

基于腔增强双共振差分光谱的 $^{14}\text{CO}_2$ 探测(特邀)谭延东<sup>1</sup>, 刘天祐<sup>1</sup>, 王泽楠<sup>1</sup>, 程存峰<sup>1,2\*</sup>, 胡水明<sup>1,2</sup><sup>1</sup>中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 安徽 合肥 230026;<sup>2</sup>合肥国家实验室, 安徽 合肥 230088

**摘要** 碳-14( $^{14}\text{C}$ )是大气碳循环的重要示踪剂,大气样品中 $^{14}\text{C}$ 的监测对研究大气碳循环、溯源碳排放十分重要。光学方法因其低成本、易维护和快速测量等优点,受到广泛关注。提出腔增强双共振差分光谱方法,对二氧化碳样品中的 $^{14}\text{CO}_2$ 进行选择性灵敏检测。该方法利用两束光与 $^{14}\text{CO}_2$ 分子作用,泵浦光将分子激发至振动中间态,探测光对中间态的分子进行腔振荡光谱测量。为了验证方法的定量检测能力,对不同丰度的样品进行测量,结果表明,该方法与质谱方法相比呈现良好的线性,拟合斜率的相对标准误差约为2%,对丰度为 $1.074(3)\times 10^{-12}$ 的二氧化碳样品的测量重复性相对标准差小于5%,能够实现二氧化碳样品的快速检测。进一步提升灵敏度后,该方法可为 $^{14}\text{C}$ 定年、核设施排放监测、化石燃料碳溯源及生物医学研究等提供可靠支撑。

**关键词** 放射性碳; 痕量气体检测; 激光光谱; 双共振吸收光谱

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOSOL250584

## 1 引言

碳-14是唯一的长寿命放射性碳同位素,半衰期约为5700年<sup>[1]</sup>。大气中的碳-14以近乎恒定的速率生成,主要由氮-14与宇宙射线产生的热中子反应产生,并在生成后迅速氧化,主要以二氧化碳形式存在,自然丰度约为 $1.2\times 10^{-12}$ <sup>[2-3]</sup>。在化石燃料中,碳-14已完全衰变,因此可作为区分大气中化石燃料源与生物质源二氧化碳的关键示踪剂。大气中 $^{14}\text{CO}_2$ 的浓度对于监测人为二氧化碳排放具有重要意义,并可用于碳源、碳汇研究以及碳排放清单的验证。加速器质谱(AMS)检测方法是当前碳-14检测中灵敏度(约 $10^{-15}$ )以及精度最高(约1‰)的手段<sup>[4-6]</sup>,被广泛应用于考古定年、生物医药开发、地球碳循环研究以及化石燃料二氧化碳排放监测等领域。AMS发展多年,优势在于技术成熟、检测限低以及检测精度高。然而,由于AMS测量气体样品时需要花费一定时间将样品转化为石墨样品,加上体积庞大、成本高昂、需要专业人员维护等特点,难以实现原位快速测量,因此在高通量或野外应用中存在显著局限。

光学检测技术因其非侵入性、快速响应和原位测量能力,被认为是一种极具应用潜力的解决方案<sup>[7]</sup>。

然而,由于 $^{14}\text{C}$ 丰度极低,基于单光子吸收(SPA)的光学检测面临重大挑战,包括来自丰度较高同位素分子(如 $^{13}\text{CO}_2$ )及其他大气吸收体的光谱干扰。其他同位素分子的干扰主要源自热带跃迁,可通过低温条件减弱。Galli等<sup>[8-9]</sup>提出低温SPA方法,实现了 $^{14}\text{CO}_2$ 检测灵敏度低至 $5\times 10^{-15}\sim 10\times 10^{-15}$ ,但低温制冷也增加了实验复杂性,理论上可能存在同位素分馏效应。为降低其他分子吸收干扰,高分辨率的双光子吸收(TPA)光谱方法被认为是光谱法检测 $^{14}\text{CO}_2$ 的重要技术手段。单色双光子吸收方法最初由Lehmann<sup>[10-11]</sup>提出,并由本团队实现<sup>[12-13]</sup>。实验结果显示,该方法具备良好的定量检测能力:测量不同浓度的 $^{13}\text{CO}_2$ 样品并与同位素比质谱交叉验证,检测准确度可达0.5%,为大气样品中 $^{14}\text{CO}_2$ 的检测提供了一种可行途径,但受限于中红外激光源的功率,探测灵敏度目前还难以达到 $10^{-12}$ 水平。本团队提出的腔增强双共振差分光谱(CEDDS)方法,通过双波长激光对 $^{14}\text{CO}_2$ 实现选择性泵浦探测,可排除其他分子的吸收干扰,实现常温下 $^{14}\text{CO}_2$ 的灵敏检测<sup>[14]</sup>。McCartt等<sup>[15-16]</sup>基于此原理,在室温二氧化碳样品中实现了 $^{14}\text{CO}_2$ 的测量。该实验中需要将量子级联激光器锁定至kHz精度,但是目前国内可用的商业量子级联激光器在高精度频率锁定方面仍然存在较大困难。

