

## 激光与光电子学进展

## 锁频技术在腔衰荡光谱检测中的研究进展及典型应用

胡誉元<sup>1,2,3</sup>, 郝泽强<sup>2,3</sup>, 唐吉龙<sup>1</sup>, 朱媛<sup>1,2,3</sup>, 余锦<sup>2,3,4</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>中国科学院计算光学成像技术重点实验室, 北京 100094;<sup>4</sup>中国科学院大学, 北京 100049

**摘要** 锁频技术极大地促进了腔衰荡光谱技术在光谱吸收领域的发展,使腔衰荡光谱技术具有更高精度、更好灵敏度以及更稳定等优势。本文基于经典腔衰荡光谱技术和锁频技术基本原理,对锁频技术在吸收光谱领域的研究现状以及在大气痕量气体等不同领域的应用进行综述,列举了几种现阶段腔衰荡光谱领域使用较多的锁频技术并对其进行了分析。最后结合现阶段锁频技术和腔衰荡光谱技术的发展趋势对锁频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; 锁频技术; 气体检测

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP213417

## Research Progress and Typical Applications of Frequency-Locking Technology in Cavity Ring-Down Spectroscopy Detection

Hu Yuyuan<sup>1,2,3</sup>, Mo Zeqiang<sup>2,3</sup>, Tang Jilong<sup>1</sup>, Zhu Yuan<sup>1,2,3</sup>, Yu Jin<sup>2,3,4</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 130022, Jilin, China;<sup>2</sup>Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;<sup>3</sup>Key Laboratory of Computational Optical Imaging Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;<sup>4</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** Frequency-locking technology has greatly promoted the development of cavity ring-down spectroscopy in the field of spectral absorption. Therefore, cavity ring-down spectroscopy has gained advantages such as higher precision, better sensitivity, and increased stability. Based on the basic principles of classical cavity ring-down spectroscopy and frequency-locking technology, this paper reviews the current research status of frequency-locking technology in the field of absorption spectroscopy and its applications pertaining to atmospheric trace gases. This paper also lists several frequency-locking technologies that are widely used in the field of cavity ring-down spectroscopy. Finally, the application prospect of frequency-locking technology is determined combining the current development trend of frequency-locking technology and cavity ring-down spectroscopy technology.

**Key words** spectroscopy; cavity ring-down absorption spectroscopy; frequency-locking technology; gas detection

## 1 引言

近年来,科学技术飞速发展,科技创新处于前所未有的大变局,在给人们带来便利和成就的同时,也逐渐浮现出越来越多的问题<sup>[1-2]</sup>。温室气体大量排放所导

致的全球变暖和两极冰川融化,氮氧化物等有毒气体随意排放所导致的酸雨等,严重危害着人类的健康<sup>[3-4]</sup>。激光吸收光谱技术凭借其高灵敏度、高分辨率、高稳定性、快速响应等特点,被广泛应用于大气气体、生物医学、同位素等气体检测领域<sup>[5]</sup>。

收稿日期: 2021-12-31; 修回日期: 2022-01-27; 录用日期: 2022-03-03; 网络首发日期: 2022-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(12074045, 62027820, 11804335, 61904017)、吉林省自然科学基金(20210101408JC)、高等学校学科创新引智计划(111)(D17017)

通信作者: \*zpweicust@126.com

腔衰荡光谱(CRDS)技术<sup>[6]</sup>在激光吸收光谱法中最具代表性,具有与入射光腔无关、灵敏度高、分辨率高等特点,也是现如今使用最为广泛的气体检测方法之一。为进一步增强CRDS技术中光与光腔耦合的耦合性,提高探测精度,引入锁频技术,形成基于锁频的CRDS技术。目前,锁频调制方法包括腔长调制<sup>[7]</sup>和频率调制<sup>[8]</sup>方法。随着数理科学与光学技术的突破,基于现有的两种调制方法,发展出各式各样的锁频技术,不同程度地提高了CRDS技术的探测精度,为CRDS在气体检测领域的发展奠定了重要基础。

近些年对CRDS技术的综述<sup>[9-14]</sup>相对较多,但对CRDS中的锁频方法部分的归纳较少。本文综述了基于锁频的CRDS技术的基本原理、锁频技术国内外研

究进展以及应用领域,总结了相关技术特点并对锁频技术的发展前景进行了展望。

## 2 CRDS中的锁频技术

### 2.1 经典CRDS技术原理

经典CRDS技术原理如图1所示,衰荡腔由两个反射率在99%以上的反射镜组成,衰荡腔中放置被测物质,激光束入射进衰荡腔,并在两个反射镜之间来回振荡,衰荡腔外部采用高响应速率的探测器测量随时间变化的输出光强。该输出光强与反射镜的透过率、腔内物质的吸收率以及反射镜的衍射效应等有关。由于选用的反射镜的反射率很高,光的吸收光程很大,因此可以大大提高气体检出限,实现痕量气体的检测。

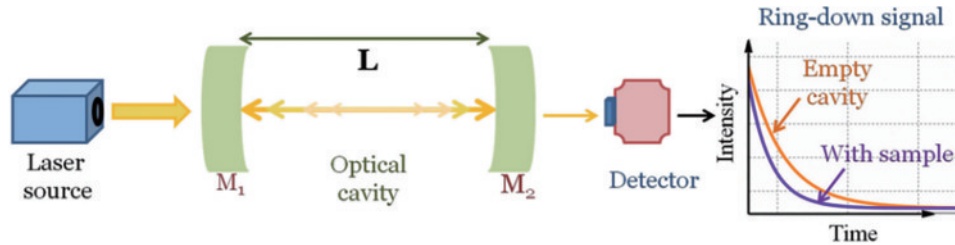


图1 光腔衰荡原理示意图<sup>[1]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of principle of cavity ring-down<sup>[1]</sup>

CRDS基于分子吸收光谱方法,在实现过程中满足比尔-朗博特定律(Beer-Lambert law),即

$$I_1 = I_0 \exp(-ad), \quad (1)$$

式中: $I_0$ 为初始入射光强; $a$ 为分子吸收率; $d$ 为光腔长度(光腔中物质分布长度); $I_1$ 为透射光强。设高反镜的反射率为 $R$ ,激光在腔内的往返 $n$ 次,腔内光强的变化可以表示为

$$I = I_0 R^{2n} \exp(-2nad) = I_0 \exp[-2n(-\ln R + ad)]. \quad (2)$$

同时,激光在腔内的往返时间为 $t_1 = 2L/c$ ( $c$ 为光速),激光光束在腔内的往返次数为

$$n = \frac{t}{t_1} = \frac{tc}{2L}. \quad (3)$$

激光在腔内往返 $n$ 次,腔内光强的变化可以表示为

$$I = I_0 \exp\left[-tc\left(\frac{-\ln R + ad}{L}\right)\right]. \quad (4)$$

当腔体中不含所测物质(空腔),则其光腔衰荡时间为 $\tau_0 = L/c(1-R)$ 。通过对空腔和腔内含有被测气体时的衰荡时间的差分计算,可以得到

$$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} = \frac{cad}{L}, \quad (5)$$

式中,以腔内是否含有被测物体的不同情况所得衰荡时间的差分计算代替对气体浓度的直接测量。此外,由于样品的吸收系数可以通过测量样品的衰荡时间直接计算,因此不需要实验二次校准<sup>[15]</sup>。CRDS技术的样品吸收系数是由腔内物质填充与否的差分计算所实

现的,该技术的灵敏度可以由最小可检测的吸收系数<sup>[16]</sup>表示。由式(5)可以直观地看出,采用更高反射率的腔镜或者增大腔长,都可以提高该技术的灵敏度,同时,CRDS技术的灵敏度比传统的光谱吸收技术的灵敏度高几个数量级,大约在 $10^{-7} \sim 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 。

除了以上因素外,激光频率与光腔腔频之间的匹配结果也在很大程度上影响着CRDS技术的灵敏度,将此匹配过程称为锁频。基于线宽理论和拍频理论,在CRDS技术中锁频结果是影响该技术灵敏度最主要的因素之一<sup>[15]</sup>。

### 2.2 锁频技术工作原理

频率锁定(锁频)也叫频率匹配,是模式匹配中的纵模匹配的别称,其匹配结果极大地影响着CRDS技术的测量精度。理想情况下,CRDS中任意一次的衰荡事件是中心频率的激光与衰荡腔纵模匹配,高阶模被抑制,仅仅激发低阶模,使激光在衰荡腔中不断振荡<sup>[17]</sup>。然而实际情况中,因为装置、操作等不可避免的因素,只能尽可能靠近此理想状态,于是便有了对锁频技术的研究。

