

引用格式: CHAO Xing, HU Zhen, ZHU Ning. Research and Application Progress of Cavity-enhanced Absorption Spectroscopy (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(3):0352102

超星, 胡臻, 朱宁. 腔增强吸收光谱技术研究与应用进展(特邀)[J]. 光子学报, 2023, 52(3):0352102

※封底论文※

腔增强吸收光谱技术研究与应用进展(特邀)

超星, 胡臻, 朱宁

(清华大学 能源与动力工程系, 北京 100084)

摘 要:腔增强吸收光谱技术(CEAS)具有测量精度高、响应时间快、空间占用少等优势,在痕量气体检测与精密光谱测量中发挥了重要作用。本文结合计算与实验结果,阐明了腔增强技术对信号增强的共性原理及实验测量吸收系数的方法,进而介绍了几种具有代表性的腔增强吸收光谱技术,包括:相干光 CEAS 技术、非相干光 CEAS 技术及光梳相干宽带 CEAS 技术等。以此为基础对腔增强吸收光谱技术在大气污染检测、生物医疗传感、化学反应动力学诊断等方面的应用进行综述。最后对腔增强吸收光谱技术的未来发展进行了展望。

关键词:光学谐振腔增强;腔增强吸收光谱技术;痕量气体检测;光谱测量;大气组分传感;生物医学传感;化学反应动力学组分诊断

中图分类号:TN2;K31

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20235203.0352102

0 引言

随着经济发展,人们对环境保护的关注不断提升,其中,大气污染的监控和治理是公众关心的重要问题^[1]。在大气环境问题中,不论是环境科学研究^[2]还是气象与减灾研究^[3],都对大气成分的测量提出了更高的要求,包括对更多种类污染物的测量,以及更低浓度污染物的检测标准^[4]。此外,超低浓度气体的定量浓度测量还对医学、工业以及基础研究的各个领域有重要意义^[5-8]。因此,实现对微量气体的浓度测量一直是非常重要的研究方向。与此同时,许多场景还同时要求检测方法具有实时性与高灵敏度。由于分子光谱检测所具有的组分特异性与定量准确性,光谱技术已逐步成为了最有研究和应用前景的气体测量技术之一。而其中,利用光学谐振腔实现检测极限大幅度降低的腔增强吸收光谱技术(Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, CEAS)已在基础研究前沿和多个应用技术领域发展成为了一项重要的检测技术。广义地说,CEAS代表了各种利用高精度光学谐振腔实现物质光谱吸收增强从而提高测量灵敏度的技术。本文将着眼于CEAS的狭义指代,即限定于通过测量透过光腔的光强来获得物质信息,从而区别于其他利用测量时间特性获取信息的技术。

利用关联物质本征状态的谐振现象实现特定频率信号的滤波、放大和选频,是机械、电子、通讯、声学、光电子学等多个物理和工程领域中常用的技术手段原理,他们常常被用于微小信号的测量。从这个意义上说,对特征频率光具有周期性透过特性的光腔就是一种光学谐振装置。1988年,人们对腔衰荡光谱技术(Cavity Ring Down Spectroscopy, CRDS)进行了研究^[9]。研究提出将两面高反射率凹面镜相对放置形成光学谐振腔,脉冲激光入射后在谐振腔内来回反射,通过测量透射光强的衰减规律得到镜面反射率。光学谐振腔的构造,极大地延长了测量光路的光程,因此大幅度提高了激光的腔内驻留时间和与物质的相互作用时间,丰富了测量信息。然而CRDS技术的限制来源于激光与光腔高度模式匹配要求带来的工程设计挑战,同时,光强随时间变化曲线的精确测量也要求探测系统具备相当高的时间分辨率^[10-11],二者均会带来较高的实验与应用成本。为解决这一问题,在CRDS的基础上提出了CEAS方法:仍然基于利用光学谐振腔

基金项目:国家自然科学基金(Nos.51976105, 91841302),“两机”基础研究重大专项(No. J2019-III-0018-0062)

第一作者:超星,chaox6@tsinghua.edu.cn

收稿日期:2022-10-31;录用日期:2022-12-15

<http://www.photon.ac.cn>

增大光程的原理,但改变了测量的物理量^[12],即由时间分辨光强的测量改变为检测光强与频率的关系,使这项技术在保持高灵敏度和实时性的同时变得更为灵活和鲁棒。

1 CEAS 技术原理

随着激光和光学工程技术的进步,利用光学谐振腔的腔增强吸收光谱技术发展至今已经成功实现了多种技术形式和不同的实际应用。本节将对腔增强吸收光谱技术依托的基本原理和特点进行归纳讨论。腔增强吸收光谱(CEAS)技术一般具备以下特点:1)光路中具有能够使光线来回多次反射的光学谐振腔;2)光在腔内的反射使光子驻留时间和光与物质相互作用时间显著增加,进而使激光吸收信号显著增强。

腔增强技术的原理已在多篇论文中进行详细讨论^[9, 13-20],在此进行简要推导。如图1所示,以一束激光为例,考虑这束光强为 I_0 ,复振幅为 A 的激光沿轴线(共轴)入射到由两面反射镜 M_1, M_2 构成的光学谐振腔中。其中两反射镜均为平凹镜,凹面为相对表面,振幅透射率(透射系数)为 t ,振幅反射率(反射系数)为 r ,两镜面间距为 d 。根据 Beer-Lambert 定律,随着光线经过吸收物质的长度增加,光强随之减弱,光强随吸收长度的关系为

$$I(d) = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (1)$$

式中, I_0 为吸收前光强, α 为吸收系数,与入射光频率有关。

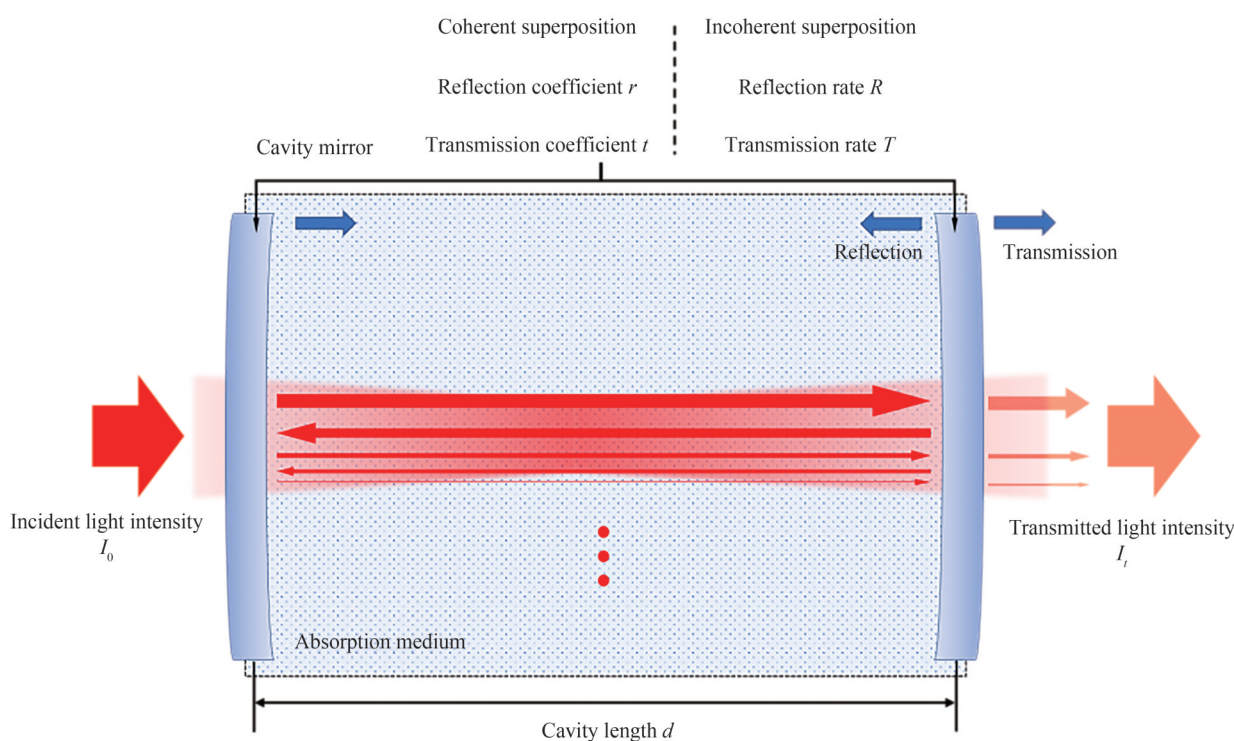


图1 CEAS 系统示意图

Fig.1 Diagram of the CEAS system

如图1所示,激光入射谐振腔后经过吸收长度 d 后在腔内的复振幅 E_1 满足

$$E_1 = E_0 t \exp\left(-\frac{\alpha d}{2}\right) \exp(inkd) \quad (2)$$

式中, $\exp\left(-\frac{\alpha d}{2}\right)$ 项为来自于 Beer-Lambert 定律的吸收项, $\exp(inkd)$ 项表达相位, n 为折射率, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ 为激光波数。

将光线经过反射镜 M_1 后的振幅记为 E_2 ,将光线分别经过两反射镜 M_1, M_2 各反射一次后在腔内的复振幅为 E_3 。不难发现,只有下标为奇数的振幅可以出射, E_3 为第2次出射, E_3 满足

$$E_3 = E_0 t r^2 \exp\left(-\frac{3ad}{2}\right) \exp(3inkd) \quad (3)$$

依此类推,考虑第 N 次出射的光线,在腔内的复振幅 E_{2N+1} 满足

$$E_{2N+1} = E_0 t r^{2N} \exp\left(-\frac{(2N+1)ad}{2}\right) \exp((2N+1)inkd) \quad (4)$$

此时讨论入射光线为单色性好,相干性强的激光,因此从第 1 到第 N 次 ($N \rightarrow \infty$) 出射光线的相干叠加,将叠加后的复振幅记为 E_t , 满足

$$\begin{aligned} E_t &= \sum_{j=0}^{\infty} t E_{2j+1} = E_0 t^2 \exp\left(-\frac{ad}{2}\right) \exp(inkd) \sum_{j=0}^{\infty} r^{2j} \exp(-jad) \exp(2ijnkd) \\ &= \frac{E_0 t^2 \exp\left(-\frac{ad}{2}\right) \exp(inkd)}{1 - r^2 \exp(-ad) \exp(2inkd)} \end{aligned} \quad (5)$$

在此基础上,已知光强透射率与振幅透射率的关系 $T = t^2$, 光强反射率与振幅反射率的关系 $R = r^2$, 且 $T + R = 1$, 由光强与振幅的关系可知光强 I_t 为

$$\begin{aligned} I_t &= E_t E_t^* = \frac{E_0^2 t^4 \exp(-ad)}{(1 - r^2 \exp(-ad) \exp(2inkd))(1 - r^2 \exp(-ad) \exp(-2inkd))} \\ &= \frac{E_0^2 t^4 \exp(-ad)}{1 + r^4 \exp(-2ad) - 2r^2 \exp(-ad) \cos(2nk d)} \\ &= I_0 \frac{(1 - R)^2 \exp(-ad)}{1 + R^2 \exp(-2ad) - 2R \exp(-ad) \cos(2nk d)} \end{aligned} \quad (6)$$