收稿日期: 2025-12-04; 修回日期: 2025-12-24; 录用日期: 2025-12-31; 网络首发日期: 2026-01-16

基金项目: “量子通信与量子计算机”国家科技重大专项(2021ZD0303102, 2023ZD0301000)、中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划(YSTR-055)、中国科学院战略性先导科技专项(XDB0970100)、国家自然科学基金重点项目(22241302)、国家自然科学基金重大项目(12393825)

通信作者: \*cfcheng@ustc.edu.cn

本文发展了CEDDS方法,利用自行发展的中红外光参量激光系统,实现对 $^{14}\text{CO}_2$ 的高选择性探测。通过对不同碳-14丰度的二氧化碳样品进行测量,验证了该方法的定量检测能力,证实这种方法可用于 $^{14}\text{CO}_2$ 的高精度检测,表明其在大气样品中碳-14的监测研究中具有重要应用潜力。

## 2 实验原理及实验装置

CEDDS方法原理如图1(a)所示,双共振光谱法是基于分子三能级体系的泵浦-探测过程:泵浦光先将分子从基态 $E_1$ 能级激发至中间态 $E_2$ 能级,再利用探测光测量 $E_2$ 能级至 $E_3$ 能级跃迁的分子布居。泵浦-探测过程中存在速度选择效应,可实现更窄的光谱线宽,从而提高分辨率<sup>[17]</sup>。为进一步消除背景吸收干扰,可采用差分测量方法,即在泵浦光开启时测量双共振光谱,在泵浦光关闭时测量背景信号,二者相减即可获得纯净的双共振吸收光谱。通过结合腔增强光谱技术进行探测,可有效增加激光和分子的有效作用长度,实现高灵敏度与高选择性探测。该方法的理论论证和公式详见文献[14]。需要注意的是,在CEDDS方法中,泵浦光同样与光腔共振,以获得更高的腔内功率,增加分子

的中间态布居。相比于单光子过程,该方法具有更高的光谱特异性,可有效排除其他分子干扰,实现分子的选择性检测。分子浓度与双共振光谱峰值之间的关系为

$$\alpha(\nu_v) = \frac{A_{32}}{8\pi\nu_{23}^2} \frac{g_3}{g_2} N \frac{s}{1+2s} I_A \frac{1}{Q(T)} \cdot g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \frac{1}{v_p \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{v_z^2}{v_p^2}\right) \quad (1)$$

式中: $A_{32}$ 为 $E_2$ 能级跃迁到 $E_3$ 能级的爱因斯坦系数; $\nu_{23}$ 为 $E_2$ 能级到 $E_3$ 能级的跃迁频率; $g_1, g_2, g_3$ 分别表示各能级的简并度; $N$ 为样品气体的分子浓度; $s$ 为饱和参数; $I_A$ 为同位素丰度; $Q(T)$ 为温度 $T$ 下的配分函数; $k_B$ 为玻尔兹曼常数; $T$ 为热力学温度; $v_p$ 为分子的最概然速度; $v_z$ 为沿激光传播方向的分子速度。由式(1)可知,对于选定跃迁,固定激光光强、样品温度及压力时,双共振峰值与分子浓度成正比,因此通过测量双共振光谱峰值即可获得同位素浓度信息。本文选择 $^{14}\text{CO}_2$ 的 $\nu_3=1\leftarrow 0$ , P(14)跃迁作为双共振泵浦跃迁,同时选择 $\nu_3=2\leftarrow 1$ , R(13)跃迁作为双共振探测跃迁。由于 $^{14}\text{CO}_2$ 在常温下主要布居在基态,不对称伸缩基频为二氧化碳分子最强的红外振动跃迁,有利于实现高灵敏探测。