将单色激光在衰荡腔中的振荡过程可以看作是激光在光腔中经历了多次光的干涉,如图2所示,再根据多光束干涉理论以及在单次入射光腔的频域响应特性,假定腔长为 $L$ ,周围环境的折射率为 $N_1$ ,光腔内物质折射率为 $N_2$ ,衰荡腔腔镜分别为 $R_1$ 和 $R_2$ ,光线的入射角和反射角分别为 $\theta_1$ 和 $\theta_2$ , $\theta_1$ 透射光光强 $I_1$ 可以表示为

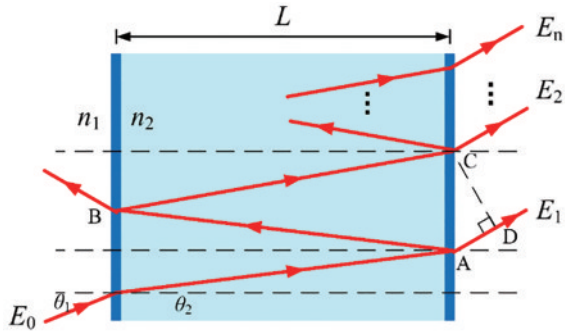


图 2 多光束干涉理论示意图<sup>[15]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of multi-beam interference theory<sup>[15]</sup>

$$I_t = E_t E_t^* = \frac{E_0 t_1 t_2'}{1 - r_1' r_2' e^{-i\varphi}} \frac{E_0 t_1' t_2}{1 - r_1 t_2 e^{-i\varphi}} \quad (6)$$

由式(6),基于 Stokes 逆关系、欧拉公式以及半角公式,透射光光强  $I_t$  也可以表示为

$$I_t = I_0 \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 + 4\sqrt{R_1 R_2} \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \quad (7)$$

式中相位差  $\varphi$  为

$$\varphi = \frac{4\pi n_2 L \cos \theta_2}{\lambda} \quad (8)$$

由式(8)可知,  $\varphi$  为  $2\pi$  的整数倍时,透射光强  $I_t$  达到最大值。当腔为线性且光从法向入射时,衰荡腔的透射光强  $I_t$  表示为

$$I_t(\nu) = I_0 \frac{(1 - R)^2}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \left( \frac{2\pi n_2 L}{c} \nu \right)} \quad (9)$$

由于复合色光的相干性较单色光弱,因此利用光的叠加原理来研究光腔的频率响应特性。假设腔镜的反射率和透射率等于入射复光的每个频率,对于任意入射光,衰荡腔的输入输出的时域响应可以表示为

$$E_t(t) = \sum_{n=0}^{\infty} TR^n E_0 \left[ t - \left( n + \frac{1}{2} \right) t_n \right], \quad (10)$$

式中:  $E_0$  为入射光的场强度;  $E_t$  为透射光的场强度;  $T$  为腔镜的透射率;  $R$  为腔镜的反射率(假设两腔镜的反射率相同,且  $T + R = 1$ );  $t_n$  为往返光程时间。当不考虑反射镜的相移时,透射光强  $I_t$  的光谱密度通过傅里叶变换表示为

$$I_t(\nu) = I_0(\nu) \frac{(1 - R)^2}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2(\pi t_n \nu)} \quad (11)$$

式(11)与式(9)形式上一致,将透射光强与入射光强光谱密度之比定义为衰荡腔的透射光谱,记为  $S_{CT}(\nu)_n$ ,其中  $n$  为衰荡腔的单次往返反射次数,  $S_{CT}(\nu)_n$  可以表示为

$$S_{CT}(\nu)_n = \frac{(1 - R)^2}{(1 - \sqrt{R^n})^2 + 4\sqrt{R^n} \sin^2(\pi t_n \nu)} \quad (12)$$

由式(12)可知,只有入射光的频域分量与腔的纵模频域分量相同,才有透射光的频域分量,才能产生透射

光。当入射光的频谱发生变化或衰荡腔线宽和纵模分布发生变化时,透射光强将受到影响。有效控制激光光强频率和固定光腔频率匹配,对进一步提高检测精度具有重要意义。

### 2.3 锁频技术研究现状

20 世纪 60 年代,当探测技术还局限于固体物质表征时,一些科学家开始研究锁频结果对物质探测的影响。透射光锁定技术由 White 等<sup>[18]</sup>在 1965 年提出,该技术直接对透射光强进行监测,通过小范围调节激光频率大小观测透射光强的变化,在一定范围内调节出透射光强最大的激光频率。该方法因为直接对中心激光频率监测,误差较大,锁频效果不显著。1973 年, Barger 等<sup>[19]</sup>提出了边缘锁定技术。该技术利用传输条纹边带部分对频率匹配产生的误差信号进行分析。由于正常边带部分与参考传输边带之间的误差几乎为零,因此在传输过程中受到的影响较小,以避免中心波长因传输而波动过大。此外 1980 年,由 Hansch 和 Couillaud 等<sup>[20]</sup>提出了 Hansch-Couillaud 偏振锁定技术。在这种技术中,在光学腔中放置线性偏振器或布瑞斯特片,以获得反射光的频率相关椭圆偏振。该技术相对于边缘锁定技术,减少了对激光光束的频率调制部分,通过偏振提供一个电子频率稳定的误差信号,而不需要任何调制技术,但也因为衰荡腔中偏振片的加入,对腔内所测物质影响较大。

早期的锁频技术是粗略解决激光频率与光腔频率的大致锁定,而没有考虑设备本身效应(装置噪声)等因素对频率锁定的影响。1994 年 Meijer 等<sup>[21]</sup>在腔衰荡实验中,对短共振腔的多模结构进行了明确的筛选操作,以获得高光谱分辨率,提高整体检测灵敏度。1995 年 Romanini 等<sup>[22]</sup>将主动伺服频率锁定方法运用于其实验之中,根据伺服所得误差信号,自动对腔长小范围调制,大大减少人为控制因素对实验的影响,有效降低装置噪声。次年,基于已有设备使用连续激光器作为 CRDS 源,选用声光调制器作为光路开关,并在衰荡腔上安装压电陶瓷传感器(PZT),实现与入射激光的共振耦合<sup>[23]</sup>。2001 年, Paldus 等<sup>[24-25]</sup>在实验中将函数发生器放置在光腔后端进行信号采集,将采集到的误差信号反馈到激光光源系统中,根据误差信号小范围调节激光频率,实现电流信号自反馈。次年, Paldus 等<sup>[8]</sup>提出电流调制方法,根据误差信号产生电流调制信号小范围改变激光束频率,实现激光频率与光腔频率锁定,所得对氨气的检测极限为  $2.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 。2005 年, Debecker 等<sup>[26]</sup>提出了一种基于 CRDS 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。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>[27-28]</sup>的特点,适用于快速检测

领域。总的来说,随着光谱技术进一步发展,锁频技术将继续从自主性、高精度、稳定性这几个方面进一步发展。

### 3 常用锁频技术

#### 3.1 光反馈锁频技术

光反馈(OF)锁频技术是由 Morville 等<sup>[29]</sup>提出的一种频率扫描<sup>[30]</sup>调制技术,该技术通过腔内场光的反馈实现频率自锁定。得益于二极管激光器在激光光束与衰荡腔之间锁频过程中的带宽变窄和自反馈等特性,OF 锁频技术拥有较高的锁定精度,在各领域应用广泛。

OF 锁频技术中带宽变窄是通过腔内场的反馈,光源系统压缩带宽增大振幅,振幅与反馈激光振幅冲击相消,反复如此得到稳定压缩后带宽和振幅,基模得以充分激发且高阶模得以抑制,从而减少装置本身对实验的影响。频率锁定是对光源系统加以驱动调制电流,使用一个简单的反馈电路,电流作用在光源系统扩展腔上,扩展腔热量增高从而小范围调节光源频率,再利用频率扫描传输中看到的腔模式的对称性,产生用于调整的实时误差信号。