通常选择高反射率腔镜,即 R 非常接近 1。因此式(6)中分子为小量,如需透射光强 I_t 是可观的,则同样要求分母为小量,即要求 $\cos(2nk d) = 1$, 即 $\frac{2nvd}{c} = N$, 其中 N 为整数。不难看出,只有选择入射激光频率 ν 满足上述条件时才能获得较大的透射光强。考虑到可调谐激光吸收光谱实验中通常采用窄线宽可调谐的激光器,因此进一步考察其透射模式。两相邻可透射激光频率差 $\Delta\nu = \frac{c}{2nd}$, 说明当腔长越长时,能够透过谐振腔的激光频率间隔越小,因此使用连续可调谐激光尽量增大腔长可有效提高总透射率。此外,采用改变腔长 d 的方式也可调整透射光频率,例如,可对一面反射镜增加压电位置控制以定量精确调节腔长^[13]。

当采用 CEAS 技术进行测量时,许多情况下目的为测量吸收系数 α , 且 α 通常为小量,有 $ad \ll T$, 在 $\cos(2nk d) = 1$ 的条件下,对式(6)进行近似得到

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 \exp(-ad)}{(1 - R \exp(-ad))^2} \approx \frac{(1 - R)^2 (1 - ad)}{(1 - R + Rad)^2} = \frac{1 - ad}{\left(1 + \frac{Rad}{1 - R}\right)^2} \approx 1 - \frac{1 + R}{1 - R} \alpha d = 1 - \alpha L_{\text{eff}}^{\text{res}} \quad (7)$$

因此可以得出等效腔长 $L_{\text{eff}}^{\text{res}}$ 与吸收系数 α 的近似值

$$L_{\text{eff}}^{\text{res}} = \frac{1 + R}{1 - R} d \approx \frac{2}{1 - R} d \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{2R^2} \left(2R + \frac{I_0}{I_t} (1 - R)^2 - \sqrt{4 \frac{I_0}{I_t} R (1 - R)^2 + \frac{I_0^2}{I_t^2} (1 - R)^4} \right) \right) \approx \frac{1}{d} \left(\sqrt{\frac{I_0}{I_t}} - 1 \right) (1 - R) \quad (9)$$

由于镜面反射率 R 通常非常接近 1, 因此等效腔长 $L_{\text{eff}}^{\text{res}}$ 相比于腔长 d 要大数个数量级, 例如当 R 取值为 0.999 9 时, 等效腔长 $L_{\text{eff}}^{\text{res}} = 2 \times 10^4 d$ 。

而当实验中采用非单一波长输出的可调谐激光或其他非相干光源, 或存在有破坏谐振条件的情况时(如通过在腔镜上安装压电振动装置周期性改变腔长等), 还应考虑非相干光叠加的计算。此时谐振腔不再具有频率选择的作用。当破坏谐振条件后, 进行光强计算须使用强度叠加而非振幅叠加

$$\begin{aligned}
I_t &= \sum_j^{\infty} T I_j = I_0 T^2 \exp(-ad) (1 + R^2 \exp(-2ad) + \dots + R^{2N} \exp(-2Nad) + \dots) \\
&= I_0 \frac{(1-R)^2 \exp(-ad)}{1-R^2 \exp(-2ad)} \approx I_0 \frac{(1-R)^2}{1-R^2} \left(1 - \frac{1+R^2}{1-R^2} ad\right) = I_0 \frac{1-R}{1+R} \left(1 - \frac{1+R^2}{1-R^2} ad\right)
\end{aligned} \tag{10}$$

由于 $R \rightarrow 1$, 仿照相干光源计算等效腔长与吸收系数的方法, 可以得出非相干光源中的等效腔长 $L_{\text{eff}}^{\text{BB}}$ 与吸收系数 α

$$L_{\text{eff}}^{\text{BB}} \approx \frac{d}{1-R} \tag{11}$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{2R^2} \left(\sqrt{4R^2 + \frac{I_0^2}{I_t^2} (1-R^2)^2} - \frac{I_0}{I_t} (1-R^2) \right) \right) \approx \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I_t} - 1 \right) (1-R) \tag{12}$$

对比完全相干光源下与完全非相干光源下的等效腔长容易发现两者并不完全等同, 而是有约两倍的系数差, 吸收系数的对比也有类似差异。实际实验中, 由于大部分光源是部分相干光, 根据光源的相干性不同, 测得的等效腔长通常处于 $L_{\text{eff}}^{\text{BB}}$ 与 $L_{\text{eff}}^{\text{es}}$ 之间, 此时等效腔长大于非相干光腔长, 而小于完全相干光腔长。

2 CEAS 技术特点及发展

依据上一章节中对 CEAS 技术原理的分析, 可以看出 CEAS 技术具有如下几个特点: 利用谐振腔内的多程往复反射在有限物理空间内实现更长光程; 在出射时对光振幅进行(部分)相干叠加; 对出射光进行频率选择。在此基础上, 不同的技术路线分别沿这三个方向特点进一步优化, 以达到多样化的测量要求。本节将对此进行简要介绍。

2.1 多程反射和耦合噪声抑制

由原理分析可知, CEAS 技术的一个重要优势是在较小的区域中对光进行多次反射以达到增大光程的效果。但共轴光路布置下, 激光与光腔的模式匹配偏差, 可能产生显著的耦合噪声。此外, 对于样品测量而言, 反射光路中若存在缺陷, 此缺陷同样将被大幅放大。且若腔中样品参数存在非均匀分布梯度时, 共轴光路也无法覆盖腔内不同轴向空间得到均值。为此, 研究者将多程反射池的思想与腔增强技术相结合, 提出和实现了离轴腔增强技术(Off-axis CEAS)。

2.1.1 离轴腔增强技术原理

在 1964 年, HERRIOTT D 等提出^[21], 当激光离轴入射谐振腔时, 若经过多次反射后, 光线仍能形成一个周期性轨迹, 即满足再入射(re-entrant)条件

$$2m\theta = 2n_{\text{re}}\pi \tag{13}$$

式中, θ 为腔的参数组合

$$\cos(2\theta) = 1 - \frac{L}{r} \tag{14}$$

L 为腔长, r 为腔镜曲率半径, m 为激光在一个循环周期中的反射次数, n_{re} 为整数。式(14)的物理意义为光线反射 m 次后, 其落点位置恰好绕着腔镜圆心转了 n_{re} 圈, 因此在第 $(m+1)$ 次反射后可以对该点进行振幅叠加。相比于共轴入射, 离轴入射的自由光谱范围(Free Spectral Range, FSR)变为原来的 $1/m$ 倍^[22]。

离轴入射通常将导致谐振腔内密集的光谱模式结构。相比共轴入射时, 激光光斑为单点; 离轴入射的激光光斑一般为一个由激光光斑轨迹构成的椭圆环型。这是利用谐振腔的不稳定性, 避免错过吸收光谱的可能^[23]。另外由于 FSR 的减小, 腔模密度增加, 从而降低耦合噪声, 如图 2 所示。离轴腔增强典型的线宽为 MHz 量级, 相比于共轴 CEAS, 大大降低了对模式匹配和光腔稳定性实现的技术挑战^[24]。

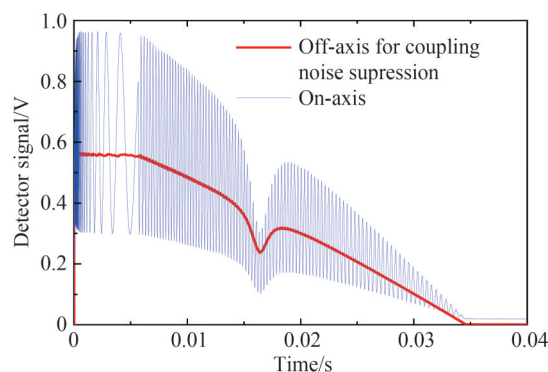


图2 离轴测量对耦合噪声的抑制
Fig.2 Suppression of coupling noise by off-axis measurement

2.1.2 多镜结构离轴腔

为了进一步提高透射光信号的信噪比,需要尽量提高出射的总光强。而腔增强技术的另一挑战,来源于激光首次入射光腔时由高反射率腔镜带来的光强损失。2014年,CENTENO R等在腔外增加一面高反射率镜,并在光线离轴入射处将镜面开孔(如图3)^[25]。通过在腔外增加一个反射镜,可以将大部分反射到腔外的光线再反射回腔内,使信号获得更大增益。考虑到增加腔镜会带来标准具效应等额外噪声的影响,定义存在与不存在外腔镜时发射功率比为增强系数,有

$$P_{\text{enhanced}} = \frac{I^{j=N}}{I^{j=0}} = \frac{\sum_{j=0}^N R^{2j} m_j}{m_0} \quad (15)$$

式中,上标数 j 为外腔镜向腔内注入的次数,而 m 为腔内反射次数。实验中最高可以达到10倍左右的增强,对于信号增强具有显著作用。

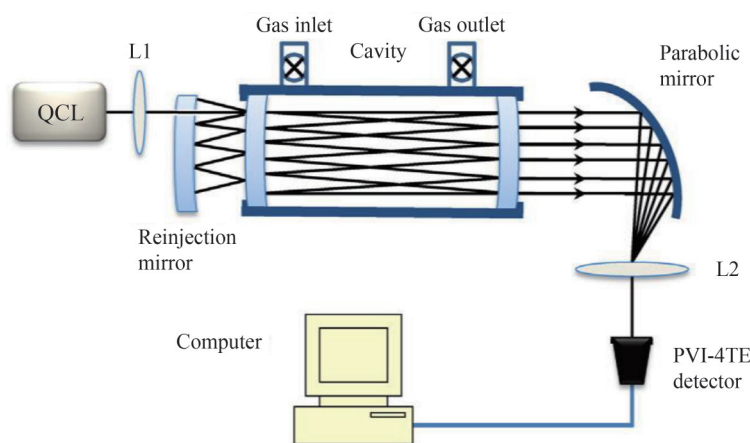


图3 三镜结构离轴CEAS原理图^[25]
Fig.3 Three-mirror structure off-axis CEAS schematic^[25]

类似原理的测量方法还包括光学反馈腔增强技术(Optical Feedback-Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, OF-CEAS)。该技术在离轴腔增强技术的基础上增加了一个V型增强腔,如图4所示^[26]。它将光路中的激光通过反射进行反馈,并将这种光反馈充当激光器的注入种子,以增加耦合效率和传输功率,以此降低耦合噪声。然而同样由于需要对激光器进行光学反馈,OF-CEAS技术在使用中需要较高的稳定性,以及锁定的腔模式,这对实验条件提出了更高的要求。