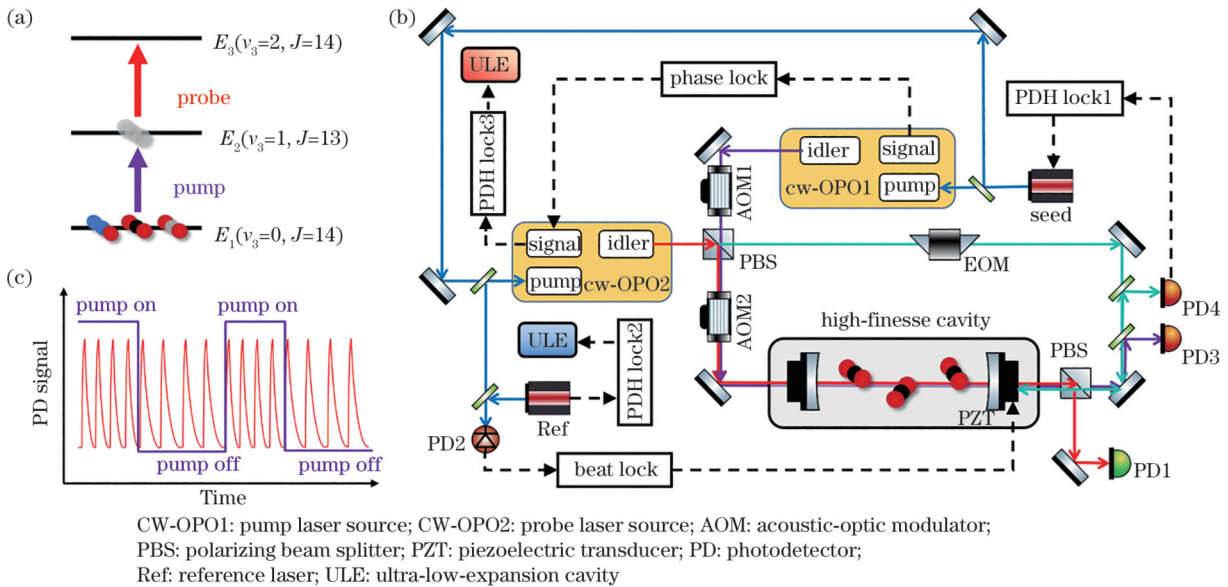


图1 实验原理与实验装置图。(a) $^{14}\text{CO}_2$ 泵浦-探测能级示意图;(b)CEDDS实验装置,其中探测光(红)和泵浦光(紫)分别由PD1探测和PD2监测;(c)双共振差分测量的时序图

Fig. 1 Experimental principle and setup. (a) Energy-level diagram of the pump-probe scheme for  $^{14}\text{CO}_2$ ; (b) CEDDS experimental setup, where the probe beam (red) and pump beam (purple) are detected by PD1 and monitored by PD2, respectively; (c) timing diagram of the double-resonance differential measurement

所研制的CEDDS装置如图1(b)所示,采用光腔锁定的光腔衰荡光谱进行探测,泵浦及探测用光源为自研的中红外光参量振荡器(OPO)<sup>[18-21]</sup>。两套OPO使用同一个1064 nm种子光源,闲频光波长覆盖范围为3.8~4.8  $\mu\text{m}$ ,输出光功率约为200 mW,反馈带宽为0~5 MHz,实验中两束闲频光分别调谐至 $^{14}\text{CO}_2$ 的 $\nu_3=$

