
- [22] 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.
- [23] Kasyutich V L, Poulidi D, Jalil M, et al. Application of a cw quantum cascade laser CO<sub>2</sub> analyzer to catalytic oxidation reaction monitoring[J]. *Applied Physics B*, 2013, 110(2): 263-269.
- [24] Vallance C. Innovations in cavity ringdown spectroscopy[J]. *New Journal of Chemistry*, 2005, 29(7): 867-874.
- [25] Scherer J J. Ringdown spectral photography[J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 292(1/2): 143-153.
- [26] Marcus G A, Schwettman H A. Cavity ringdown spectroscopy of thin films in the mid-infrared[J].



- Applied Optics, 2002, 41(24): 5167-5171.
- [27] Jackson D A. The spherical Fabry-Perot interferometer as an instrument of high resolving power for use with external or with internal atomic beams[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A, 1961, 263(1314): 289-308.
- [28] Kastler A. Transmission of light pulse through a Fabry-Perot interferometer[J]. Nouvelle Revue d'Optique, 1974, 5(3): 133-139.
- [29] McHale L E, Hecobian 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.
- [30] Lin C, Hu R Z, Xie P H, et al. Simultaneous measurement of nitrogen dioxide and organic nitrate based on thermal dissociation cavity ring-down spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(12): 1201003.  
林川, 胡仁志, 谢品华, 等. 基于热解腔衰荡光谱技术对二氧化氮和有机硝酸酯同步测量研究[J]. 光学学报, 2020, 40(12): 1201003.
- [31] Morville J, Chenevier M, Kachanov A A, et al. Trace gas detection with DFB lasers and cavity ring-down spectroscopy[J]. Proceedings of SPIE, 2002, 4485: 236-243.
- [32] Morville J, Romanini D, Kachanov A A, et al. Two schemes for trace detection using cavity ringdown spectroscopy[J]. Applied Physics B, 2004, 78(3/4): 465-476.
- [33] Wang J D, Yu J, Mo Z 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.
- [34] Song S M, Yan C X. Trace methane detection based on cavity ring-down spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(7): 2023-2028.  
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.
- [35] Tan Z Q, Long X W, Huang Y, et al. Etaloning effects in continuous-wave cavity ring down spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2008, 35(10): 1563-1566.  
谭中奇, 龙兴武, 黄云, 等. 连续波腔衰荡光谱技术中的标准具效应[J]. 中国激光, 2008, 35(10): 1563-1566.
- [36] Atherton K, Stewart G, Yu H, et al. Fiber optic intra-cavity spectroscopy: combined ring-down and ICLAS architectures using fiber lasers[J]. Proceedings of SPIE, 2001, 4204: 124-130.
- [37] Brown R S, Kozin I, Tong Z G, et al. Fiber-loop ring-down spectroscopy[J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 117(23): 10444-10447.
- [38] Zhu C G, Wang G W, Zheng Z L, et al. A method for real-time monitoring of inherent system loss designed for FLRDS-based gas sensors[J]. IEEE Photonics Journal, 2016, 8(5): 1-8.
- [39] Zhang Y N, Zhao Y, Wu D, et al. Fiber loop ring-down refractive index sensor based on high- $Q$  photonic crystal cavity[J]. IEEE Sensors Journal, 2014, 14(6): 1878-1885.
- [40] Jiang Y J, Zhao J L, Yang D X, et al. High-sensitivity pressure sensors based on mechanically induced long-period fiber gratings and fiber loop ring-down[J]. Optics Communications, 2010, 283(20): 3945-3948.
- [41] Herath C, Wang C J, Kaya M, et al. Fiber loop ringdown DNA and bacteria sensors[J]. Journal of Biomedical Optics, 2011, 16(5): 050501.
- [42] 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.
- [43] Wang J D. Study on mode-matching in continuous wave cavity ring-down spectroscopy[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020: 42-44.  
王金舵. 连续波激光腔衰荡光谱模匹配技术研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020: 42-44.
- [44] Cygan A, Lisak D, Maślowski P, et al. Pound-Drever-Hall-locked, frequency-stabilized cavity ring-down spectrometer[J]. The Review of Scientific Instruments, 2011, 82(6): 063107.