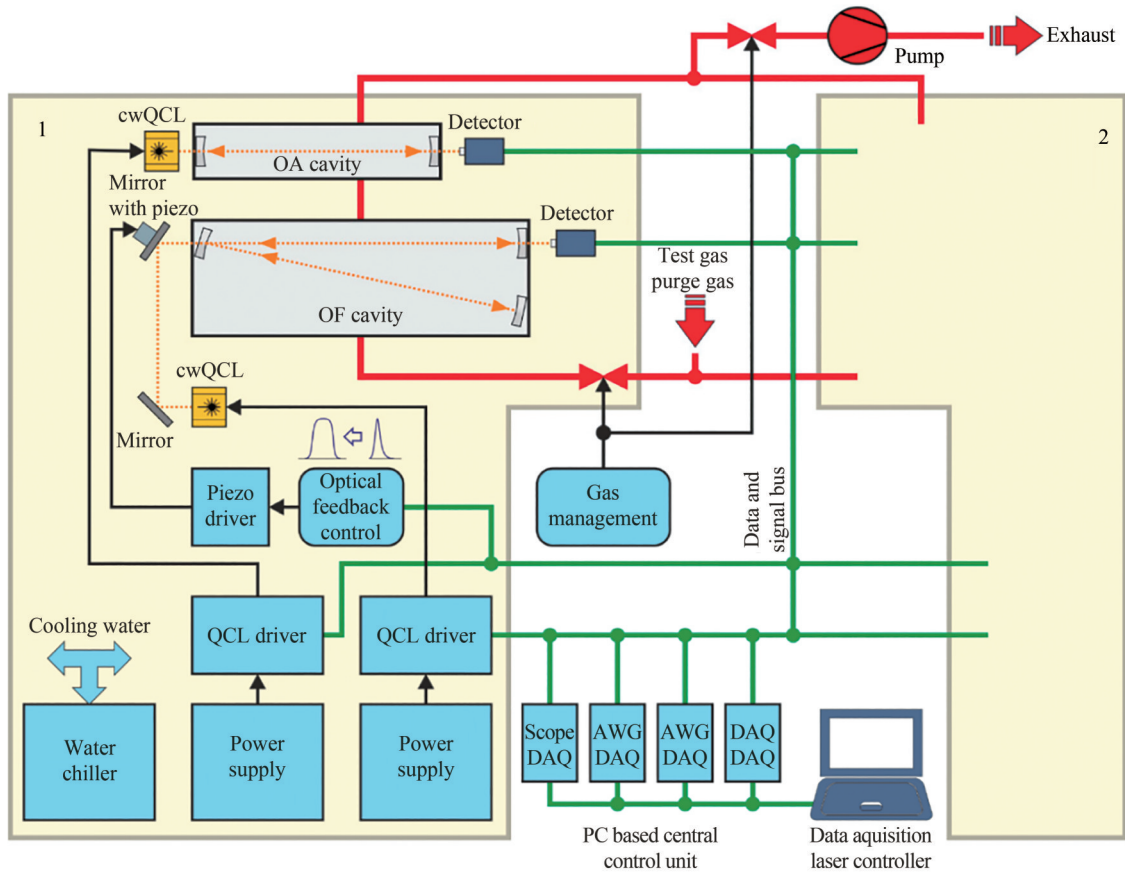


图4 光学反馈腔增强技术(OF-CEAS)光路图^[26]

Fig. 4 Optical feedback cavity enhancement (OF-CEAS) optical path diagram^[26]

2.2 非相干叠加技术

当CEAS采用近似单色的光源时,在出射腔镜处会发生光场的振幅相干叠加。然而由此对单色性的要求,测量将被限定在一定的波长范围内。当需要进行宽带测量时,则需要在此基础上增加光源频谱的宽度。因此发展出非相干宽带腔增强吸收光谱技术(IBBCEAS)^[27-28]。

2.2.1 光源选择

IBBCEAS技术对于光源的要求主要出于以下几点:1)频谱是宽带的,但是对于超出镀膜范围的光需要进行滤波处理;2)稳定性好,稳定性包括空间的稳定性以及频率稳定性;3)高亮度。因此通常采用的宽带光源包括宽带激光^[29]、弧光灯(Arc Lamps)^[30-32]、发光二极管(LED)^[33-37]等。表1展示了不同类型的光源的波长范围以及特点。

表1 不同光源比较

Table 1 Comparison of different light sources

Type of light source	Wavelength	Advantages	Disadvantages
Arc lamps	Vacuum ultraviolet~near infrared	The output is stable in bands far from atomic lines	Low power Intensity fluctuation, drift Light source diffusion
Halogen lamps	Near ultraviolet (>350 nm)~near infrared	High efficiency, compact, cheap, long service life	Stable wavelength output requires precise temperature and current control
Super-continuum sources	400~2 500 nm	High power density	Severe optical feedback Power, frequency fluctuation

2.2.2 测量原理

区别于传统 CEAS 方法的相干叠加,非相干叠加为光强叠加而非振幅叠加,计算透射光强的公式与破坏谐振条件一致。由于不存在相干叠加时的相干减弱效应,非相干叠加情况下的 IBBCEAS 技术总存在一个无法消去的底层背景光,因此光源和腔的选择需要更多考虑。

在 IBBCEAS 技术中通常将单程透射损耗 L_s 分为两个主要部分:待测气体的吸收损耗 L_a 与由散射(包括瑞利散射与米散射)导致的背景损耗 L_b 。即 $L_s \approx L_a + L_b$ 。当测量环境中气溶胶与水蒸气等大颗粒浓度较低时,米散射较弱,通常 L_b 仅来源于瑞利散射,因此若使用 IBBCEAS 技术测量分子浓度时,通常先计算样品吸收系数^[38],将吸收系数表达为

$$\alpha_{\text{abs}}(\lambda) = \sum_i \sigma_i(\lambda) N_i = \left(\frac{1 - R(\lambda)}{d} + \alpha_{\text{Ray}}(\lambda) \right) \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} - 1 \right) \quad (16)$$

式中, $\alpha_{\text{abs}}(\lambda)$ 为包含待测气体在内的所有气体总吸收系数; $\sigma_i(\lambda)$ 与 N_i 为各种气体 i 的吸收截面与分子数浓度; $R(\lambda)$ 为腔镜反射率,由于光谱是宽带的,不再能够将反射率作为常数进行考虑; d 为腔长; $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)$ 为瑞利散射消光系数; $I_0(\lambda)$ 与 $I(\lambda)$ 分别为腔内不含待测气体与含有待测气体时的出射光强。使用最小二乘法拟合 $\sigma_i(\lambda)$ 与 $\alpha_{\text{abs}}(\lambda)$ 的关系即可得到待测气体的浓度 N_i 。

除实验室条件下的样品测量,大气环境中的开放光程测量也是一种较为常见的测量需求^[39-40]。开放光路中由于大气中气溶胶与水蒸气浓度不可忽略,需要考虑米散射对光强的影响

$$I(\lambda) = \frac{kI_s(\lambda)}{\frac{1 - R(\lambda)}{d} + \alpha_{\text{Ray}}(\lambda) + \alpha_{\text{Mie}}(\lambda) + \sum_i \alpha_i(\lambda)} \quad (17)$$

式中, $I_s(\lambda)$ 为光源辐射光强; k 为光强耦合系数; 其余参数均与忽略米散射时相同。依照式(17)可以结合已知气体的背景谱与相应的瑞利消光得到相应的 $\alpha_{\text{Mie}}(\lambda)$, 并由此对待测气体吸收系数进行修正。

由光强公式不难看出, IBBCEAS 技术在进行气体吸收系数的计算时需要已知腔镜反射率 $R(\lambda)$, 即需要对镜面反射率进行标定。已有的研究中几种常用的标定方法包括: 相移腔衰荡技术^[33]可用于标定红外波段镜片反射率; 标准样气吸收光谱技术^[36-41]可用于标定近紫外和蓝光波段镜片反射率; 与腔衰荡时间测量法结合^[32]标定镜片反射率; 分子瑞利散射消光差异技术^[42-43]等。

2.2.3 测量方案

由于采取的光源是一个宽带光源,需要采用光谱仪获取不同波长的吸收信息,常用的光谱仪包括色散光谱仪、干涉光谱仪。光谱仪中常见的一种是光栅光谱仪,利用光栅将不同波长的光线散射到不同位置,通过对不同位置光强等信息的测量进行波长的标定^[44]。色散光谱仪在 CEAS 测量超连续光源与光梳光源等都有广泛应用^[45-47]。而干涉光谱仪则是利用相同光程差时不同波长的光束干涉会产生不同的干涉条纹这一现象,通过对干涉条纹的测量标定波长^[48]。相比之下,干涉光谱仪有更高的光通量,且由于干涉仪使用调制音频信号,因此信号基本不受到杂散光影响^[49-50]。

2.3 频率选择特性和光频梳腔增强光谱技术

谐振腔的频率选择特性在振荡放大器、激光器等应用中发挥了重要的作用。然而对于以光程放大为主要目的的 CEAS 技术应用,为了减少由于激光与谐振腔不完美模式匹配产生的耦合噪声,目前相关的研究主要集中在离轴 CEAS 技术。此时通过离轴实现 FSR 的大幅减小从而增加激光的总透射率。但特定地,当利用 CEAS 技术与光学频率梳技术(Optical Frequency Comb, OFC)相结合实现高相干宽光谱范围的测量时,光腔的选频作用也成为了该技术的优势之一。具体表现为,光频梳在频域上由许多等间隔的梳齿组成,与谐振腔的共振模式相似,使得谐振腔与宽光谱范围的光梳的多波长耦合成为可能;另一方面,谐振腔可以充当光学频率梳在频域上的滤波器,降低实现光谱分辨的系统的要求。将 OFC 与 CEAS 技术相结合的方法被称为 CE-OFCS^[45],在这里我们主要介绍 CE-OFCS 的基本原理,包括光学频率梳的基本概念、光学频率梳与谐振腔的耦合方案以及光谱测量方法。

2.3.1 光学频率梳

光学频率梳的出现为腔增强技术的发展和應用带来了重要的新契机。20 世纪末,光学频率梳最早由锁

模激光器产生,解决了宽带光源中带宽和光谱分辨率矛盾的问题^[51]。从数学上来看,OFC的频谱与Dirac梳状函数很相似,通常由 $10^4 \sim 10^5$ 个在频域上等间隔分布的线宽很窄的梳齿组成。光学频率梳的频率由 $\nu_n = f_{\text{ceo}} + n f_{\text{rep}}$ 给出,其中 f_{ceo} 是由于载波和包络的相位差引起的偏频, f_{rep} 是光梳纵模的频率间隔,即重频; n 为一个正整数,表示第 n 个梳齿。一旦偏频和重频达到稳定,OFC的所有梳齿的频率就可以达到稳定。

2.3.2 OFC与谐振腔的耦合

如前文所述,OFC与谐振腔相似的频谱结构使得光梳与谐振腔的耦合成为了可能,而为了让耦合的效率最大,需要使得OFC的重频与谐振腔的FSR一致。然而由于谐振腔的腔内色散,谐振腔的FSR是频率相关的,谐振腔与OFC的耦合带宽也有限。为了尽可能提高耦合效率,需要采取一定策略进行优化。