$1\leftarrow 0$ , P(14)及 $\nu_3=2\leftarrow 1$ , R(13)跃迁附近,频率差约为12 GHz<sup>[22-23]</sup>。高精度光腔由一对曲率为1 m、反射率为99.9956%的中红外腔镜组成,其中一面腔镜上粘接压电陶瓷,用于腔长的精密调谐。光腔的长度为75 cm,自由光谱范围约为200 MHz。光腔放置在真空系统内,作为样品测量室。探测光源OPO2的信

号光锁定至超稳腔,闲频光通过PBS后分为两路:一路作为锁频光,通过PDH的方法使得OPO2与光腔持续锁定,其反馈信号作用至1064 nm种子光;另一路光的偏振方向与锁频光垂直,调谐至 $^{14}\text{CO}_2$ 的 $\nu_3=2\leftarrow 1$ , R(13)跃迁附近,并通过声光调制器AOM移频至锁频光共振腔模的相邻纵模,作为探测光,AOM同时用作光腔衰荡探测所需的光开关<sup>[24]</sup>。泵浦光源的信号光与探测光源的信号光通过相位锁定,经过另一个AOM后调谐至 $^{14}\text{CO}_2$ 的 $\nu_3=1\leftarrow 0$ , P(14)跃迁附近,并与腔模共振,AOM同样作为泵浦光开关使用。由于两台OPO的闲频光均与光腔共振,因此可以通过改变光腔长度实现频率的精密调谐。本文将两台OPO的种子光与锁定至ULE的参考激光进行拍频,利用光腔的PZT作为反馈作用元件,将拍频值锁定至信号源输出的参考频率。通过改变参考频率,实现腔长即激光频率的精密调谐并获得光谱。实验中用到的超稳腔模式频率相对漂移小于 $10^{-10} \text{ h}^{-1}$ ,满足 $^{14}\text{CO}_2$ 检测需求。双共振差分测量的时序如图1(c)所示,每个周期由泵浦光的一次开关构成,探测光在整个周期内持续工作。当泵浦光开启时,探测光记录一定数量的光腔衰荡事件,从而获得双共振吸收信号;随后关闭泵浦光,在相同数量的衰荡事件下测量背景吸收信号,二者之差即为双共振差分信号 $\Delta\alpha$ 。周期内采集的衰荡事件数量可根据所需信号强度和灵敏度进行调整,本实验中,每个周期记录的衰荡事件数量为50。该参数是在综合权衡实验信噪比需求与实验条件控制后确定的,可在抑制漂移、保证灵敏度与提升采集效率之间实现较优平衡。若单周期内衰荡事件采集次数过多,将使泵浦光开关间隔显著延长,从而削弱对系统短期漂移的抑制效果;若单周期内衰荡事件采集次数过少,在当前系统中则会增加采集卡与光开关之间的通信频次,降低有效采集时间利用率。

### 3 测量结果与讨论

为了进行CEDDS测量,利用称重法制备了不同丰度的一系列样品,其中低于自然丰度的样品先由AMS测量得到其 $^{14}\text{C}$ 丰度后,再对其他样品的 $^{14}\text{C}$ 丰度进行等比例修正,从而获得准确的丰度值,方便与光谱方法比对。由于泵浦光和探测光都与光腔模式共振,要想同时实现两束光与分子跃迁的匹配,必须选择特定速度的分子进行激发和探测<sup>[17,20-21]</sup>,这种速度选择特性使得双共振吸收谱的中心与腔模式频率及选择的分子速度有关。实验中通过测量双共振信号可以获得谱峰的频率位置。通过改变种子激光与参考激光的拍频值,可在不同拍频处记录双共振差分信号,获得二氧化碳样品的双共振差分光谱。图2所示为常温下测得的两两种碳-14丰度的二氧化碳样品的双共振差分光谱,其中红色点表示碳-14丰度为 $210.0(7)\times 10^{-12}$ 的二氧化碳样品,黑色点表示化工源的二氧化碳样品。光谱结