图 3 为 OF 锁频技术原理图,V 型腔是为了使透射出光腔的光场具有选择性同时 V 型腔具有更稳定的锁频过程,激光器被安装在一个平移台上,以允许更简便地调整激光-腔分离。因为光反馈相对于光源出射激光仍然是弱反馈,在光腔弱反馈的情况下,耦合激光频率  $\omega$  可表示为

$$\omega_{\text{free}} = \omega + \frac{\sqrt{\kappa(1 + \alpha^2)}}{2\pi\tau_{\text{DL}}} \times [P(\omega) \sin(\omega\tau_0 + \theta) - Q(\omega) \cos(\omega\tau_0 + \theta)], \quad (13)$$

式中: $\omega_{\text{free}}$ 为自由运行激光频率(直接由激光注入电流驱动); $\tau_{\text{DL}}$ 为二极管激光器光子寿命; $\tau_0 = 2L_0/c$ 为往返时间,其中  $L_0$  为输出激光面到镜  $M_0$  的距离; $\theta = \arctan \alpha$ ;  $P(\omega)$ 和  $Q(\omega)$ 分别为其实部与虚部,V 型腔透射光场可以表示为

$$F(\omega) = \frac{T\sqrt{R} \exp(-2i\frac{\omega}{c}L_1)}{1 - R^2 \exp[-2i\frac{\omega}{c}(L_1 + L_2)]}, \quad (14)$$

式中: $T$ 和  $R$ 分别为腔镜透射系数和反射系数; $L_1$ 和  $L_2$ 分别为 V 型腔两端腔长。对于高精度的空腔,在弱耦合反馈下,式(13)也可以表示为

$$\omega_{\text{free}} = \omega + \sqrt{\kappa(1 + \alpha^2)} \frac{c}{2n_0l_{\text{DL}}} \frac{F_{\text{cav}}}{2F_{\text{DL}}} \times \frac{\sin[\frac{2\omega}{c}(L_0 + L_1) + \theta] - R^2 \sin[\frac{2\omega}{c}(L_0 - L_1) + \theta]}{1 + (2F_{\text{cav}}/\pi)^2 \sin^2[\frac{\omega}{c}(L_1 + L_2)]}. \quad (15)$$

由式(15)可知,根据腔模频率和  $L_0$ 、 $L_1$  和  $L_2$  的距离,耦合的激光频率可以决定光腔注入效率,从而达到锁频的目的。

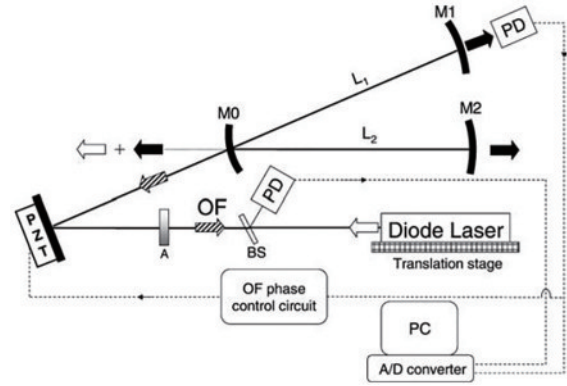


图 3 OF 锁频技术原理示意图<sup>[29]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of principle of optical feedback (OF) frequency-locking technology<sup>[29]</sup>

OF 锁频技术能够稳定地处理装置本身所含有的装置误差,为电子频率锁定方案提供了一个新的融合方案,与早期的无锁定、无反馈以及传统 CRDS 方案相比,OF 的注入增益也要高出 3 个数量级,检测精度可达  $10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 。但由于 OF 锁频技术对腔镜结构要求较多,限制了 OF 锁频技术的应用研究。

#### 3.2 Pound-Drever-Hall 锁频技术

Pound-Drever-Hall (PDH) 激光锁定技术<sup>[31]</sup>是由 Drever 等提出的一种腔长扫描匹配技术。固定激光器的工作电流和温度来保持激光器输出频率不变,同时通过 PZT 调节衰荡腔腔长,使衰荡腔与激光频率耦合匹配,最终实现光在衰荡腔中的激荡过程。

在 PDH 中,实时连续测量激光频率和光腔的谐振频率,计算频差,然后根据频差产生相应的电误差信号,如图 4 为基于 PDH 技术的频率匹配原理图,箭头左侧为 PDH 技术的腔长调制部分。通过改变光腔长度以改变光腔频率,实现静态激光频率的主动匹配。箭头右侧为 PDH 技术中光腔前镜的反射光强记录。由于前者的不断调整,后者的斜率也会有变化,在变化中不断寻找最合适的匹配位置,最终实现频率匹配。

对于 PDH 技术,由单色光束在法布里-珀罗(F-P)腔中的反射原理,F-P 腔反射的光束实际上是两束不同光束的相干和。一束为立即反射光束,它从第一面镜子反射回来,永远不会进入腔;另一束为透射光束,经历了腔内振荡积累过程,通过第一面镜传回来。两束光束具有相同的频率和近似共振,对于无损耗衰荡腔,它们的强度几乎是相同的。这些光束的相对相位很大程度上取决于激光束的相位差。然而,由于不可避免的器件误差,激光束在前后镜中的反射光束不能完全匹配耦合频率的整数倍。因此,通过 Sockit 调制器在中心激光束的两端增加与中心激光频率相同的调

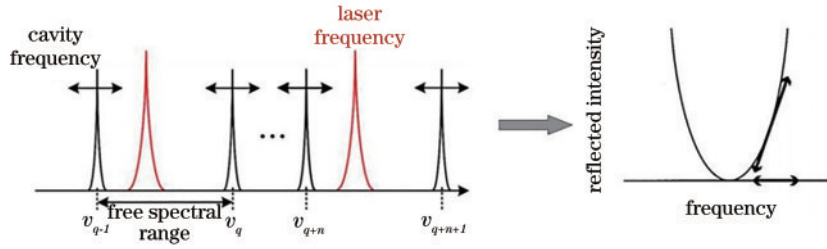


图 4 基于 Pound-Drever-Hall 的频率锁定示意图

Fig. 4 Schematic diagram of frequency-locking based on Pound-Drever-Hall

制边带以辅助检测。

将反射光束看作一束光三个分量,包括一个载波和两个调制边带。利用复合光束的叠加原理,将上述光束的三部分视为三束由中心载波光束和调制边带结合而成。为了计算入射光束的反射光场,可以分别对待每束光,并将每束光乘以相应频率的反射系数。因此探测器所探测到的反射功率可以表示为

$$P_{ref} = P_c |F(\omega)|^2 + P_s \left[ |F(\omega + \Omega)|^2 + |F(\omega - \Omega)|^2 \right] + 2\sqrt{P_c P_s} \left\{ \begin{array}{l} \text{Re} [ F(\omega) F^*(\omega + \Omega) - F(\omega) F^*(\omega - \Omega) ] \cos \Omega t + \\ \text{Im} [ F(\omega) F^*(\omega + \Omega) - F^*(\omega) F(\omega - \Omega) ] \sin \Omega t \end{array} \right\} + (2\Omega \text{ terms}). \quad (16)$$

一般来说,只有 sin 和 cos 两个函数之一单独影响测量结果,因此将两个函数用滤波器和移相器分别控制,但在频率调制很高时,几乎只有 sin 函数对反射功率有明显影响。在实践中,即使调制频率很高,cos 函数部分几乎为 0,也需要一个移相器,在实践中,即使调制频率很高导致 cos 函数部分几乎为 0,装置中也需要一个移相器对两个信号路径中总是存在的不相等的延迟进行补偿。

PDH 锁频技术是目前使用最多的锁频技术,得益于它的边带锁定、腔长调制、误差信号自反馈,其具有较高的检测精度和稳定性。但同时 PDH 技术也引入了声光调制器、电光调制器等外部器件,一定程度上增加了装置负荷,破坏了 CRDS 便捷的特性。在探测精度稳中有进且外部设备移除的探索研究中,PDH 的发展是极其重要的。

### 3.3 电流调制

电流调制锁频技术是由 Paldus 等<sup>[8]</sup>提出的,通过调节激光器的输出频率,保证光腔相对参数不变,固定光腔频率,实现激光束与衰荡腔的频率匹配。该技术过程中产生的电流调制信号,直接影响激光光源系统,改变其出射频率。电流调制下,尽管输出激光频率存在温度变化,但调节频率调制的电流依旧精确。

电流调制技术的核心在于将激光光源系统的驱动电流分成控制电源开关的直流分量和调制频率的调制分量,如图 5 所示。直流分量不仅决定了激光器的输出功率,还决定了激光的输出波长和工作温度。调制分量使激光的输出波长发生周期性的小频移使激光束频率和腔体的固定频率匹配,激光在衰荡腔内振荡积累。当透射光触发阈值,系统产生一个快速闭合的调制部分打破锁频,实现注入激光调制元件的关断过程。