一般来说,光腔与OFC完美模式匹配时,谐振腔的FSR与重频有关系

$$p f_{\text{rep}} = q \text{FSR} \quad (18)$$

式中, p 和 q 均为正整数,并且偏频调整与谐振腔的偏频相匹配的频率。图5展示了对于给定不同的 p 和 q 值,谐振腔与OFC完美模式匹配时(不考虑谐振腔色散)的输出,相比较与谐振腔的输出的模式宽度,OFC梳齿的线宽可以忽略不计。

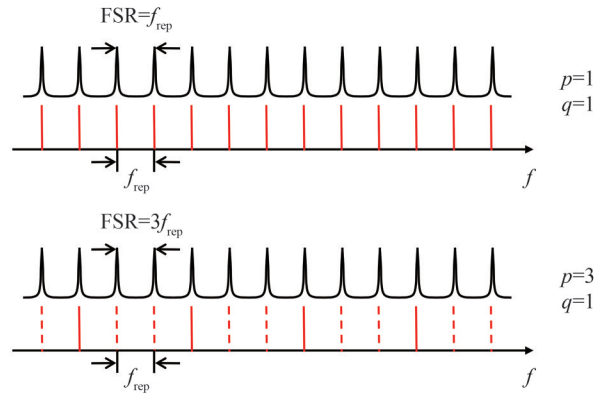


图5 光梳与谐振腔耦合原理

Fig. 5 Schematic of OFC-resonator coupling

在考虑腔内色散的情况时候,谐振腔的FSR的公式为

$$\text{FSR} = \frac{c}{2L + c \frac{\partial \phi}{\partial \omega} |_{\omega_0}} \quad (19)$$

式中, c 为光速, L 为谐振腔的长度, $\frac{\partial \phi}{\partial \omega}$ 表示腔内色散,改色散一般是由于腔镜的镀膜引起的。因此OFC与谐振腔只有在有限的频域范围内才能取得较高的耦合效率。图6展示了当色散项 $\frac{\partial \phi}{\partial \omega} |_{\omega_0} < 0$ 时OFC与谐振腔完美匹配时的模式输出。

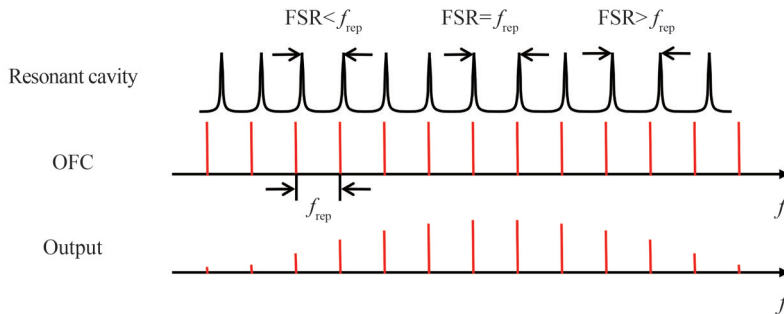


图6 腔内色散对谐振腔与OFC耦合的影响

Fig. 6 Effect of intracavity dispersion on coupling of resonator and OFC

实现谐振腔与OFC耦合的方案通常分为两种^[52]:一种是紧锁定(tight-locking)方案,通过反馈信号主动地将谐振腔与OFC锁定在一起;另一种是扫描锁定(swept-locking)方案,通过调制腔长或者OFC的参数,使得谐振腔与OFC周期性地耦合。

2.3.3 OFC 光谱检测方案

为了充分发挥OFC宽带高分辨率的优势,需要使用不同的光谱方法将宽带的信息提取出来,目前较为成功的方案总体上包括两种,分别是基于傅里叶变换光谱(Fourier Transform Spectrometer, FTS)和二维正交色散光谱的实验系统。

FTS系统一般是基于迈克尔逊干涉仪的机械式系统或者采用两个光梳做相干测量的双光梳系统。起初,FTS系统一般使用非相干光作为光源分析不同分子的光谱,其特有的优势是具备宽带宽以及高分辨率的测量优势^[53]。但是使用非相干光很难应用于长光程的测量,并且非相干光与谐振腔的耦合效率较低,传统的FTS系统并不会考虑与谐振腔结合。而使用CE-DFCS的FTS系统,提高了测量的光程并且对测量的分辨率也有很大提升,一旦能够实现梳齿的分辨,FTS系统的分辨率将不受最大光程差的限制,而是取决于梳齿的线宽。图7展示了使用FTS的CE-DFCS方案,其中锁定方案使用紧锁定方案中的PDH锁频方法。在FTS中,由于导轨的移动会产生多普勒的频移,等效于两个重频存在些许差异的光梳相干测量,这也是双光梳光谱(Dual-comb Spectrometer, DCS)方法的由来^[55]。在DCS中,实现宽带光谱的测量,需要对两台光梳之间进行严格的相位锁定或者采取复杂的信号处理算法,因此相干时间成为了将CEAS应用到DCS最大的挑战。随着双光梳技术的发展,目前DCS的相干时间已经可以满足测量的需求,DCS的CEAS方法取得了初步应用^[56-58],其中连续激光器经过相位调制器产生的双光梳的相干时间可以超过2 h^[56](图8)。

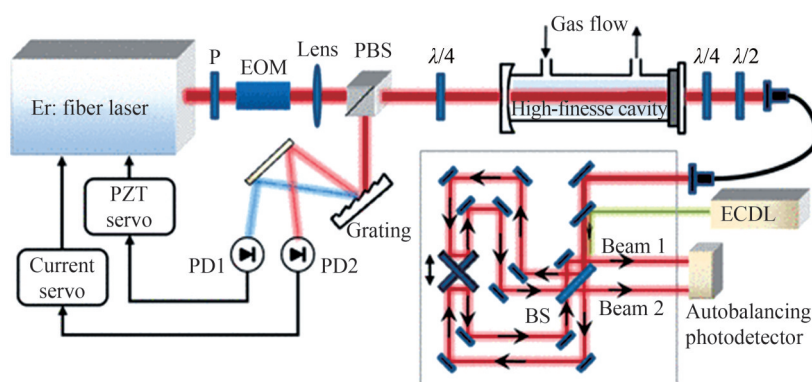


图7 CE-DFCS吸收光谱实验原理图^[54]

Fig. 7 Experimental schematic of CE-DFCS absorption spectroscopy^[54]

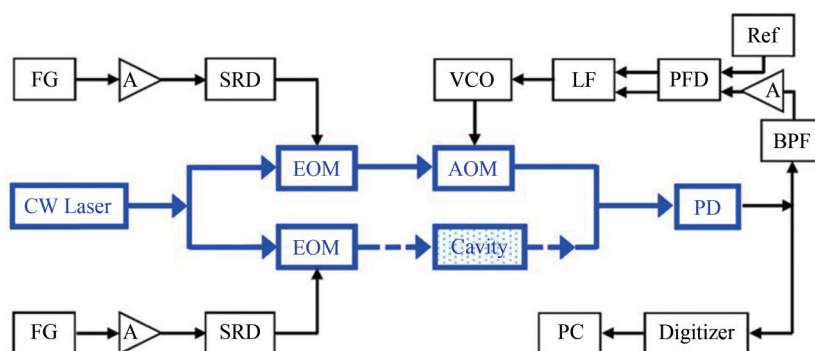


图8 DCS中CEAS的应用,使用同一台连续激光器经过相位调制器后产生双光梳,相干时间 $>2\text{ h}$ ^[56]

Fig. 8 The application of CEAS in DCS, using the same continuous-wave laser with phase modulator to produce a double optical comb, coherence time $>2\text{ h}$ ^[56]

二维正交色散光谱系统使用两个分辨能力不一样的色散元件在垂直方向将不同频率的光分开从而实现高分辨率测量的目标。其中常用的一种高色散能力的光学元件是虚拟成像相位阵列(Virtually Imaged

Phase Arrays, VIPA)^[59],它是一个倾斜的 Fabry-Perot 标准具,在激光的入射面镀有高反膜(通常反射率 $>99.9\%$,并且留有激光入射的窗口),背面的反射率相对较低($96\% \sim 98\%$);除此之外,特殊设计的浸没式光栅也可以用于高分辨率的分光)^[60]。二维正交色散光谱系统的分辨率可以设计到 1 GHz 以下,再结合谐振腔的滤波功能,从而实现梳齿分辨的光谱测量,如图 9 所示^[61]。

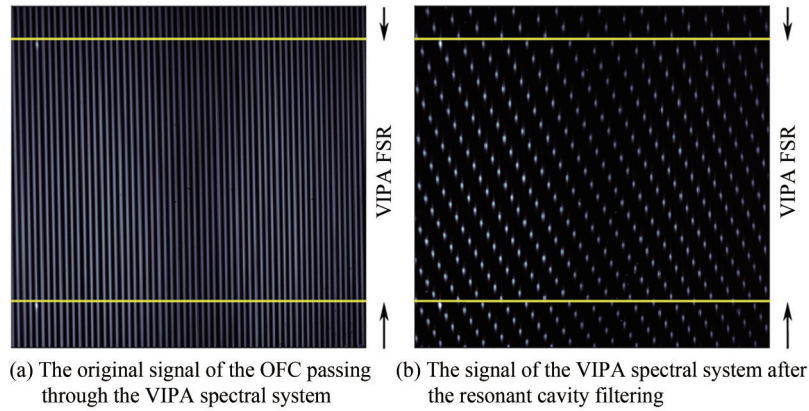


图 9 不同条件 VIPA 光谱系统信号^[61]

Fig. 9 VIPA spectral system signals under different conditions^[61]

CEAS 技术着眼于测量浓度,与传统的 CEAS 相比,CE-DFCS 主要发挥了光频梳宽带输出以及高分辨率的优势,可以直接应用光梳腔增强方法测量与验证气体谱带^[62],这是 CE-DFCS 方法的重要创新。

3 CEAS 技术应用

上一节介绍了基于不同的技术特点的 CEAS 技术的多元化发展方向。本节将对腔增强技术在大气污染检测、生物医学传感及反应动力学诊断三个方面的应用进行回顾。此外,若按照测量结果进行分类,则能够分为痕量气体浓度测量与光谱检测。痕量气体检测主要依赖于 CEAS 技术带来的较低测量极限特点,而光谱检测则着重于 CEAS 技术中高分辨率与宽频带的特点。在这一节中将按照几个主要应用领域进行综述。

3.1 大气污染测量

大气污染随着世界工业的发展而加剧,而随着探测研究的深入,CEAS 技术相比传统方法,以其测量速度快、测量精度高、实验装置紧凑便携的特点成为大气污染物测量中重要的测量手段。从 2003 年开始发展^[63]的 IBBCEAS 技术在腔增强吸收光谱技术中由于使用宽带光源,可以对多种组分的痕量气体进行同时测量,兼具高灵敏度的优点,成为了大气污染测量中的常用技术。考虑不同污染物的测量目标和标准,常见的待测成分包括:氮氧化物、甲烷、臭氧、一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫以及一些挥发性有机物等^[64-68]。中国科学院和中国科学技术大学的研究者也曾报道过利用机载 IBBCEAS 系统对对流层大气 NO_2 浓度廓线的测量^[69]。表 2 展示了部分污染气体在上述测量研究中使用的主要系统参数和达到的检测极限。