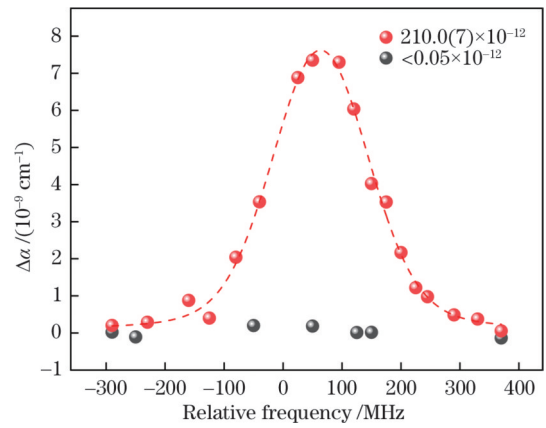


图2 含 $^{14}\text{CO}_2$ 样品的双共振差分光谱,其中红色和黑色点分别表示碳-14丰度为 $210.0(7)\times 10^{-12}$ 和化工源(丰度 $< 0.05\times 10^{-12}$ )二氧化碳样品的光谱

Fig. 2 Double-resonance differential spectra of  $\text{CO}_2$  samples containing  $^{14}\text{CO}_2$ , where the red and black points correspond to C-14 abundances of  $210.0(7)\times 10^{-12}$  and less than  $0.05\times 10^{-12}$ , respectively

果显示,富集样品的双共振吸收峰具有较高的信噪比,而化石来源样品的信号小于噪声水平。利用富集样品,精确测定了双共振吸收中心峰位置,利用伏特线型拟合后,获得中心峰的相对频率为 $64(2) \text{ MHz}$ 。在获得谱峰频率后,为了实现快速检测,将激光锁定在双共振吸收光谱峰中心处进行信号采集与分析。

为了评估CEDDS的定量测量能力,对4个具有不同碳-14丰度的纯二氧化碳(纯度大于99.9%)样品进行实验测量。样品丰度由高到低分别为 $2090(7)\times 10^{-12}$ 、 $210.0(7)\times 10^{-12}$ 、 $20.97(7)\times 10^{-12}$ 、 $2.095(7)\times 10^{-12}$ 。由式(1)可知,双共振方法对激光功率、饱和参数、激光频率锁定位置敏感,因此所有测量均在相同的腔内功率、实验压力及激光频率点设置下进行,其中样品压力为2000 Pa,泵浦光腔内功率为30 W,探测光功率为1 W,激光频率点设置在峰中心。图3展示了双

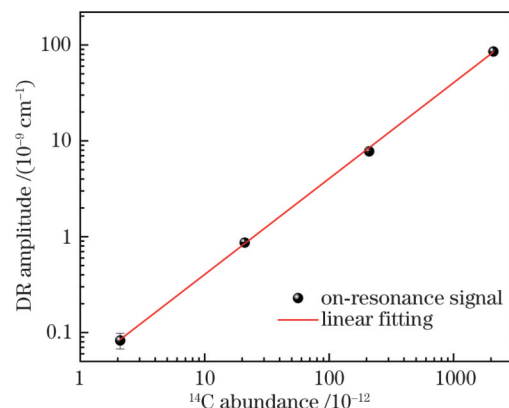


图3 不同碳-14丰度样品的CEDDS测量结果与质谱结果的对比  
Fig. 3 Comparison between CEDDS and AMS measurements for samples with varying  $^{14}\text{C}$  abundances

共振吸收信号平均值与质谱标定的 $^{14}\text{CO}_2$ 丰度之间的关系曲线。拟合斜率的相对标准误差约为2%，表明该CEDDS方法具有良好的定量测量能力。在实际应用中，可利用已知 $^{14}\text{CO}_2$ 丰度的标准样品对系统进行标定，并通过比较样品气与标准气的双共振信号强度来推算未知样品的 $^{14}\text{CO}_2$ 丰度，从而实现定量测量。

丰度测量的稳定性是光学法检测痕量分子同位素的重要指标，实验中可以通过多次独立测量进行检验。对AMS定标的碳-14丰度为 $1.074(3)\times 10^{-12}$ 的二氧化碳样品进行重复测量，单次测量时间为20 min。在大气二氧化碳的碳-14丰度高灵敏测量应用中，需要对空气样品中的二氧化碳进行提纯和富集，该过程预计耗时20 min。因此，单个样品测量时间20 min并不是目前应用的瓶颈。实验中将样品压强设置为2000 Pa，泵浦光腔内功率约为63 W，探测光功率约为1 W，按照前述方法对该样品进行多次CEDDS测量，结果如图4所示。该结果显示出良好的重复性，多次测量的标准差与单次测量结果满足统计规律。通过对测量结果进行加权平均，测量重复性约为5%。在非实际检测应用中，通过增加测量时间可以进一步提高探测精度。目前，该方法的测量精度依赖于探测光进行腔衰荡光谱测量的灵敏度，通过优化，预期最低可探测吸收系数降低约一个数量级<sup>[9,15-16,25]</sup>，测量不确定度可以降低1%以下。