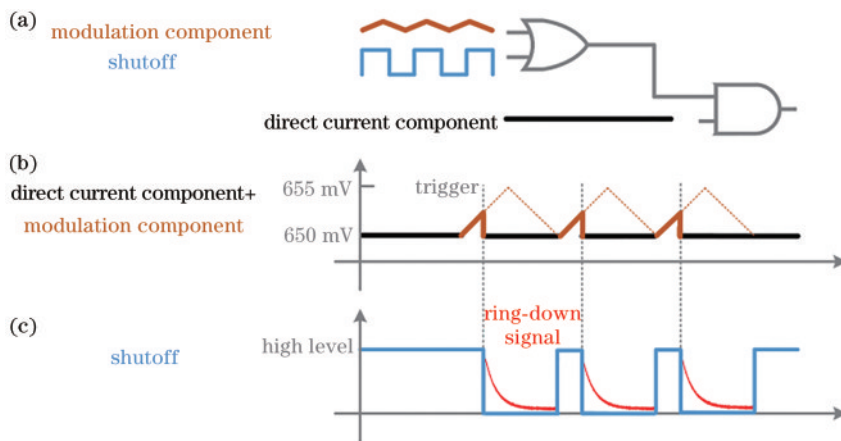


图 5 电流调制电流分量示意图

Fig. 5 Schematic diagram of current modulation current components

同时在采用电流调制技术对电流进行调制时,应合理地设置调制台阶的宽度和高度,台阶的宽度表示

在某一特定频率下的持续时间,即光的填充时间,台阶高度表示扫描速率,如图 6 所示。当设置的台阶宽度

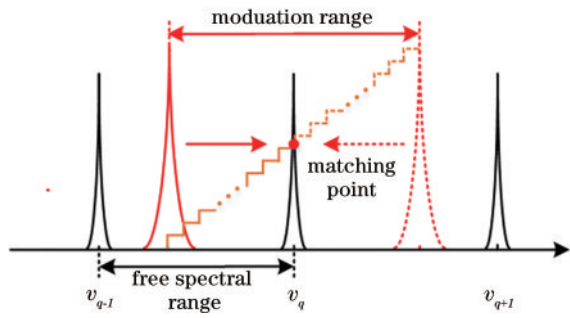


图 6 电流调制匹配点反馈示意图

Fig. 6 Schematic diagram of current modulation matching point feedback

很小时,会导致光线不足,不仅使光的透射强度逐渐变弱,影响信号检测的信噪比,也使衰荡信号拟合精度恶化;而当设置的台阶宽度过大时,会使无效扫描时间变长,检测效率变低。

由于电流调制的 CRDS 方案不需要声光调制器和电光调制器来实现关断和调制过程,使其在成本控制和稳定性方面具有一定的优势,极大地保留了 CRDS 技术体积小优势,为其在便捷携带测量,如车载式 CRDS、背包式 CRDS 等作出极大的贡献。

总的来说,PDH 技术由于其腔长调制、边带监测和误差信号自反馈的特点,具有较高的精度与稳定性,已成为最主流最成熟的频率匹配方法,在商用领域最为常见。同时,OF 锁频技术逐渐演变成了光反馈腔衰荡光谱(OF-CRDS)技术和光反馈腔增强光谱(OF-

CEAS)技术,也是目前市场和实验室阶段使用较多的方法。但由于 PDH 技术在装置中加入了声光调制器和电光调制器,OF 锁频技术对腔镜要求更复杂,两者在一定程度上均破坏了 CRDS 轻便的特性。目前电流调制实验精度仍能保持与 PDH 锁频精度相似甚至更高,作为目前研发探索的一种新型锁频技术,具有十足的前景,具有很高的研究价值。

## 4 基于锁频的 CRDS 应用

### 4.1 大气痕量气体检测

随着社会经济和工业建设的快速发展,大气环境污染问题日益严重<sup>[32]</sup>。人们对空气污染危害的认识不断提高,对空气质量提出了更高的要求。目前的 HITRAN 数据库<sup>[33]</sup>以光谱实验数据和理论计算为基础,提供了大量常见大气分子的谱线参数,对光谱的分析在遥感探测<sup>[34-35]</sup>和天体物理领域研究<sup>[36]</sup>中有非常重要的应用。

为了进一步提高 CRDS 的探测精度,适应大气痕量气体的检测<sup>[37-39]</sup>,谭中奇等<sup>[40-42]</sup>在检测 N<sub>2</sub>O 痕量气体的实验以及水汽对所测痕量气体影响的实验中,对衰荡腔中的频率匹配与失配现象进行模拟和实验验证,调制腔长来实现激光频率与腔模的匹配,电流调制使其失谐。针对光腔内能量变化建立数学模型如图 7 所示。当入射光存在开启时间  $t_s$  时,随着  $t_s$  的增大,腔内能量的积累也越缓慢,这对连续波腔衰荡的快速测量是不利的。

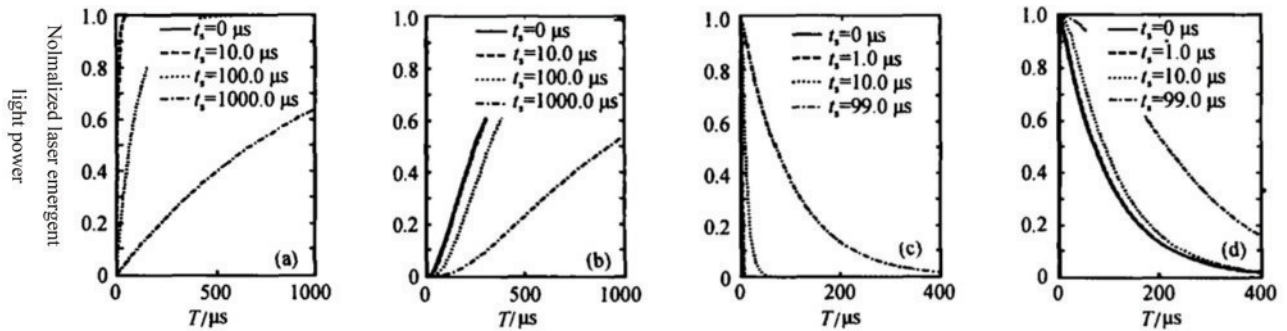


图 7 入射光在不同  $t_s$  开启 [(a)、(b)] 和关断 [(c)、(d)] 的出射光腔曲线<sup>[40]</sup>

Fig. 7 Outgoing cavity curves at different  $t_s$  of incident light on [(a), (b)] and light off [(c), (d)]<sup>[40]</sup>

Truong 等<sup>[43]</sup>提出了频率捷变的 CRDS 锁频方法,大大提高了对所测浓度的获取速率。通过电光调制器(EOM)调制激光边带,锁定到腔上,阶梯式改变 EOM 的调制频率从而达到扫描吸收线的目的,所测气体浓度的获取速率可以达到 8 kHz。但是该方法需要使用一个窄线宽、超高速调谐的射频源,大大增加了系统的成本,不利于在市场广泛推广。

贾梦源等<sup>[44]</sup>针对传统 CRDS 浓度采集率低的问题,提出了基于双锁的连续波腔衰荡吸收光谱,如图 8 所示。通过 EOS 同时对激光施加频率为 25 MHz 和 381 MHz 的双调制信号,使用波长调制一次谐波信号

将激光器锁定在 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的吸收线中心,使用 PDH 方法再将腔长锁定到激光器上,避免了激光器频率的漂移和腔长的抖动。同时,引入 Kalman 滤波技术,对浓度信息进行实时处理,处理后结果如图 9 所示,引入的滤波技术有效抑制了噪声,根据 Allan 方差分析,探测灵敏度可以达到  $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ ,极大地推动了国内 CRDS 探测精度的进步。

貂泽强等<sup>[45]</sup>提出了一种改进的电流调制 CRDS 锁频方法,探测城市管道中泄露的甲烷乙烷气体。实验中,通过设置合适的匹配点,同时调制分量中匹配点的反馈,将激光频率锁定到匹配点范围之内,用来监测装