氮氧化物中以 NO_2 为例, NO_2 在大气中的浓度跨度大约在 10^{-11} 至 10^{-7} 量级,且 NO_2 的吸收波段跨度大,分布较为均匀,因此通常可以为测量后续几种其他氮氧化物提供辅助帮助。现有的实验研究中,剑桥大学在实验室中进行了测量^[32-34,71],其中使用波长在 410 nm 至 482 nm 的 LED 光源在腔长为 0.94 m 的谐振腔中,经过 1 748 s 的时间积分后可以得到每立方厘米 12×10^7 个 NO_2 分子的检测结果^[79];爱尔兰科克大学使用开放腔进行测量^[36,80-81],其中使用波长在 630 nm 至 645 nm 的氙灯作为光源在腔长为 20 m 的开放腔中进行 5 s 的积分后可以得到每立方厘米 5×10^{10} 个 NO_2 分子的结果^[80]。

甲烷在 470 nm 至 540 nm 波段的吸收截面在 2019 年由 JORDAN N 等测得^[82]。此后由 AMIOT C 等使用超连续光源在 CEAS 系统中测得了 10^{-6} 量级的甲烷分子^[83]。

对于臭氧、二氧化碳及二氧化硫等气体,目前的研究主要集中在吸收截面与光谱测量方面。如 2011 年,使用 LED 光源,对 350 nm 至 470 nm 波段的臭氧进行了分子截面的测量^[84]。2019 年,使用 LED 光源,对

表2 大气污染检测目标气体在之前研究中的检测极限
Table 2 Detection limits of air pollution detection target gases in previous studies

Target gas	Detection band/nm	Cavity length/m	Detection limit/ ($\times 10^7$ molecular \cdot cm $^{-3}$)	References
NO ₂	315~355	1	886	[70]
	410~482	0.94	12	[71]
	620~690	4.5	3.4×10^4	[73]
	5 238~5 247	0.1	2.5×10^9	[74]
NO ₃	652~672	1.9	6.2	[72]
	630~680	1.1	0.62	[34]
	640~680	0.5	5.9	[75]
HONO	355~385	0.48	540	[40]
	360~375	1	500	[76]
CH ₄	3 000~3 450	1	6.2×10^5	[77]
	2 330	0.28	1.1×10^{13}	[78]

470 nm 至 540 nm 波段的二氧化碳分子截面进行了测量^[82]。2011年,使用短弧氙灯光源,对 335 nm 至 375 nm 波段的二氧化硫分子截面与吸收光谱进行了测量^[29]。另外,对于二氧化碳光谱的测量,RUTH J等^[85],KAMINSKI R S等^[86],PEVERALL C等^[78]分别采用不同光源(短弧氙灯、超连续光源、SLED光源等)在近红外波段对二氧化碳光谱进行了测量。

3.2 呼吸气体检测

在人体诊断过程中,由于观察手段受限,对于人体内部情况的推测是困难的。而通过人体呼吸气体中某些微量成分的测量,可以通过关联无创且实时探查人体的病变部位与程度^[87-94]。同时,采用呼吸气体测量相比血液与尿液的采集,还具有采集时间短、需要样品少、分析时间短的优点。然而,呼吸气体中标志身体健康状态的气体通常浓度极低,使用传统吸收光谱技术难以获得足够的灵敏度与分辨率^[96-97],因此使用CEAS技术实现信号增益是一种便捷有效的重要手段。

如表3所示,在生物呼出气体中,有如下气体在目前的研究中作为标志气体:乙醛、丙酮、氨气、二氧化碳、一氧化碳、乙烷、乙烯、一氧化氮、C-13同位素等^[93]。这些标志气体的检测波段主要集中在紫外波段,其检测极限可以达到 10^{-12} 量级。之所以选择紫外波段作为主要检测波段,是因为呼吸气体中水蒸气含量较高,而在红外波段水分子有较为密集的吸收谱线,会对测量产生较大干扰。

呼吸气体分析领域的研究开始于C-13同位素探查幽门螺旋杆菌和NO探查哮喘。2006年,美国CLEO(Conference on Lasers and Electro-optics)会议中多位专家提出激光光谱技术在生物医学领域有高灵敏度、

表3 主要生物标记物参数及检测极限
Table 3 Parameters and detection limits of main biomarkers

Target gas	Detection wavelength/ μ m	Detection limit	References
CH ₃ CHO	5.79	8×10^{-8}	[98]
OC(CH ₃) ₂	0.266	5×10^{-8}	[99]
NH ₃	10.0	3×10^{-9}	[100]
	10.3	5×10^{-9}	[101]
	1.5	42×10^{-8}	[102]
CO ₂	1.6	3×10^{-6}	[104]
	4.9	5×10^{-7}	[101]
CO	1.6	9×10^{-7}	[103]
	4.6	5×10^{-7}	[101]
C ₂ H ₆	3.4	1.2×10^{-10}	[105]
NO	5.2	1×10^{-9}	[106]

多选择性、低响应时间等优势。此后的发展中,研究发现氨气作为肾病的检测标记气体,在2011年的研究中能够成功验证终末期肾脏病的发生,且其充分性标准与临床采用的血尿素氮一致^[107]。类似地,丙酮作为糖尿病的检测标记气体,在2015年的研究中验证了丙酮作为糖尿病呼吸标记物的猜想,肯定了II型糖尿病人的平均呼吸丙酮浓度高于健康人^[97]。

近期的研究中,2021年BAYRAKLI I等将CEAS技术结合光声技术,制作了一个能够在医院使用的便携呼吸气体检测系统^[108]。系统中采用了近红外光纤耦合外腔二极管作为光源,以氨气作为痕量气体,在 $6\ 258.76\ \text{cm}^{-1}$ 波段能够达到1.5ppb的检测极限。2022年PANDA B等利用CEAS技术对 $7.8\ \mu\text{m}$ 波段附近的 CH_4 和 N_2O 分子浓度进行同时测量,分别可以达到30 ppb和6 ppb的检测极限^[109]。随着光频梳技术的发展和成熟,利用这种新型的高相干宽光谱光源与腔增强技术的结合,使测量的光谱带宽和精度都进一步提高。2021年,LIANG Q使用光频梳作为光源,同时测量了甲醇、甲烷、水蒸气、半重水(HDO)等四种呼吸气体,并获得了ppt量级的检测灵敏度^[110]。同样使用光学频率梳作为光源的还有2022年最新发表的一项工作,将CEAS技术用于检测COVID-19^[111]。由于使用宽带光源获取的高分辨宽光谱信息,同时采集多组分信息,该研究中使用了机器学习的数据处理方式,通过多组分光谱的共同训练给出被检测人是否为COVID-19阳性患者的判断,同时还能给出其肺部是否存在其他问题的报告。从CEAS技术在呼吸气体检测领域最新应用不难看出,利用宽带相干光源与CEAS技术结合从而同时测量多组分痕量气体的浓度,同时进一步实现系统的便携性、环境适应性,是这个领域关注的主要发展方向。

3.3 反应动力学诊断

近几十年在化学动力学研究领域,激波管是一种具有代表性的标准反应容器,能够快速建立均匀、可控的高温反应实验环境用于反应动力学过程的研究。而激光吸收光谱技术应用于激波管内反应物质成分和状态的快速、精确定量探查,在相关领域的实验研究中发挥了重要的作用。但激光吸收光谱技术在一些测量条件下也存在限制,包括:1)由于激波管内需要保持均匀可控的温度压力环境,通常其管径物理长度为 $0.05\ \text{m}\sim 0.15\ \text{m}$,且在工作过程中存在压力和气体密度的突变,可能导致显著的光束偏移;2)与传统的FTIR等化学组分分析方法相比,高温化学动力学过程的瞬态变化路径捕捉要求测量的时间分辨率达到微秒量级^[112-113],传统的稳态测量方法难以获取自由基等瞬态中间组分的变化信息;3)为了更好的辨析复杂的基元反应路径,使用更为稀释的反应物对低浓度痕量物质的高灵敏度检测提出了更高的要求^[114]。综合上述问题,低精细度腔增强吸收光谱技术的发展提供了一种简便有效的解决途径。一方面,利用多程反射直接增加光程长度的方法^[115-116]在机械稳定性与光路简单程度上都无法与腔增强技术相比,并且谐振腔结构通常还能够实现更长的有效光程,从而获得更低的检测极限^{[16][117]}。另一方面,采用宽带的光源也可实现对多组分、多参数的同步检测^[118]。通过调整腔增强光路参数,改变光腔的耦合模式,借此能够实现信噪比的优化。

腔增强技术在激波管内的首次应用报道于2014年^[24],实验目的是为了研究毫秒量级的反应动力学过程,测量选取的目标谱线是 $1\ 537\ \text{nm}$ 附近的单条乙炔吸收谱线。实验中采用反射率为98.8%的腔镜构建相对低精细度腔,获得增益为83。研究中看出相较于传统的单程或多程激光吸收光谱测量方法,CEAS存在由激光波长扫描与腔模的寄生耦合带来的不确定性增加。如2.1节所述,该噪声可以通过离轴测量显著抑制。在后续研究中,利用中红外量子级联激光器在 $4.6\ \mu\text{m}$ 附近对 $1\ 500\ \text{K}$ 温度条件下的一氧化碳吸收进行检测,灵敏度可以达到 $0.1\ \text{ppm}$ ^[119],这是中红外更强的分子吸收和利用线宽相对更宽的中红外激光实现耦合噪声抑制共同实现的结果。通过类似的原理与测量方法,CEAS技术还测量了如下反应动力学参数:丙酮解离反应($\text{CH}_3\text{COCH}_3 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$)的速率常数^[120]、乙醛热解离反应($\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3 + \text{HCO}$)的速率常数^[121]、 $777.2\ \text{nm}$ 和 $844.6\ \text{nm}$ 附近的氧原子跃迁^[122]以及甲烷在氩气中的解离($\text{CH}_4 + \text{Ar} = \text{CH}_3 + \text{H} + \text{Ar}$)速率常数^[123-124]等。

在最新的应用中,MHANNA M在研究中使用CEAS技术探究了丙苯在高温下的热解反应,并利用深度学习对数据进行处理^[125]。在 $1\ 158^\circ\text{C}$ 时,发现测量得到的热解速率和生成主物质浓度曲线与化学反应动力学机理模拟结果存在显著差异,说明了CEAS技术成功地为复杂反应动力学过程提供重要信息。类似的结论在MATSUGI A的研究中也有说明^[126]。MATSUGI A在研究苯基自由基的热分解反应中,也采用了具有时间分辨的宽带腔增强技术对高温高压瞬时脉冲的化学反应进行观测,并使用观测结果建立了苯基自