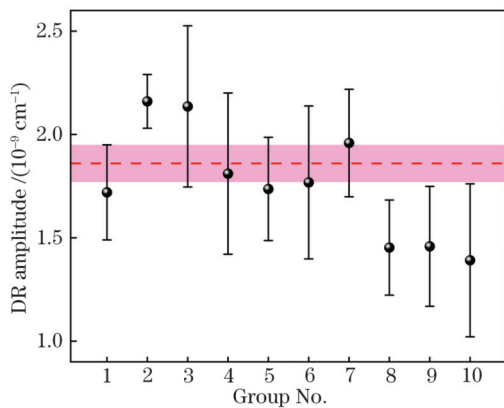


图4 碳-14丰度为 $1.074(3)\times 10^{-12}$ 的二氧化碳样品的CEDDS重复测量结果

Fig. 4 Repeated CEDDS measurements of a  $\text{CO}_2$  sample with a carbon-14 abundance of  $1.074(3)\times 10^{-12}$

在当前的双共振装置中，可实现对碳-14丰度为 $1.074(3)\times 10^{-12}$ 的二氧化碳样品约5%的测量不确定度。丰度测量会受到激光功率、气体压强以及温度的影响，但是在当前的精度水平下，上述因素引入的不确定度均低于0.1%，可以忽略不计。双共振探测装置的灵敏度直接影响 $^{14}\text{CO}_2$ 的检测限以及测量不确定度，可以通过使用更高反射率的腔镜、噪声更低的探测器、激光功率锁定以及降低光路中的干涉噪声等手段进一步提高灵敏度。未来实际应用中还需要改善的参数包括

测量所需样品量，可通过优化光腔结构，将样品气体体积降至5 mL以下。

## 4 结 论

提出一种用于 $^{14}\text{CO}_2$ 检测的腔增强双共振吸收光谱方法，并开展了定量检测实验。这种方法兼具高选择性和高灵敏度，能够从二氧化碳样品中选择性探测 $^{14}\text{CO}_2$ 分子的吸收。通过测量不同碳-14丰度的样品，该方法展示出约2%的线性定量准确度，丰度测量的动态范围接近3个数量级。对丰度为 $1.074(3)\times 10^{-12}$ 的样品进行多次重复测量，得到约5%的相对不确定度。上述研究表明，该方法和装置具备定量检测二氧化碳样品中碳-14丰度的能力。