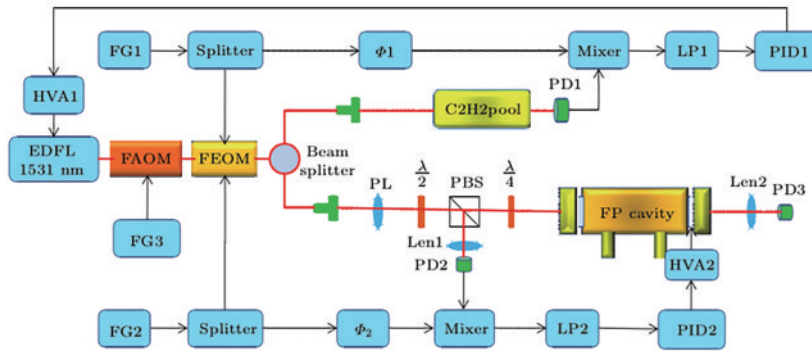


图 8 基于双锁的 CRDS 系统装置示意图<sup>[44]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram of CRDS system device based on double lock<sup>[44]</sup>

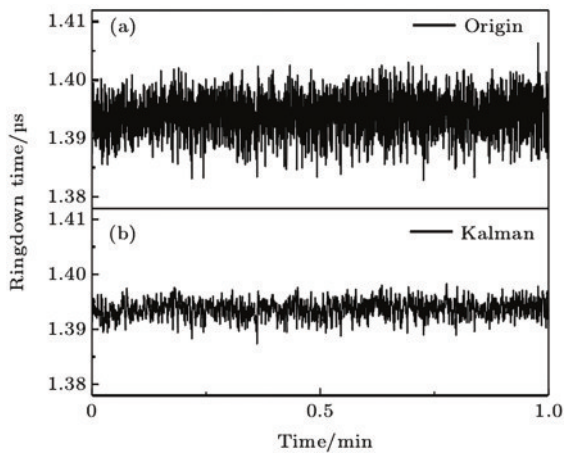


图 9 Kalman 滤波前后衰荡信号对比<sup>[44]</sup>。(a) 空腔时的衰荡时间；(b) 经过 Kalman 滤波后结果  
Fig. 9 Comparison of ring-down signals before and after Kalman filtering<sup>[44]</sup>. (a) Ring down time in cavity; (b) result after Kalman filtering

置的工作状态,有助于提高测量频率。如图 10 所示,在基于车辆平台的天然气泄漏现场试验中,大气中

甲烷本底体积分数为  $1.95 \times 10^{-6}$ , 测量灵敏度为  $18.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 。乙烷本底体积分数为  $0.0787 \times 10^{-6}$ , 测量灵敏度为  $31.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 。

同时对混合痕量气体浓度的测量也是痕量气体探测研究中的重要领域,其中碳氢和氮氧化物混合测量较为广泛。唐静等<sup>[46]</sup>采用基于 PDH 锁频的 CRDS 技术的可调谐量子级联激光器(QCL)作为光源,工作范围在  $7.4 \sim 7.8 \text{ }\mu\text{m}$ ,同时测量大气中甲烷和一氧化二氮的浓度。他们发现,甲烷和一氧化二氮的体积分数可以同时精确到  $10^{-9}$  水平,同时测量装置所处实验室温度的变化也会导致衰荡光谱单指数的呈现形式。Brown 等<sup>[47]</sup>将 NOAA 的六通道 CRDS 仪器放置在韩国首尔市区上空 300 m 的高塔上,用于测量首尔城市中的氮氧化物气体浓度。在 2015 年春末,分别测量  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{NO}_y$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{O}_3$ ,以估计亚洲大城市的 photochemistry 和夜间化学对城市上空氮氧化物气体的影响。

#### 4.2 生物医学领域检测

激光光谱学广泛应用于生命科学,特别是生物医学研究和临床诊断。在过去的十几年中,从生命科学

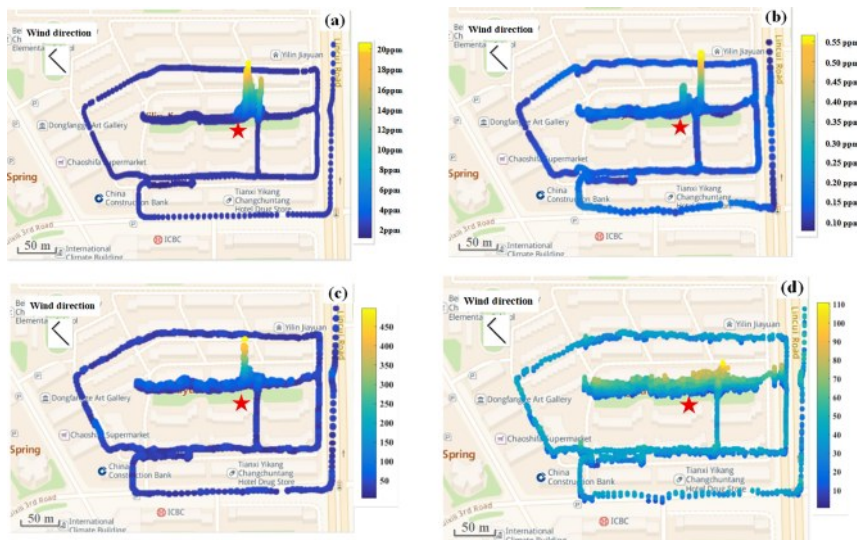


图 10 现场试验中居民区疑似泄漏处的(a)、(c)甲烷和(b)、(d)乙烷的空间浓度分布和匹配点,星号表示泄漏点的位置<sup>[45]</sup>  
Fig. 10 Spatial concentration distributions and matching points of (a), (c) methane and (b), (d) ethane at suspected leaks in residential areas in field test. Star indicates location of leak<sup>[45]</sup>

领域的特殊要求、优势和存在的问题出发,科学家们对生物医学领域痕量气体进行了研究<sup>[48-50]</sup>。特别是不稳定疾病标志物<sup>[51]</sup>在人体中的作用,呼气量的定量分析关于生物体健康状况的重要信息等,越来越引起人们的兴趣。与直接测定血液样品中的代谢物相比,呼吸的取样和分析更可取,因为它非侵入性的,而且在气相中测定比在血液或尿液等复杂的生物液体中更简单。

除了二氧化碳和水等主要成分外,人体呼吸中还含有数百种内源性挥发物<sup>[52]</sup>,其中大部分以 $10^{-9}$ 或更低的体积分数存在。人呼出气体中发现的重要内源性微量气体,如表 1 所示(其中 ppm 为 $\times 10^{-6}$ , ppb 为 $\times 10^{-9}$ ),人们发现很多分子化合物如一氧化氮和一氧化碳等各种碳氢化合物,是很好的疾病标志物,例如乙烷和戊烷是脂质过氧化的潜在标志物<sup>[53]</sup>,一氧化氮被认为是气道炎症的重要标志物<sup>[54]</sup>。此外,由于吸入了受污染的空气,可以在呼出的空气中检测到各种呼吸挥发物,作为接触有毒化合物的标志。

表 1 人体内源性气体及其含量<sup>[52]</sup>

Table 1 Human endogenous gases and their contents<sup>[52]</sup>

Trace gas	Average proportion
Methane(CH <sub>4</sub> )	1-10 ppm
Ethane(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0-10 ppm
Nitric oxide(NO)	1-20 ppb
Carbon monoxide(CO)	1-5 ppm
Nitrous oxide(N <sub>2</sub> O)	5-50 ppb
Isoprene(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	50-200 ppb
Ammonia(NH <sub>3</sub> )	0.5-2 ppm
Acetone((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO)	0.1-1 ppm

早期的 CRDS 技术已经不能满足现代社会生物医学痕量气体探测精度要求,锁频技术的发展极大地促进了 CRDS 技术在生物医学领域的广泛应用<sup>[55-56]</sup>。动物和人类呼出气体中内源性一氧化氮的存在于 1991 年被提出<sup>[57]</sup>。一氧化氮是研究最广泛的呼出标志物,在几种肺部疾病中,特别是哮喘中,eNO(呼出一氧化氮)的异常已被证实。

Basum 等<sup>[56]</sup>对人体呼吸产生的乙烷进行检测,对吸收谱线快速扫描,将光源频率锁定在 $2983.38\text{ cm}^{-1}$ 附近,反复调制以获得最强的吸收值,检测极限可达到 270 pptv (parts per trillion in volume)。同时,对呼出气体中的甲烷和水进行检测,如图 11 所示,呼吸气体中甲烷和乙烷的体积分数分别为 $(10.0 \pm 5.2) \times 10^{-6}$ 和 $(5.48 \pm 0.31) \times 10^{-9}$ ,水的浓度比为 $(0.178 \pm 0.01)\%$ 。