由基热分解的模型。这项工作同样代表性地体现了腔增强技术在瞬时和复杂化学反应观察中的优势。而 PELTOLA J 等研究了有关 $(\text{CH}_3)_2\text{COO}$ 的热单分子反应^[127], 表明热单分子反应是 $(\text{CH}_3)_2\text{COO}$ 在大气中的主要损失过程, 且使得 $(\text{CH}_3)_2\text{COO}$ 热单分子反应动力学结果与测量结果定量一致。研究过程中除了使用 IBBCEAS 的光路进行探测外, 还使用了另一条重叠的单程激光光路以控制反应中携带信息粒子的产生。不难看出, 化学动力学应用方面, CEAS 主要的方向除了更高的时间灵敏度与更低的检测极限外, 也有对更宽谱带更多组分同时测量提出的需求。

4 总结与展望

腔增强吸收光谱技术发展至今, 已实现了测量灵敏度高、响应时间快、应用便捷等多方面的优势, 可以说是光学谐振腔技术在激光器件领域之外的又一重要发展和应用方向, 也是激光光谱学研究领域具有代表性的实用技术之一。本文从技术原理、主要技术分支与应用领域等三方面对腔增强吸收光谱技术的研究进展进行了回顾与综述。由依靠光在两反射镜间来回反射形成稳定的光学谐振这一原理出发, 在进一步发展出离轴 CEAS、多腔镜 CEAS、IBBCEAS、光梳 CEAS 等各有不同侧重的 CEAS 技术方法分支。这些技术在大气污染测量、生物医学以及化学反应动力学等多领域的研究中均发挥了重要的作用, 并还将在更多涉及微量组分测量和精密光谱诊断的领域有所发展。

近年来 CEAS 技术的发展体现在两个主要方面。一方面, 谐振腔的构建由最初的高精细度、高频率选择性的共轴谐振腔, 逐步引入离轴、低精细度、随机噪声等“非理想”因素, 使 CEAS 技术能够与激光扫描、调制, 脉冲啁啾激光等多波段、多种形式的注入激光类型相结合, 通过耦合模式的优化, 在有效降低检测极限的同时提高测量的时间分辨率和测量光学系统的稳定性及鲁棒性, 从而适应于便携式测量、瞬态测量等多种目标场景。另一方面, 宽带光源的利用, 尤其是光学频率梳等高相干性宽带光源的发展和成熟, 也为 CEAS 技术带来了新的发展契机。以此对单波长激光 CEAS 技术方案的补充, 也使大气成分检测、呼吸气体检测、反应动力学组分检测等实际应用中实现多物质、多参数诊断的同时, 使高灵敏度检测成为了可能。在未来发展中, CEAS 技术的进一步优化依然受到各种应用需求的强烈牵引。从光源角度看, 由于大部分激光器仍然成本相对偏高, LED 光源或将因其频谱宽、成本低的优势进一步发展并与 CEAS 有更为深入和广泛的结合; 而光梳光源则因其更宽的频谱与更高的精密度成为精密计量的主要科技前沿方向。从光学系统角度看, CEAS 方法在能量传递与系统适应条件方面还将进一步改进, 光学设计和光学加工工艺的进步, 谐振腔与不同类型光源匹配的耦合模式优化设计和信号处理方案, 以及利用机器学习算法辅助的复杂系统设计和处理方法, 都将发挥重要的作用。而从应用领域看, 除当前的基础科学研究、大气传感与呼吸痕量气体检测外, 一些特定的应用, 例如航空航天、极端条件下的诊断、微纳材料制备等领域, 也对开放式测量系统和一些非常规组分的痕量状态检测提出了需求。原子、自由基、大分子、激发态、非稳态过程等测量的物质对象, 以及微小尺度/多尺度和大动态范围的测量, 都对光谱测量方法提出了更具挑战的需求, 也为 CEAS 技术的发展应用提供了广阔空间。

参考文献

- [1] WANG Min, HUANG Ying. Environmental pollution and economic growth in China [J]. China Economic Quarterly, 2015, 14(2): 557-558.
王敏, 黄滢. 中国的环境污染与经济增长[J]. 经济学(季刊), 2015, 14(2): 557-558.
- [2] CHAI Fahe, CHEN Yizhen, WEN Yi, et al. Study on the technology and demonstration of regional air pollutant control [J]. Research of Environmental Science, 2006, 19(4): 163-171.
柴发合, 陈义珍, 文毅, 等. 区域大气污染物总量控制技术与示范研究[J]. 环境科学研究, 2006, 19(4): 163-171.
- [3] RONG Zhiguo, ZHANG Yuxiang, ZHONG Shiquan, et al. Sensitivity test of satellite fire detection and selection of new fire detection channel by remote sensing [J]. Advances in Earth Science, 2007, 22(8): 866-871.
戎志国, 张玉香, 钟仕全, 等. 卫星火情探测灵敏度试验与火情遥感新探测通道选择[J]. 地球科学进展, 2007, 22(8): 866-871.
- [4] DONG Meili, ZHAO Weixiong, CHENG Yue, et al. Application of broadband cavity enhanced absorption spectroscopy to trace gas detection and aerosol extinction coefficient measurement [J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(6): 113-118.
董美丽, 赵卫雄, 程跃, 等. 宽带腔增强吸收光谱技术应用于痕量气体探测及气溶胶消光系数测量[J]. 物理学报, 2012, 61(6): 113-118.

- [5] JIANG Chenyu, SUN Meixiu, LI Yingxin, et al. Development and future of laser spectroscopy in respiratory gas analysis [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(2):191-199.
姜琛昱, 孙美秀, 李迎新, 等. 激光光谱技术在呼吸气体分析中的发展与未来[J]. 中国激光, 2018, 45(2): 191-199.
- [6] CHEN Xiao, SUI Qingmei, MIAO Fei, et al. High sensitivity cavity enhanced absorption acetylene gas detection system [J]. Optics and Precision Engineering, 2012, 20(1):9-16.
陈霄, 隋青美, 苗飞, 等. 高灵敏度腔增强吸收式乙炔气体检测系统[J]. 光学精密工程, 2012, 20(1):9-16.
- [7] PENG Qiulian, LI Manhua. Research progress of laser spectral gas analysis technology in medical diagnosis [J]. Applied Laser, 2008, 28(4):341-344.
彭秋莲, 李满华. 激光光谱气体分析技术在医学诊断中的研究进展[J]. 应用激光, 2008, 28(4):341-344.
- [8] HAN Luo, XIA Hua, DONG Fengzhong, et al. Research progress and application of cavity enhanced absorption spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 37-48.
韩聿, 夏滑, 董凤忠, 等. 腔增强吸收光谱技术研究进展及其应用[J]. 中国激光, 2018, 45(9):37-48.
- [9] O'KEEFE A. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption[J]. Chemical Physics Letters, 1998, 293(5-6): 331-336.
- [10] CHEN H, WINDERLICH J, GERBIG C, et al. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(2):375-386.
- [11] MI Yunping, WANG Xiaoping, ZHAN Shuyue. Optical cavity ring-down spectroscopy and its application [J]. Optical Instruments, 2007, 29(5): 85-89.
宓云骈, 王晓萍, 詹舒越. 光腔衰荡光谱技术及其应用综述[J]. 光学仪器, 2007, 29(5):85-89.
- [12] LANGRIDGE J M, LAURILA T, WATT R S, et al. Cavity enhanced absorption spectroscopy of multiple trace gas species using a supercontinuum radiation source[J]. Optics Express, 2008, 16(14):10178-10188.
- [13] O'KEEFE A, SCHERER J J, PAUL J B. Cw integrated cavity output spectroscopy[J]. Chemical Physics Letters, 1999, 307(5-6):343-349.
- [14] PAUL J B, SCHERER J J, O'KEEFE A, et al. Infrared cavity ringdown and integrated cavity output spectroscopy for trace species monitoring[C]. SPIE, 2002, 4577: 1-11.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] ZHU X, WANG G, QU D. Integrated cavity output spectroscopy and its application in terms of trace gas detection[C]. SPIE, 2017, 10461: 188-198.
- [18] LIU Yingming, WANG Jian, YU Dahai, et al. Integrated cavity output spectroscopy and its application [J]. Optical Instruments, 2009, 31(5):87-91.
刘英明, 王健, 俞大海, 等. 积分腔输出光谱技术及其应用综述[J]. 光学仪器, 2009, 31(5):87-91.
- [19] ZHAO Weixiong. Integrated cavity output spectroscopy and its application [D]. Hefei: Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, 2008.
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.
- [20] 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.
- [21] HERRIOTT D, KOGELNIK H, KOMPFFNER R. Off-axis paths in spherical mirror interferometers[J]. Applied Optics, 1964, 3(4):523-526.
- [22] HERRIOTT D, SCHULTE H. Folded optical delay lines[J]. Applied Optics, 1965, 4(8):883-889.
- [23] 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.
- [24] CHAO Xing, JEFFRIES J. Real-time, in situ, continuous monitoring of CO in a pulverized-coal-fired power plant with a 2.3 μm laser absorption sensor[J]. Applied Physics B, 2013, 110(3):359-365.
- [25] CENTENO R, MANDON J, CRISTESCU S, et al. Three mirror off axis integrated cavity output spectroscopy for the detection of ethylene using a quantum cascade laser[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 203:311-319.
- [26] LANG N, MACHERIUS U, ZIMMERMANN H, et al. RES-Q-trace: a mobile CEAS-based demonstrator for multi-component trace gas detection in the MIR[J]. Sensors, 2018, 18(7): 2058.
- [27] FIEDLER S, HESE A, RUTH A. Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy of liquids [J]. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(2): 023107.
- [28] ZHENG K, ZHENG C, ZHANG Y, et al. Review of Incoherent Broadband Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy

- (IBBCEAS) for gas sensing[J]. *Sensors*, 2018, 18(11):3646.
- [29] BALL S, JONES R. Broad-band cavity ring-down spectroscopy [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(12):5239-5262.
- [30] ALBERT A, RUTH. Fourier-transform cavity-enhanced absorption spectroscopy using an incoherent broadband light source [J]. *Applied Optics*, 2007, 46(17):3611-3616.
- [31] CHEN J, VENABLES D. A broadband optical cavity spectrometer for measuring weak near-ultraviolet absorption spectra of gases[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2011, 4(3):425-436.
- [32] THOMPSON J, SPANGLER H. Tungsten source integrated cavity output spectroscopy for the determination of ambient atmospheric extinction coefficient[J]. *Applied Optics*, 2006, 45(11):2465-2473.
- [33] BALL S, LANGRIDGE J, JONES R. Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy using light emitting diodes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 398(1-3):68-74.
- [34] LANGRIDGE J, BALL S, JONES R. A compact broadband cavity enhanced absorption spectrometer for detection of atmospheric NO₂ using light emitting diodes[J]. *Analyst*, 2006, 131(8):916-922.
- [35] LANGRIDGE J, BALL S, SHILLINGS A, 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.
- [36] GHERMAN T, VENABLES D, VAUGHAN S, et al. Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: application to HONO and NO₂[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(3):890-895.
- [37] WU T, ZHAO W, CHEN W, et al. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for in situ measurements of NO₂ with a blue light emitting diode[J]. *Applied Physics B*, 2009, 94(1):85-94.
- [38] LING Liuyi, WEI Yin, HUANG Yourui, et al. Study on the calibration method of atmospheric NO₂ measured by broadband cavity enhanced absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(3):670-675.
凌六一, 韦颖, 黄友锐, 等. 宽带腔增强吸收光谱法测量大气 NO₂ 定标方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(3):670-675.
- [39] LING Liuyi, XIE Pinhua, QIN Min, et al. Measurement of atmospheric NO₂ by open optical path incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 33(1):0130002.
凌六一, 谢品华, 秦敏, 等. 开放光路非相干宽带腔增强吸收光谱技术测量大气 NO₂[J]. *光学学报*, 2012, 33(1):0130002.
- [40] DUAN Jun, QIN Min, FANG Wu, et al. Application of incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy to the measurement of nitrous acid in atmosphere [J]. *Chinese Journal of Physics*, 2015, 64(18):226-233.
段俊, 秦敏, 方武, 等. 非相干宽带腔增强吸收光谱技术应用于实际大气亚硝酸的测量[J]. *物理学报*, 2015, 64(18):226-233.
- [41] WU T, ZHA Q, CHEN W, et al. Development and deployment of a cavity enhanced UV-LED spectrometer for measurements of atmospheric HONO and NO₂ in Hong Kong[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 95: 544-551.
- [42] WASHENFELDER R, LANGFORD A, FUCHS H, et al. Measurement of glyoxal using an incoherent broadband cavity enhanced absorption spectrometer[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(24): 7779-7793.
- [43] LING Liuyi, QIN Min, XIE Pinhua, et al. Detection of HONO and NO₂ by incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy based on LED light source [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(14): 98-104.
凌六一, 秦敏, 谢品华, 等. 基于 LED 光源的非相干宽带腔增强吸收光谱技术探测 HONO 和 NO₂[J]. *物理学报*, 2012, 61(14):98-104.
- [44] YANG Xiaodong, LI Zhengdeng, LI Huiling, et al. Influence of incident and outgoing slit width of grating spectrometer on the width of measured spectral line [J]. *Journal of Jiayin University*, 2008, 26(6): 38-41.
杨晓冬, 李正灯, 李惠玲, 等. 光栅光谱仪入射与出射狭缝宽度对测量谱线线宽影响研究[J]. *嘉应学院学报*, 2008, 26(6): 38-41.
- [45] THORPE M, YE J. Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2008, 91(3): 397-414.
- [46] KAUFMANN M, OLSCHIEWSKI F, MANTEL K, et al. On the assembly and calibration of a spatial heterodyne interferometer for limb sounding of the middle atmosphere[J]. *CEAS Space Journal*, 2019, 11(4): 525-531.
- [47] LAURILA T, WATT R, KAMINSKI C. Broadband cavity enhanced trace sensing using supercontinuum light sources[C]. *Laser Applications to Chemical, Security and Environmental Analysis*, Optica Publishing Group, 2010: LMB2.
- [48] XIE Zhengmao. Research on Key technologies of near-infrared Polarization interferometer [D]. Xi'an Graduate University of Chinese Academy of Sciences (Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics), 2015.
谢正茂. 近红外偏振干涉光谱仪关键技术研究[D]. 西安:中国科学院研究生院(西安光学精密机械研究所), 2015.
- [49] CHEN J, WANG D, RAMACHANDRAN A, et al. An open-path dual-beam laser spectrometer for path-integrated urban NO₂ sensing[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 315: 112208.
- [50] CIAFFONI L, HANCOCK G, HARRISON J, et al. Demonstration of a mid-infrared cavity enhanced absorption spectrometer for breath acetone detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(2): 846-850.
- [51] CUNDIFF S, YE J. Colloquium: femtosecond optical frequency combs [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2003,

- 75(1): 325.
- [52] ADLER F, THORPE M, COSSEL K, et al. Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy: technology and applications[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2010, 3(1): 175.
- [53] GRIFFITHS P, DE HASETH J. *Fourier transform infrared spectrometry*[M]. Wiley, Hoboken, 2007.
- [54] FOLTYNOWICZ A, BAN T, MASŁOWSKI P, et al. Quantum-noise-limited optical frequency comb spectroscopy[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(23): 233002.
- [55] SCHILLER S. Spectrometry with frequency combs[J]. *Optics Letters*, 2002, 27(9): 766-768.
- [56] FLEISHER A, LONG D, REED Z, et al. Coherent cavity-enhanced dual-comb spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2016, 24(10): 10424-10434.
- [57] HOGHOOGHI N, WRIGHT R, MAKOWIECKI A, et al. Broadband coherent cavity-enhanced dual-comb spectroscopy[J]. *Optica*, 2019, 6(1): 28-33.
- [58] BERNHARDT B, OZAWA A, JACQUET P, et al. Cavity-enhanced dual-comb spectroscopy[J]. *Nature photonics*, 2010, 4(1): 55-57.
- [59] SHIRASAKI M. Large angular dispersion by a virtually imaged phased array and its application to a wavelength demultiplexer [J]. *Optics Letters*, 1996, 21(5): 366-368.
- [60] IWAKUNI K, BUI T, NIEDERMEYER J, et al. Comb-resolved spectroscopy with immersion grating in long-wave infrared [J]. *Optics Express*, 2019, 27(3): 1911-1921.
- [61] SCHOLTEN S, ANSTIE J, HÉBERT N, et al. Complex direct comb spectroscopy with a virtually imaged phased array[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(6): 1277-1280.
- [62] JOHANSSON A, LUCILE R, ANNA F, et al. Broadband calibration-free cavity-enhanced complex refractive index spectroscopy using a frequency comb[J]. *Optics Express*, 2018, 26(16): 20633-20648.
- [63] FIEDLER S, HESE A, RUTH A. Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 371(3-4): 284-294.
- [64] State Environmental Protection Administration. *Analytical methods for air and waste gas monitoring (4th Ed.)* [M]. China Environmental Science Press, 2003.
国家环境保护总局. *空气和废气监测分析方法(第4版)*[M]. 中国环境科学出版社, 2003.
- [65] U. S. Environmental Protection Agency. *Particulate ambient air quality USEPA benchmark. Volume I* [M]. China Environmental Science Press, 2008.
美国环境保护局. *颗粒物环境空气质量USEPA基准. 上卷*[M]. 中国环境科学出版社, 2008.
- [66] SU Yaxin, MAO Yuru, XU Zhang. *Nitrogen oxide emission control technology from coal burning* [M]. Chemical Industry Press, 2005.
苏亚欣, 毛玉如, 徐璋. *燃煤氮氧化物排放控制技术*[M]. 化学工业出版社, 2005.
- [67] HAO Jiming, MA Guangda, YU Ke, et al. *Air pollution control project* [M]. Higher Education Press, 1989.
郝吉明, 马广大, 俞珂, 等. *大气污染控制工程*[M]. 高等教育出版社, 1989.
- [68] WANG Liping, CHEN Jianping. *Air pollution control engineering* [M]. China Coal Industry Press, 2002.
王丽萍, 陈建平. *大气污染控制工程*[M]. 煤炭工业出版社, 2002.
- [69] LIANG Shuaixi, QIN Min, DUAN Jun, et al. Airborne cavity enhanced absorption spectroscopy for high time resolution measurements of atmospheric NO₂ [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NO₂空间高时间分辨率测量*[J]. *物理学报*, 2017, 66(9): 81-89.
- [70] WASHENFELDER R, ATTWOOD A, FLORES J, et al. Broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the ultraviolet spectral region for measurements of nitrogen dioxide and formaldehyde [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(1): 41-52.
- [71] KENNEDY O, OUYANG B, LANGRIDGE J, et al. An aircraft based three channel broadband cavity enhanced absorption spectrometer for simultaneous measurements of NO₃, N₂O₅ and NO₂ [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2011, 4(9): 1759-1776.
- [72] BALL S, LANGRIDGE J, JONES R. Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy using light emitting diodes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 398(1-3): 68-74.
- [73] VENABLES D, GHERMAN T, ORPHAL J, et al. High sensitivity in situ monitoring of NO₃ in an atmospheric simulation chamber using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(21): 6758-6763.
- [74] HONG Y, LIM J, CHOI J, et al. Measurement of nitrogen dioxide and nitric oxide densities by using CEAS (cavity-enhanced absorption spectroscopy) in nonthermal atmospheric pressure air plasma [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2021, 18(1): 1-8.
- [75] WANG H, CHEN J, LU K. Development of a portable cavity-enhanced absorption spectrometer for the measurement of