- [45] Wang J, Sun Y R, Tao L G, et al. Comb-locked cavity ring-down saturation spectroscopy[J]. Review of Scientific Instruments, 2017, 88(4): 043108.
- [46] Wang J, Sun Y R, Tao L G, et al. Communication: molecular near-infrared transitions determined with sub-kHz accuracy[J]. The Journal of Chemical Physics, 2017, 147(9): 091103.
- [47] Pan H, Cheng C F, Sun Y R, et al. Laser-locked, continuously tunable high resolution cavity ring-down spectrometer[J]. Review of Scientific Instruments, 2011, 82(10): 103110.
- [48] 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.
- [49] Tan Z Q, Long X W, Huang Y. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of tuning wavelength[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(3): 747-751.  
谭中奇, 龙兴武, 黄云. 高灵敏度调谐式连续波腔衰荡光谱技术[J]. 光学学报, 2009, 29(3): 747-751.
- [50] Tan Z Q, Long X W. Influence of cavity length change on measurement of CW cavity ring-down[J]. Laser Technology, 2007, 31(4): 438-441.  
谭中奇, 龙兴武. 腔长变化对连续波腔衰荡技术测量的影响[J]. 激光技术, 2007, 31(4): 438-441.
- [51] 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.
- [52] Debecker I, Mohamed A K, Romanini D. High-speed cavity ringdown spectroscopy with increased spectral resolution by simultaneous laser and cavity tuning[J]. Optics Express, 2005, 13(8): 2906-2915.
- [53] He Y, Orr B J. Rapidly swept, continuous-wave cavity ringdown spectroscopy with optical heterodyne detection: single- and multi-wavelength sensing of gases[J]. Applied Physics B, 2002, 75(2/3): 267-280.
- [54] 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.
- [55] Atkinson D B. Solving chemical problems of environmental importance using cavity ring-down spectroscopy[J]. The Analyst, 2003, 128(2): 117-125.
- [56] Dubé W P, Brown S S, Osthoff H D, et al. Aircraft instrument for simultaneous, *in situ* measurement of NO<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> via pulsed cavity ring-down spectroscopy [J]. Review of Scientific Instruments, 2006, 77(3): 034101.
- [57] Li J L, Wang W G, Li K, et al. Development and application of the multi-wavelength cavity ring-down aerosol extinction spectrometer[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 76: 227-237.
- [58] Wang C 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.
- [59] Wang C J, Wu W. Simultaneous measurements of OH(A) and OH(X) radicals in microwave plasma jet-assisted combustion of methane/air mixtures around the lean-burn limit using optical emission spectroscopy and cavity ringdown spectroscopy[J]. Journal of Physics D, 2013, 46(46): 464008.
- [60] Rempe G, Lalezari R, Thompson R J, et al. Measurement of ultralow losses in an optical interferometer[J]. Optics Letters, 1992, 17(5): 363-365.
- [61] Li L P, Liu T, Li G, et al. Measurement of ultralow losses in optical supercavity[J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(5): 1401-1405.  
李利平, 刘涛, 李刚, 等. 超高精度光学腔中低损耗的测量[J]. 物理学报, 2004, 53(5): 1401-1405.
- [62] Qu Z C, Gao C M, Han Y L, et al. Detection of chemical warfare agents based on quantum cascade laser cavity ring-down spectroscopy[J]. Chinese Optics Letters, 2012, 10(5): 050102.
- [63] Payne B F, Jr, Ackley R, Jr, Paige Wicker A, Jr, et al. Characterization of methane plumes downwind of natural gas compressor stations in Pennsylvania and New York[J]. Science of the Total Environment, 2017, 580: 1214-1221.
- [64] 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.
- [65] Yvon-Lewis S A, Hu L, Kessler J. Methane flux to the atmosphere from the Deepwater Horizon oil disaster[J]. Geophysical Research Letters, 2011, 38(1): 1-5.
- [66] 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.
- [67] Gong Z Y, Sun M X, Jiang 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(12): 1-8.
- [68] Kim A, Dueker S R, Dong F, et al. Human ADME for YH12852 using wavelength scanning cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) after a low radioactivity dose[J]. Bioanalysis, 2020, 12(2): 87-98.
- [69] Chen W, Roslund K, Fogarty C L, et al. Detection of hydrogen cyanide from oral anaerobes by cavity ring down spectroscopy[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 22577.