Manfred 等<sup>[58]</sup>归纳了 CRDS 技术在生物医学痕量气体领域的应用,以及在呼出气体中定量、实时监测体内挥发性疾病的方法。该团队设计的检测系统将激

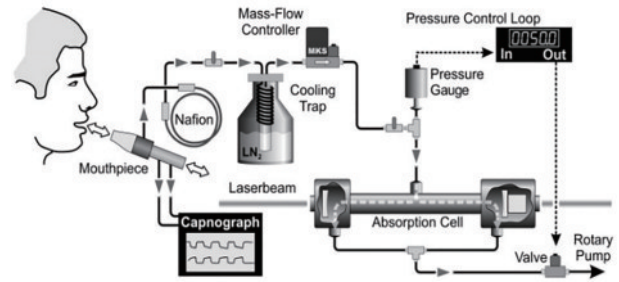


图 11 人体呼出气体检测示意图<sup>[56]</sup>

Fig. 11 Schematic diagram of human exhaled gas detection<sup>[56]</sup>

光频率锁定在 $2983\text{ cm}^{-1}$ 乙烷吸收峰值线,检测限为 270 pptv。如图 12 所示,呼气量是通过积分呼气流量减去环境浓度计算出来的,为了比较,也显示了记录的二氧化碳排放图。

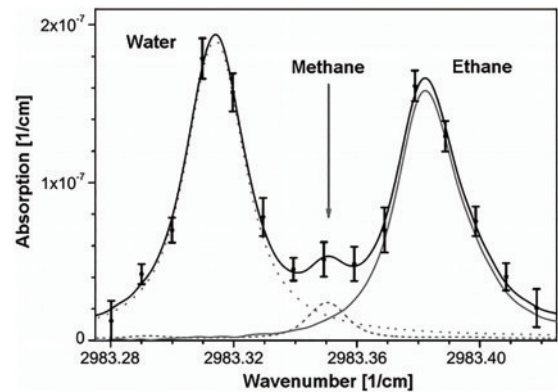


图 12 在 $2983\text{ cm}^{-1}$ 附近的人类呼吸样本典型频谱<sup>[58]</sup>

Fig. 12 Typical spectrum of human breath samples around  $2983\text{ cm}^{-1}$ <sup>[58]</sup>

二氧化碳是人的主要代谢物,二氧化碳及其同位素的检测和示踪也是生物医学领域极为重要的应用。Crosson 等<sup>[59]</sup>将激光频率分别锁定到 $^{13}\text{CO}_2$ 和 $^{12}\text{CO}_2$ 吸收谱线上,利用二氧化碳的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比值检测人胃中幽门螺旋杆菌的存在,判断人们在消化性溃疡方面的问题,该方法被称为同位素碳呼吸实验。同时,Ghosh 等<sup>[60]</sup>运用同样的方法探索了呼出呼吸中的二氧化碳同位素与糖尿病之间的联系。证明了呼吸中的同位素 $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 与糖尿病前期和糖尿病患者红细胞中碳酸酐酶的机制有关, $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 具有作为监测糖尿病前期和糖尿病状况的生物标志物的可能性。Kim 等<sup>[61]</sup>用 $^{14}\text{C}$ 甲基嘧啶标记一个 $5\text{-HT}_4$ 受体激动剂 YH12852,并通过 CRDS 对血液以及尿液中 $^{14}\text{C}$ 进行检测。实验分别得到含有 $^{14}\text{C}$ 的石墨电极用于高精度加速质谱(AMS)测量和 $^{14}\text{CO}_2$ 用于 CRDS 测量,同时将血浆中 $^{14}\text{C}$ 的 CRDS 检测限与 AMS 检测限相比较建立血浆浓度下的 PK 模型如图 13 所示,结果表明,CRDS 具有极高检测限,具有极大的生物体内痕量物质示踪动力学研究价值。



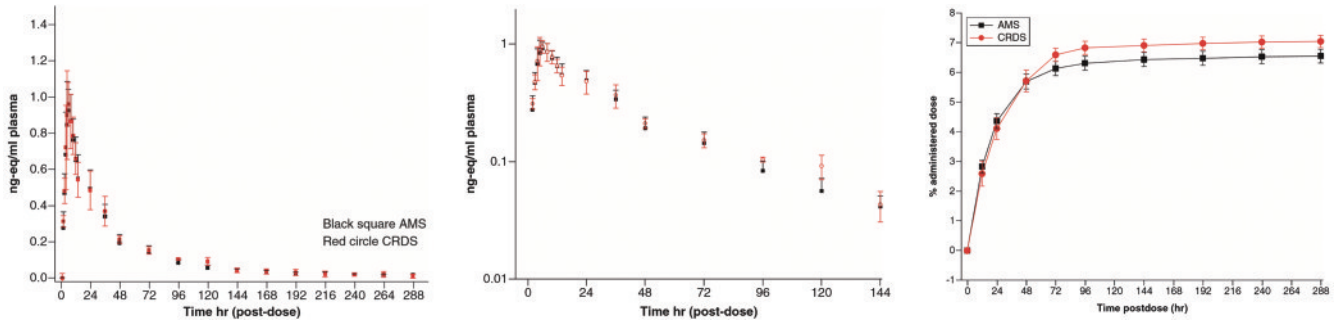


图 13 人体注射 YH12852 受体激动剂后血浆中  $^{14}\text{C}$  浓度的变化<sup>[59]</sup>。(a) 线性平均 PK 模型 ( $N=4$ )；(b) 半对数 PK 模型；(c) 尿素中不同接种时间后  $^{14}\text{C}$  占比量

Fig. 13 Changes in plasma  $^{14}\text{C}$  concentration after human injection of YH12852 receptor agonist<sup>[59]</sup>. (a) Linear mean PK model ( $N=4$ ); (b) semi-logarithmic PK model; (c) proportion of  $^{14}\text{C}$  in urea after different inoculation time

### 4.3 同位素探测

现代社会面临严重的放射性碳排放和大气、海洋的非自然作业非法排放,以及核设施和放射性废物库的不完全使用相关<sup>[62]</sup>。以  $^{14}\text{C}$  为例,目前大气环境中  $^{14}\text{C}$  体积分数范围从  $10 \times 10^{-9}$  到  $1 \times 10^{-6}$  不等,相比之下,自然界  $^{14}\text{C}$  的正常丰度(体积分数)为  $1 \times 10^{-9}$ 。因此,对放射性碳浓度的探测显得至关重要。高精度加速质谱和液体闪烁技术(LSC)均可适用于  $1 \times 10^{-9}$  左右体积分数的测量。这两种方法具有极高的探测精度和灵敏度,样品的定年能力可达 5 万年,但这两种方法由于操作复杂、成本高、吞吐量大的物理遗留重量有限等原因,阻碍了它们在放射性碳领域和在线监测中的广泛应用<sup>[61]</sup>。Tomita 等<sup>[63]</sup>提出了 CRDS 在放射性碳领域的探测应用,用于石墨反应堆反应前后放射性碳分离系统的监测过程。

然而,使用 CRDS 对放射性碳测量依旧必须遵循与 AMS 相似的样品分离方案<sup>[11]</sup>。首先,将含有放射性碳的固体和液体样品均质和干燥,然后燃烧生成二氧化碳同位素气体,用于放射性碳痕量分析测量。其次,在 CRDS 中,后续测试气体在最终测量前通过低温聚焦进行净化。最后,根据 HITRAN 数据库对得到的光腔中的特定气体浓度进行检测,将频率锁定在所测气体特定吸收线上,实现测量过程中的频率锁定,以获得更高的测量精度。

为了提高 CRDS 对放射性碳元素的检测限,从而测定更低标准的碳元素,Galli 等<sup>[64-65]</sup>提出双腔锁定的方法测量  $^{14}\text{CO}_2$ 。使用两个高功率 QCL 红外激光器取代体积庞大的腔内源,用来简化  $^{14}\text{C}$  探测装置。其中 QCL<sub>1</sub> 输出光通过局部稳定振荡器锁频到参考腔上,QCL<sub>2</sub> 输出光通过 PDH 锁频调制腔长锁频到  $\text{N}_2\text{O}$  的吸收线上。因为  $^{14}\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  吸收线频率相近,所以优化实验设计,如图 14 所示,测量放射性二氧化碳浓度仅需要约 6 mg 的 C 含量,从而成功使实验装置精度接近 AMS 精度,这是现阶段 CRDS 对气体检测所能达到的最高精度梯度。