- ambient NO₃ and N₂O₅: experimental setup, lab characterizations, and field applications in a polluted urban environment[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, 10(4): 1465-1479.
- [76] NAKASHIMA Y, SADANAGA Y. Validation of in situ measurements of atmospheric nitrous acid using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. *Analytical Sciences*, 2017, 33(4): 519-524.
- [77] AMIOT C, AALTO A, RYCZKOWSKI P, et al. Cavity enhanced absorption spectroscopy in the mid-infrared using a supercontinuum source[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(6): 061103.
- [78] DANG J, KONG L, ZHENG C, et al. An open-path sensor for simultaneous atmospheric pressure detection of CO and CH₄ around 2.33 μm [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2019, 123(DEC): 1-7.
- [79] VENABLES D, GHERMAN T, ORPHAL J, et al. High sensitivity in situ monitoring of NO₃ in an atmospheric simulation chamber using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(21):6758-6763.
- [80] VARMA R, VENABLES D, RUTH A, et al. Long optical cavities for open-path monitoring of atmospheric trace gases and aerosol extinction[J]. *Applied Optics*, 2009, 48(4):159-171.
- [81] YI H, WU T, WANG G, et al. Sensing atmospheric reactive species using light emitting diode by incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2016,24(10):781-790.
- [82] JORDAN N, YE C, GHOSH S, et al. A broadband cavity-enhanced spectrometer for atmospheric trace gas measurements and Rayleigh scattering cross sections in the cyan region (470-540 nm) [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2019, 12(2):1277-1293.
- [83] AMIOT C, ALTO A, RYCZKOWSKI P, et al. Cavity enhanced absorption spectroscopy in the mid-infrared using a supercontinuum source [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(6):1-4.
- [84] AXSON J, WASHENFELDER R, KAHAN T, et al. Absolute ozone absorption cross section in the Huggins Chappuis minimum (350-470 nm) at 296 K[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(22): 11581-11590.
- [85] ORPHAL J, RUTH A. High-resolution Fourier-transform cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-infrared using an incoherent broad-band light source[J]. *Optics Express*, 2008, 16(23): 19232-19243.
- [86] WATT R S, LAURILA T, KAMINSKI C, et al. Cavity enhanced spectroscopy of high-temperature H₂O in the near-infrared using a supercontinuum light source[J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63(12):1389-1395.
- [87] DENG C, ZHANG W, ZHANG J, et al. Rapid determination of acetone in human plasma by gas chromatography-mass spectrometry and solid-phase microextraction with on-fiber derivatization [J]. *Journal of Chromatography B*, 2004, 805(2): 235-240.
- [88] WANG C, SCHERRER S, HOSSAIN D. Measurements of cavity ringdown spectroscopy of acetone in the ultraviolet and near-infrared spectral regions: potential for development of a breath analyzer[J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58(7): 784-791.
- [89] YING Kejing, HUANG Qiang. Application of respiratory gas detection in early diagnosis of lung cancer [J]. *International Respiratory Journal*, 2006, 26(2): 143-145.
应可净,黄强.呼吸气体检测在肺癌早期诊断中的应用[J]. *国际呼吸杂志*, 2006, 26(2):143-145.
- [90] MCCURDY M, BAKHIRKIN Y, WYSOCKI G, et al. Recent advances of laser-spectroscopy-based techniques for applications in breath analysis[J]. *Journal of Breath Research*, 2007, 1(1):014001.
- [91] TONG Minming, WANG Ying, LI Jiao, et al. Study on new acetone analyzer [J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2007,(1):16-17.
童敏明,王莹,李娇,等.新型丙酮分析仪的研究[J]. *仪表技术与传感器*, 2007,(1):16-17.
- [92] WANG C, SAHAY P. Breath analysis using laser spectroscopic techniques: breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits[J]. *Sensors*, 2009, 9(10):8230-8262.
- [93] WANG C, MBI A, SHEPHERD M. A study on breath acetone in diabetic patients using a cavity ringdown breath analyzer: exploring correlations of breath acetone with blood glucose and glycohemoglobin A1C [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2010, 10(1):54-63.
- [94] LIN L, DONG H, WANG F, et al. Progress in technology and equipment of exhaled breath detection[J]. *China Medical Devices*, 2016,31(2):23-29.
- [95] AMANN A, MIEKISCH W, SCHUBERT J, et al. Analysis of exhaled breath for disease detection[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2014, 7(1): 455-482.
- [96] JIANG C, SUN M, WANG Z, et al. A portable real-time ringdown breath acetone analyzer: toward potential diabetic screening and management[J]. *Sensors*, 2016, 16(8):1199-1213.
- [97] SUN M, CHEN Z, GONG Z, et al. Determination of breath acetone in 149 Type 2 diabetic patients using a ringdown breath-acetone analyzer[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(6):1641-1650.
- [98] KAMAT P, ROLLER C, NAMJOU K, et al. Measurement of acetaldehyde in exhaled breath using a laser absorption spectrometer[J]. *Applied Optics*, 2007, 46(19): 3969-3975.

- [99] WANG C, SURAMPUDI A. An acetone breath analyzer using cavity ringdown spectroscopy: an initial test with human subjects under various situations[J]. *Measurement Science and Technology*, 2008, 19(10): 105604.
- [100] MANNE J, JÄGER W, TULIP J. Sensitive detection of ammonia and ethylene with a pulsed quantum cascade laser using intra and interpulse spectroscopic techniques[J]. *Applied Physics B*, 2009, 94(2): 337-344.
- [101] MOSKALENKO K, NADEZHDINSKII A, ADAMOVSKAYA I. Human breath trace gas content study by tunable diode laser spectroscopy technique[J]. *Infrared Physics & Technology*, 1996, 37(1): 181-192.
- [102] LUO Z, TAN Z, LONG X. Application of near-infrared optical feedback cavity enhanced absorption spectroscopy (OF-CEAS) to the detection of ammonia in exhaled human breath[J]. *Sensors*, 2019, 19(17): 3686-3696.
- [103] THORPE M, BALSLEV-CLAUSEN D, KIRCHNER M, et al. Cavity-enhanced optical frequency comb spectroscopy: application to human breath analysis[J]. *Optics Express*, 2008, 16(4): 2387-2397.
- [104] CROSSON E, RICCI K, RICHMAN B, 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.
- [105] PARAMESWARAN K, ROSEN D, ALLEN M, et al. Off-axis integrated cavity output spectroscopy with a mid-infrared interband cascade laser for real-time breath ethane measurements[J]. *Applied Optics*, 2009, 48(4): B73-B79.
- [106] BAER D, PAUL J, 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): 261-265.
- [107] WANG J, ZHANG W, LI L, et al. Breath ammonia detection based on tunable fiber laser photoacoustic spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2011, 103(2): 263-269.
- [108] BAYRAKLI I, AKMAN H, SARI F. High-sensitivity biomedical sensor based on photoacoustic and cavity enhanced absorption spectroscopy with a new software platform for breath analysis[J]. *Applied Optics*, 2021, 60(7): 2093-2099.
- [109] PANDA B, PAL A, CHAKRABORTY S, et al. An EC-QCL based dual-species ($\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$) detection method at $7.8\ \mu\text{m}$ in mid-IR region for simultaneous applications of atmospheric monitoring and breath diagnostics [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2022, 125: 104261.
- [110] LIANG Q, CHAN Y, CHANGALA P, et al. Ultrasensitive multispecies spectroscopic breath analysis for real-time health monitoring and diagnostics[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(40): e2105063118.
- [111] LIANG Q, CHAN Y, TOSCANO J, et al. Frequency comb and machine learning-based breath analysis for COVID-19 classification[J]. *arXiv preprint arXiv:2202.02321*, 2022.
- [112] HANSON R. Applications of quantitative laser sensors to kinetics, propulsion and practical energy systems [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(1): 1-40.
- [113] DAVIDSON D, HANSON R. Recent advances in shock tube/laser diagnostic methods for improved chemical kinetics measurements[J]. *Shock Waves*, 2009, 19(4): 271-283.
- [114] WANG S, LI S, DAVIDSON D, et al. Shock tube measurement of the high-temperature rate constant for $\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow$ products[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(33): 8799-8805.
- [115] WHITE J. Long optical paths of large aperture[J]. *JOSA*, 1942, 32(5): 285-288.
- [116] HERRIOTT D, KOGELNIK H, KOMPFFNER R. Off-axis paths in spherical mirror interferometers [J]. *Applied Optics*, 1964, 3(4): 523-526.
- [117] MOYER E, SAYRES D, ENGEL G, et al. Design considerations in high-sensitivity off-axis integrated cavity output spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2008, 92(3): 467-474.
- [118] FJODOROW P, FIKRI M, SCHULZ C, et al. Time-resolved detection of temperature, concentration, and pressure in a shock tube by intracavity absorption spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(6): 1-9.
- [119] SUN K, WANG S, SUR R, et al. Time-resolved in situ detection of CO in a shock tube using cavity-enhanced absorption spectroscopy with a quantum-cascade laser near $4.6\ \mu\text{m}$ [J]. *Optics Express*, 2014, 22(20): 24559-24565.
- [120] WANG S, SUN K, DAVIDSON D, et al. Shock-tube measurement of acetone dissociation using cavity-enhanced absorption spectroscopy of CO[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(28): 7257-7262.
- [121] WANG S, DAVIDSON D, HANSON R. Shock Tube measurement for the dissociation rate constant of acetaldehyde using sensitive CO diagnostics[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(35): 6895-6901.
- [122] NATIONS M, WANG S, GOLDENSTEIN C, et al. Shock-tube measurements of excited oxygen atoms using cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(29): 8766-8775.
- [123] WANG S, DAVIDSON D, HANSON R. Improved shock tube measurement of the $\text{CH}_4 + \text{Ar} = \text{CH}_3 + \text{H} + \text{Ar}$ rate constant using UV cavity-enhanced absorption spectroscopy of CH_3 [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(28): 5427-5434.
- [124] WANG S, DAVIDSON D, JEFFRIES J, et al. Time-resolved sub-ppm CH_3 detection in a shock tube using cavity-enhanced absorption spectroscopy with a ps-pulsed UV laser[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(3): 4549-4556.
- [125] MHANNA M, SY M, ELKHAZRAJI A, et al. Laser-based sensor for multi-species detection using ceas and dnm [C]. 2022 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), IEEE, 2022: 1-2.

- [126] MATSUGI A. Thermal decomposition of benzyl radicals: kinetics and spectroscopy in a shock tube[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124(5): 824–835.
- [127] PELTOLA J, SEAL P, VUORIO N, et al. Solving the discrepancy between the direct and relative-rate determinations of unimolecular reaction kinetics of dimethyl-substituted Criegee intermediate (CH₃)₂COO using a new photolytic precursor[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(8): 5211–5219.

Research and Application Progress of Cavity-enhanced Absorption Spectroscopy (Invited)

CHAO Xing, HU Zhen, ZHU Ning

(*Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: This paper provides a comprehensive review of the recent research development and applications of optical cavity enhanced absorption spectroscopy. It has been well understood in physics that the resonance phenomenon is one of the fundamental principles in various disciplines. It boasts of its powerful capability to filter, amplify, and select signals of specific frequencies. The optical cavity, with its periodic transmission characteristics of only certain frequencies of light, is essentially an optical resonance device.

In this review, we provide a summary and logical insights into the recent development progress of Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS). While the term CEAS has been used to refer to all absorption spectroscopy techniques using an optical cavity in the broader sense, we limit ourselves in this paper to the specific category of techniques that use the transmitted light intensity through the cavity to infer properties of the media. The CEAS technology has the advantages of having a fast response time, high measurement accuracy and reduced space occupation. These allow it to play an important role in spectroscopy and trace gas detection in various applications. The theoretical derivation introduces the principle of signal enhancement by cavity enhancement technique and the diagnostic methods for media absorption. The difference between coherent and incoherent signal enhancement is analyzed to guide further discussion of the technical implementation. Based on this, the development of cavity enhanced absorption spectroscopy, including coherent off-axis CEAS, three-mirror structure CEAS, incoherent optical CEAS and optical comb CEAS, is introduced. This section is based upon the two main demands for species detection with spectroscopic techniques, namely, signal enhancement for trace gas detection and precise spectral measurement, and more spectral information over a broader spectral range for speciation and potentially multi-parameter diagnostics. Such demands have guided the relevant methodologies to be developed into coherent CEAS (on- and off-axis schemes, multi-mirror schemes, etc.), incoherent CEAS (with broadband light sources), and the use in combination with optical frequency comb as a coherent but broadband light source. The characteristics, advantages and main development courses of several main technical systems derived from the development of this method under different requirements are discussed. After that, the main application progress of cavity-enhanced absorption spectroscopy is reviewed from three aspects: atmospheric sensing, biomedical sensing, and chemical kinetics diagnostics. The state-of-the-art achievements in each of these fields are reviewed and summarized. Finally, the future development of cavity enhanced absorption spectroscopy has prospected.

In all, by reviewing the design guidelines, recent technological advancements and research achievements of cavity enhanced absorption spectroscopy, this review aims to provide a comprehensive and useful reference for researchers and engineers in relevant research and application fields.

Key words: Optical resonant cavity enhancement; Cavity enhanced absorption spectroscopy; Trace gas detection; Spectral measurement; Atmospheric sensing; Medical sensing; Speciation for chemical kinetics

OCIS Codes: 300.1030; 300.6360; 120.4640; 120.6200