当前的测量实验基于腔增强双共振光谱方法，并没有对探测路中光腔衰荡方法进行仔细优化，相比于其他中红外光腔衰荡光谱测量<sup>[15-16,26]</sup>还有1~2个数量级的灵敏度提升空间。这种全光学的方法具备稳定可靠、成本低、动态范围大的优势，结合二氧化碳在线提取系统，非常适合用于大气样品中碳-14丰度的在线定量检测。这种双共振定量检测方法可通过选择合适的跃迁线，扩展至多种气体及自由基（如OH、HO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>等）的痕量检测，在大气监测、化石燃料排放追踪、生物医学研究及化学动力学等领域均具有良好的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] Godwin H. Half-life of radiocarbon[J]. Nature, 1962, 195(4845): 984.
- [2] Lingelfelter R E. Production of carbon 14 by cosmic-ray neutrons[J]. Reviews of Geophysics, 1963, 1(1): 35-55.
- [3] Kutschera W. The half-life of  $^{14}\text{C}$ : why is it so long?[J]. Radiocarbon, 2019, 61(5): 1135-1142.
- [4] Bennett C L, Beukens R P, Clover M R, et al. Radiocarbon dating using electrostatic accelerators: negative ions provide the key[J]. Science, 1977, 198(4316): 508-510.
- [5] Nelson D E, Korteling R G, Stott W R. Carbon-14: direct detection at natural concentrations[J]. Science, 1977, 198(4316): 507-508.
- [6] Woo H J, Chun S K, Cho S Y, et al. Optimization of liquid scintillation counting techniques for the determination of carbon-14 in environmental samples[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1999, 239(3): 649-655.
- [7] Labrie D, Reid J. Radiocarbon dating by infrared laser spectroscopy: a feasibility study[J]. Applied Physics A, 1981, 24(4): 381-386.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Lehmann K K. Resonance enhanced two-photon cavity ring-down spectroscopy of vibrational overtone bands: a proposal[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 151(14): 144201.
- [11] Lehmann K K. Theoretical detection limit of saturated absorption cavity ring-down spectroscopy (SCAR) and two-photon absorption cavity ring-down spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2014, 116(1): 147-155.
- [12] Liu Y Z, Yu M Y, Tan Y D, et al. Midinfrared cavity-enhanced two-photon absorption spectroscopy for selective detection of trace gases[J]. *Analytical Chemistry*, 2025, 97(1): 848-853.
- [13] Liu Y Z, Cai W T, Tan Y D, et al. Trace molecular detection with wavelength-modulated cavity-enhanced two-photon absorption spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2025, 131(5): 99.
- [14] Tan Y D, Cheng C F, Sheng D, et al. Detection of radiocarbon dioxide with double-resonance absorption spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2021, 34(4): 373-380.
- [15] McCartt A D, Jiang J. Room-temperature optical detection of  $^{14}\text{CO}_2$  below the natural abundance with two-color cavity ring-down spectroscopy[J]. *ACS Sensors*, 2022, 7(11): 3258-3264.
- [16] Jiang J, McCartt A D. Mid-infrared trace detection with parts-per-quadrillion quantitation accuracy: expanding frontiers of radiocarbon sensing[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2024, 121(15): e2314441121.
- [17] Hu C L, Perevalov V I, Cheng C F, et al. Optical-optical double-resonance absorption spectroscopy of molecules with kilohertz accuracy[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(18): 7843-7848.
- [18] Zhang Z T, Tan Y, Wang J, et al. Seeded optical parametric oscillator light source for precision spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(4): 1013-1016.
- [19] Zhang Z T, Cheng C F, Sun Y R, et al. Cavity ring-down spectroscopy based on a comb-locked optical parametric oscillator source[J]. *Optics Express*, 2020, 28(19): 27600-27607.
- [20] Tan Y D, Cheng C F, et al. Mid-infrared-near-infrared double-resonance spectroscopy of molecules with kilohertz accuracy[J]. *Optics Letters*, 2024, 49(5): 1109-1112.
- [21] Tan Y D, Chen J J, Zhou Y, et al. Frequency-stabilized mid-infrared laser source for precision spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2024, 37(2): 147-152.
- [22] Zak E J, Tennyson J, Polyansky O L, et al. Room temperature line lists for  $\text{CO}_2$  symmetric isotopologues with *ab initio* computed intensities[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 189: 267-280.
- [23] Huang X C, Schwenke D W, Freedman R S, et al. Ames-2016 line lists for 13 isotopologues of  $\text{CO}_2$ : updates, consistency, and remaining issues[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 203: 224-241.
- [24] 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.
- [25] Liu Q H, Lv Y N, Zou C L, et al. Saturated absorption spectroscopy of HD at 76 K[J]. *Physical Review A*, 2022, 106(6): 062805.
- [26] Long D A, Fleisher A J, Liu Q, et al. Ultra-sensitive cavity ring-down spectroscopy in the mid-infrared spectral region[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(7): 1612-1615.