同位素碳在生物医学方面也被用作示踪剂。

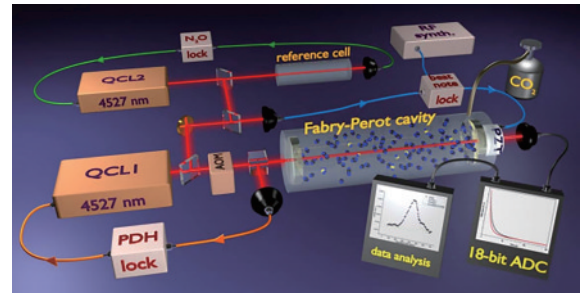


图 14 双腔锁频测量  $^{14}\text{C}$  实验装置示意图<sup>[64]</sup>

Fig. 14 Schematic diagram of experimental setup for double-cavity frequency-locking measurement of  $^{14}\text{C}$ <sup>[64]</sup>

McCartt 等<sup>[66]</sup>提出了一种基于改进腔长调制的商业皮卡罗中红外 CRDS 光谱仪,用于生物  $^{14}\text{C}$  示踪实验。他们采用了基于吸收反馈和 PZT 腔长调制方法来控制实验中的频率匹配,从而实现了约  $2 \times 10^6$  的最佳频率稳定性。同时将实验结果与 AMS 仪器对比,实现了对  $^{14}\text{C}$  测量的正相关,表明该实验具有与 AMS 同样良好的精度。Kratowil 等<sup>[67]</sup>利用波长扫描腔衰荡技术,用于治疗性药物在体内示踪研究。在实验中,用  $^{14}\text{C}$  丙酸标记的 anti-IL17 IgG1 抗体静脉注射给雄性成年 C57BL/6J 小鼠。同时从肺、皮肤、肝、脾、肾和肌肉中收集血浆和组织样本,以测量 anti-IL17 的时间-抗体效果变化情况。他们用  $^{14}\text{C}$  富氧化酸标准证实了 CRDS 光谱仪的准确性和稳定性,同时 CRDS 和 AMS 对  $^{14}\text{C}$  的药物示踪结果相差无几。该装置内嵌一整套腔衰荡装置和腔长扫描装置,为实验过程中的频率稳定奠定基础,同时证明了 CRDS 技术适用于临床前、0 期和 I 期微追踪/微剂量研究中小分子药物的药物示踪研究。

## 5 总结与展望

经过 60 多年的探索,锁频技术已然发展成为 CRDS 探测技术中不可或缺的一部分,从最初的频率粗锁定探测晶体表面元素成分到考虑光腔内噪声干扰的频率自锁定对痕量气体的探测,从探测极限为  $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$

到探测极限为  $10^{-14} \text{ cm}^{-1}$ , 锁频技术为 CRDS 探测技术在痕量探测领域的探索做出了巨大贡献。本文综述了光谱探测领域发展阶段中出现的不同的锁频技术, 着重介绍了 OF 锁频、PDH 锁频和电流调制锁频技术原理, 总结了基于锁频的 CRDS 探测技术在不同领域中的典型应用。

虽然对 CRDS 技术中锁频的研究已经取得了长足的进步, 但时代的发展对锁频技术提出了更高的要求, 关键属性有待进一步探索和研究。对锁频技术而言, 极端痕量物质测量需要极高的检测效率与稳定度, 探索新型锁频技术或者提高现有锁频技术锁频效率, 提高锁频灵敏度, 实现媲美 AMS 甚至更高的检测限显得尤为重要。对锁频装置结构而言, 基于车载、球载、背包等形式的痕量气体探测, 在保证稳定性、精确度的基础上对锁频技术提出了进一步压缩装置结构的要求, 尽可能地实现装置小而精、小而稳、小而准确。对可能的外界辅助锁频手段而言, 应探索计算机算法对锁频的辅助作用。在锁频过程中一定范围内对激光光束辅以自动捕获跟踪腔频算法, 从算法调控角度出发提高装置收敛效应, 从而提高锁频精度, 实现更高的检测灵敏度。相信在不久的将来, 随着锁频技术的进一步突破, 针对微量分子和极端天气下的分子检测等领域需求, 基于锁频的 CRDS 技术一定会以更小、更便捷、更稳定、更高精度、更智能的特性应用于更多的极端领域。

### 参 考 文 献

- [1] Gao K L, Duan A M, Chen D L, et al. Surface energy budget diagnosis reveals possible mechanism for the different warming rate among Earth's three poles in recent decades[J]. Science Bulletin, 2019, 64(16): 1140-1143.
- [2] Sastri A R, Christian J R, Achterberg E P, et al. Perspectives on *in situ* sensors for ocean acidification research[J]. Frontiers in Marine Science, 2019, 6: 653.
- [3] 王晓华, 王凯迪, 余锦, 等. 光腔衰荡光谱技术应用于痕量气体检测的研究进展[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(14): 120-130.  
Wang X H, Wang K D, Yu J, et al. Application of cavity ring-down spectroscopy in trace gas detection[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(14): 120-130.
- [4] Bitter M, Ball S M, Povey I M, et al. A broadband cavity ringdown spectrometer for *in situ* measurements of atmospheric trace gases[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, 5(9): 2547-2560.
- [5] 徐毓阳, 余锦, 貂泽强, 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.
- [6] 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.
- [7] Bjorklund G C, Levenson M D, Lenth W, et al. Frequency modulation (FM) spectroscopy[J]. Applied Physics B, 1983, 32(3): 145-152.
- [8] 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.
- [9] Mazurenka M, Orr-Ewing A J, Peverall R, et al. Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers[J]. Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry), 2005, 101: 100-142.
- [10] Maithani S, Pradhan M. Cavity ring-down spectroscopy and its applications to environmental, chemical and biomedical systems[J]. Journal of Chemical Sciences, 2020, 132(1): 114-118.
- [11] Maity A, Maithani S, Pradhan M. Cavity ring-down spectroscopy: recent technological advancements, techniques, and applications[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(1): 388-416.
- [12] Wheeler M D, Newman S M, Andrew J O, et al. Cavity ring-down spectroscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 94(3): 337-351.
- [13] Scherer J J, Paul J B, O'Keefe A, et al. Cavity ringdown laser absorption spectroscopy: history, development, and application to pulsed molecular beams[J]. Chemical Reviews, 1997, 97(1): 25-52.
- [14] 郑龙江, 李鹏, 秦瑞峰, 等. 气体浓度检测光学技术的研究现状和发展趋势[J]. 激光与光电子学进展, 2008, 45(8): 24-32.  
Zheng L J, Li P, Qin R F, et al. Research situation and developing tendency for optical measurement technology of gas density[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2008, 45(8): 24-32.
- [15] 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.  
Wang J D. Study on mode matching technology of CW laser cavity ring-down spectrum[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020: 42-44.
- [16] van Leeuwen N J, Dietrich J C, Wilson A C. Periodically locked continuous-wave cavity ringdown spectroscopy[J]. Applied Optics, 2003, 42(18): 3670-3677.
- [17] Fox R W, Oates C W, Hollberg L W. Experimental methods in the physical sciences[M]. Colorado: National Institute of Standards and Technology, 2003: 1-5.
- [18] White A D. A two-channel laser frequency control system[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1965, 1(7): 322-323.
- [19] Barger R L, Sorem M S, Hall J L. Frequency stabilization of a cw dye laser[J]. Applied Physics Letters, 1973, 22(11): 573-575.
- [20] Hansch T W, Couillaud B. Laser frequency stabilization by polarization spectroscopy of a reflecting reference cavity[J]. Optics Communications, 1980, 35(3): 441-444.

- [21] 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.
- [22] Romanini D S, Gambogi J, Lehmann K K. Cavity ring down spectroscopy with CW diode laser excitation[C]// OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, USA. Columbus: Ohio State University, 1995:10-20.
- [23] Romanini D S, Kachanov A A, Sadeghi N F, et al. CW cavity ring down spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 264(3/4): 316-322.
- [24] Paldus B A, Harris J S, Martin J, et al. Laser diode cavity ring-down spectroscopy using acousto-optic modulator stabilization[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(7): 3199-3204.
- [25] Paldus B A, Harb C C, Spence T G, et al. Cavity-locked ring-down spectroscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(8): 3991-3997.
- [26] Debecker I, Mohamed A K, Romanini D. High speed cavity ringdown spectroscopy with increased spectral resolution by synchronous laser and cavity tuning[C]// CLEO/Europe. 2005 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe, May 27, 2005, Munich, Germany. New York: IEEE Press, 2005: 445.
- [27] 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): 267-280.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] Ohshima S I, Schnatz H. Optimization of injection current and feedback phase of an optically self-locked laser diode[J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 71(7): 3114-3117.
- [31] Martínez R Z, Metsälä M, Vaittinen O, et al. Laser-locked, high-repetition-rate cavity ringdown spectrometer [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2006, 23(4): 727-740.
- [32] Berden G, Engeln R. Cavity ring-down spectroscopy: techniques and applications[M]. Chichester: Wiley, 2009.
- [33] Madej A A, Alcock A J, Czajkowski A, et al. Accurate absolute reference frequencies from 1511 to 1545 nm of the  $\nu_1 + \nu_3$  band of  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  determined with laser frequency comb interval measurements[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2006, 23(10): 2200-2208.
- [34] Jiang J, Bernard J E, Madej A A, et al. Measurement of acetylene-d absorption lines with a self-referenced fiber laser frequency comb[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2007, 24(10): 2727-2735.
- [35] Filacchione G, Ammannito E, Coradini A, et al. On-ground characterization of Rosetta/VIRTIS-M. II. Spatial and radiometric calibrations[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77(10): 103106.
- [36] Krasnopolsky V A. Photochemistry of the Martian atmosphere: seasonal, latitudinal, and diurnal variations [J]. *Icarus*, 2006, 185(1): 153-170.
- [37] 崔立红, 赵维宁, 颜昌翔. 高斯光束与谐振腔基模模式光路谐振匹配的分析与校准[J]. *物理学报*, 2015, 64(22): 224211.
- Cui L H, Zhao W N, Yan C X. Analysis and alignment of the light path of Gauss beam matched to the fundamental mode of an optical resonator[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(22): 224211.
- [38] 戴东旭, 孙福革, 康路, 等. 高重复频率实时采集的光腔衰荡光谱[J]. *化学物理学报*, 1997(6): 481-486.
- Dai D X, Sun F G, Kang L, et al. A cavity ring down spectroscopic setup for high Rep·Rate real time measurement[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 1997(6): 481-486.
- [39] 康鹏, 孙羽, 王进, 等. 基于高精度光腔锁频激光的分子吸收光谱测量[J]. *物理学报*, 2018, 67(10): 104206.
- Kang P, Sun Y, Wang J, et al. Measurement of molecular absorption spectrum with a laser locked on a high-finesse cavity[J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(10): 104206.
- [40] 谭中奇, 汪之国, 龙兴武. 连续波腔衰荡法的一种新理论推导方法及其仿真[J]. *光子学报*, 2007, 36(S1): 60-63.
- Tan Z Q, Wang Z G, Long X W. A new theoretical derivation of continuous-wave cavity ring-down technology and its application emulation[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, 36(S1): 60-63.
- [41] 谭中奇, 龙兴武. 用于连续波腔衰荡法测量的 LD 驱动电路设计[J]. *激光技术*, 2008, 32(1): 27-29, 56.
- Tan Z Q, Long X W. Design of driving circuits of semiconductor lasers for measurement of continuous-wave cavity ring-down technology[J]. *Laser Technology*, 2008, 32(1): 27-29, 56.
- [42] 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 Z 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.
- [43] Truong G W, Douglass K O, Maxwell S E, et al. Frequency-agile, rapid scanning spectroscopy[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(7): 532-534.
- [44] 贾梦源, 赵刚, 侯佳佳, 等. 双重频率锁定的腔衰荡吸收光谱技术及信号处理[J]. *物理学报*, 2016, 65(12): 128701.
- Jia M Y, Zhao G, Hou J J, et al. Research and data processing of double locked cavity ringdown absorption spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(12): 128701.
- [45] 豹泽强. 连续波腔衰荡光谱噪声分析和快速检测研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020: 20-30.
- Mo Z Q. Noise analysis and rapid detection of CW cavity ring-down spectrum[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020: 20-30.
- [46] Tang J, Li B C, Wang J. High-precision measurements

- of nitrous oxide and methane in air with cavity ring-down spectroscopy at 7.6  $\mu\text{m}$ [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2019, 12(5): 2851-2861.
- [47] Brown S S, An H, Lee M, et al. Cavity enhanced spectroscopy for measurement of nitrogen oxides in the Anthropocene: results from the Seoul tower during MAPS 2015[J]. *Faraday Discussions*, 2017, 200: 529-557.
- [48] Risby T H, Tittel F K. Current status of midinfrared quantum and interband cascade lasers for clinical breath analysis[J]. *Optical Engineering*, 2010, 49(11): 111123.
- [49] Arslanov D D, Swinkels K, Cristescu S M, et al. Real-time, subsecond, multicomponent breath analysis by optical parametric oscillator based off-axis integrated cavity output spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2011, 19(24): 24078-24089.
- [50] Martin W B, Mirov S B, Martyshkin D V, et al. Hemoglobin adsorption isotherm at the silica-water interface with evanescent wave cavity ring-down spectroscopy [J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2005, 10(2): 024025.
- [51] Dillon W C, Hampl V, Shultz P J, et al. Origins of breath nitric oxide in humans[J]. *Chest*, 1996, 110(4): 930-938.
- [52] Phillips M. Breath tests in medicine[J]. *Scientific American*, 1992, 267(1): 74-79.
- [53] Riely C A, Cohen G, Lieberman M. Ethane evolution: a new index of lipid peroxidation[J]. *Science*, 1974, 183(4121): 208-210.
- [54] Kharitonov S A, Barnes P J. Exhaled markers of pulmonary disease[J]. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 2001, 163(7): 1693-1722.
- [55] Mürzt M, Frech B, Urban W. High-resolution cavity leak-out absorption spectroscopy in the 10- $\mu\text{m}$  region[J]. *Applied Physics B*, 1999, 68(2): 243-249.
- [56] von Basum G, Dahnke H, Halmer D, et al. Online recording of ethane traces in human breath via infrared laser spectroscopy[J]. *Journal of Applied Physiology*, 2003, 95(6): 2583-2590.
- [57] Gustafsson L E, Leone A M, Persson M G, et al. Endogenous nitric oxide is present in the exhaled air of rabbits, Guinea pigs and humans[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 1991, 181(2): 852-857.
- [58] Manfred M, Peter H. Cavity ring-down spectroscopy for medical applications[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2014: 24-26.
- [59] Crosson E R, Ricci K N, Richman B A, et al. Stable isotope ratios using cavity ring-down spectroscopy: determination of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  for carbon dioxide in human breath[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(9): 2003-2007.
- [60] Ghosh C, Banik G D, Maity A, et al. Oxygen-18 isotope of breath  $\text{CO}_2$  linking to erythrocytes carbonic anhydrase activity: a biomarker for pre-diabetes and type 2 diabetes[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8137.
- [61] Kim A, Dueker R S, 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.
- [62] Genoud G, Vainio M, Phillips H, et al. Radiocarbon dioxide detection based on cavity ring-down spectroscopy and a quantum cascade laser[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(7): 1342-1345.
- [63] Tomita H, Watanabe K, Takiguchi Y, et al. Rapid-swept CW cavity ring-down laser spectroscopy for carbon isotope analysis[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2006, 43(4): 311-315.
- [64] Galli I, Bartalini S, Ballerini R, et al. Spectroscopic detection of radiocarbon dioxide at parts-per-quadrillion sensitivity[J]. *Optica*, 2016, 3(4): 385-388.
- [65] Galli I, Bartalini S, Borri S, et al. Molecular gas sensing below parts per trillion: radiocarbon-dioxide optical detection [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(27): 270802.
- [66] McCart A D, Ognibene T, Bench G, et al. Measurements of carbon-14 with cavity ring-down spectroscopy[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms*, 2015, 361: 277-280.
- [67] Kratochwil N A, Dueker S R, Muri D, et al. Nanotracing and cavity-ring down spectroscopy: a new ultrasensitive approach in large molecule drug disposition studies[J]. *PLoS One*, 2018, 13(10): e0205435.