## $^{14}\text{CO}_2$ Detection with Cavity-Enhanced Double-Resonance Differential Spectroscopy (Invited)

Tan Yandong<sup>1</sup>, Liu Tianhu<sup>1</sup>, Wang Zenan<sup>1</sup>, Cheng Cunfeng<sup>1,2\*</sup>, Hu Shuiming<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China;

<sup>2</sup>Hefei National Laboratory, Hefei 230088, Anhui, China

### Abstract

**Objective** Carbon-14 is a reliable isotopic tracer for distinguishing carbon dioxide derived from fossil fuel sources from that originating from biogenic sources, and its measurement in the atmosphere is of critical importance for monitoring anthropogenic carbon emissions and studying carbon source-sink dynamics. Although accelerator mass spectrometry (AMS) offers exceptional sensitivity and precision, its complex sample preparation procedures and limited capability for *in-situ* measurements constrain its applicability in high-temporal-resolution and field-based studies. In contrast, optical detection techniques—due to their non-invasive nature, rapid response, and *in-situ* measurement capability—are considered a promising alternative. To overcome the limitations of existing optical methods in selectivity and system complexity, this work proposes and demonstrates a cavity-enhanced double-resonance differential spectroscopy (CEDDS) technique, enabling highly selective and sensitive detection of  $^{14}\text{CO}_2$  under ambient conditions.

**Methods** The CEDDS method is based on a pump-probe double-resonance process in a molecular three-level system, in which the

pump laser excites molecules from the ground state  $E_1$  to an intermediate state  $E_2$ , while the probe laser measures the absorption associated with the  $E_2 \rightarrow E_3$  transition. Velocity-selective excitation narrows the spectral linewidth, whereas differential and cavity-enhanced measurements suppress background absorption and enhance the effective light-matter interaction, thereby enabling highly sensitive and selective detection of target molecules. The pump and probe beams are generated by a home-built mid-infrared optical parametric oscillator (OPO) and are tuned to the respective pump and probe transitions of  $^{14}\text{CO}_2$ . Both beams are simultaneously resonant with different longitudinal modes of a high-finesse optical cavity, ensuring stable and enhanced intracavity fields. Frequency tuning is achieved by controlling the cavity length, which is stabilized via beat-note locking of the seed lasers to a ULE-referenced laser. Under these conditions, the frequency relationship between the pump and probe beams is strictly defined by the cavity modes. The double-resonance signal is acquired using a differential scheme: cavity ring-down signals of the probe beam are recorded with the pump laser alternately switched on and off, and the difference yields the differential absorption signal. This approach effectively suppresses background absorption and system drifts, enabling highly selective and sensitive quantitative detection of  $^{14}\text{CO}_2$ .

**Results and Discussions** Measurements of carbon dioxide samples with varying carbon-14 abundances using CEDDS demonstrate the method's quantitative capability for  $^{14}\text{CO}_2$  detection. The double-resonance absorption signal exhibits a linear dependence on  $^{14}\text{CO}_2$  concentrations calibrated by AMS, with a relative standard error of approximately 2% for the fitted slope. For a sample with a carbon-14 abundance of  $1.074(3) \times 10^{-12}$ , a measurement uncertainty of about 5% is achieved with a single measurement duration of 20 min, and repeated measurements show excellent repeatability. The detection sensitivity is primarily limited by the noise inherent in the cavity ring-down measurement. Further improvement is anticipated through increased cavity mirror reflectivity, reduced detection noise, and enhanced laser power stabilization. These results indicate that CEDDS enables quantitative detection of  $^{14}\text{CO}_2$  at the  $10^{-12}$  level and has the potential to reduce measurement uncertainty to below 1% with additional optimization.

**Conclusions** This work presents a cavity-enhanced double-resonance differential spectroscopy method for the quantitative detection of  $^{14}\text{CO}_2$ . The method achieves high selectivity and sensitivity, demonstrating a linear quantitative accuracy of approximately 2% across nearly three orders of magnitude in carbon-14 abundance. For a sample with a carbon-14 abundance of  $1.074(3) \times 10^{-12}$ , a relative uncertainty of approximately 5% is obtained from repeated measurements. Although the current implementation does not fully optimize the cavity ring-down detection, further sensitivity improvements of one to two orders of magnitude are expected. Owing to its all-optical nature and broad dynamic range, this approach is well suited for *in-situ* atmospheric  $^{14}\text{C}$  monitoring and can be extended to trace detection of other gases and radicals.

**Key words** radiocarbon; trace gas detection; laser spectroscopy; double-resonance absorption spectroscopy