

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461.2021.05.011

# 腔增强拉曼光谱方法检测痕量氢气

仰青颖<sup>1</sup>, 程存峰<sup>1,2</sup>, 孙羽<sup>1,2</sup>, 刘安雯<sup>1,2</sup>, 胡水明<sup>1,2\*</sup>

(1 中国科学技术大学合肥微尺度物理科学国家实验室, 安徽 合肥 230026;  
2 中国科学技术大学中国科学院量子信息与量子物理卓越创新中心, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 氢气作为潜在的能源载体和工业材料, 在众多领域发挥着日益重要的作用。在很多应用中, 对氢气的检测需要有更高的灵敏度、更快的响应和更大的动态测量范围。腔增强拉曼光谱法 (CERS) 通过 Pound-Drever-Hall (PDH) 稳频技术将激光和高精细度的光学谐振腔锁定, 实现了 1900 倍的腔内功率增益, 用于痕量氢气的检测。在 7 mW 的激光输入功率下, 当积分时间为 100 s 时, 自行搭建的腔增强拉曼光谱装置对 H<sub>2</sub> 的检测限为 2 Pa。实验结果还表明拉曼散射强度与激光功率和气体压力具有良好的线性关系, 示范了 CERS 方法高精度气体定量分析的潜力。

**关键词:** 光谱学; 痕量气体检测; 腔增强拉曼光谱; 氢气; 光学谐振腔; Pound-Drever-Hall 技术

中图分类号: O431.2 文献标识码: A 文章编号: 1007-5461(2021)05-00669-08

## Cavity-enhanced Raman spectroscopy for trace hydrogen gas sensing

YANG Qingying<sup>1</sup>, CHENG Cunfeng<sup>1,2</sup>, SUN Yu<sup>1,2</sup>, LIU Anwen<sup>1,2</sup>, HU Shuiming<sup>1,2\*</sup>

(1 Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2 CAS Center for Excellence in Quantum Information and Quantum Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** As a potential energy carrier and industrial material, the increasing importance of hydrogen calls for trace gas detection technique with higher sensitivity, faster response and wider dynamic measurement range. Based on the Pound-Drever-Hall (PDH) laser frequency stabilization technique, laser is coupled into a high-finesse optical resonant cavity in cavity-enhanced Raman spectroscopy (CERS) system, resulting in a power gain factor of 1900 for trace hydrogen gas sensing. With 7 mW input laser power and 100 s exposure time, a detection limit of 2 Pa for hydrogen gas is achieved for the home-made CERS system. Measurements also show that the signal of Raman scattering has an excellent linear relationship with the gas pressure and laser power, which indicates CERS has the potential for quantitative analysis of gases with high precision.

**Key words:** spectroscopy; trace gas detection; cavity-enhanced Raman spectroscopy; hydrogen; optical resonant cavity; Pound-Drever-Hall technique

基金项目: Supported by National Natural Science Foundation of China (国家自然科学基金, 21688102)

作者简介: 仰青颖 (1996-), 女, 安徽人, 博士生, 主要从事分子光谱精密测量方面的研究。E-mail: yqy9615@mail.ustc.edu.cn

导师简介: 胡水明 (1973-), 浙江人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事原子分子精密测量方面的研究。E-mail: smhu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2021-05-17 修改日期: 2021-06-28

\*通信作者。

## 0 引言

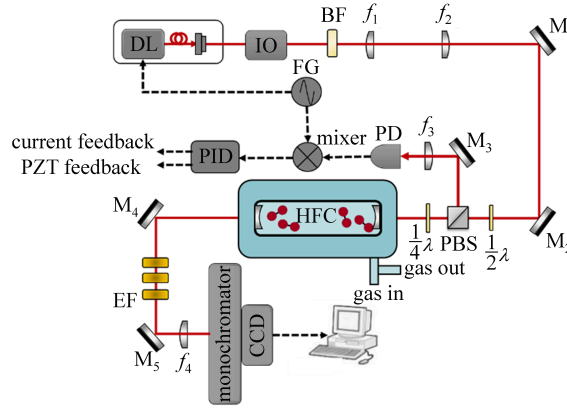
氢气作为潜在的能源载体,将发挥越来越重要的作用<sup>[1]</sup>。然而,浓度为4%以上的氢气具有很高的爆炸性和危险性。因此,在生产、储存及运输过程中必须要实现对氢气 $10^{-6}$ 水平的测量<sup>[2]</sup>。痕量氢气的检测在冶金、石油和天然气工业中尤其重要<sup>[3,4]</sup>。同时,氢气作为一种重要的检测气体标记物,可应用于生物<sup>[5]</sup>、人体疾病检测<sup>[6]</sup>、沼气池<sup>[7]</sup>及电器设备故障检测<sup>[8]</sup>等方面。随着氢的广泛应用,低浓度氢检测技术的研究越来越重要,常用的氢气痕量检测技术包括气相色谱-质谱法及其它与质谱联用的方法和氢传感器法。这些技术都具有 $10^{-6}$ 的常规检测灵敏度,但各有一些缺点。气相色谱-质谱法的样品采集和测量过程复杂,耗时长,仪器成本高<sup>[9,10]</sup>。常见氢传感器包括电化学传感器具有特定的电解液要求、需要定期校准,且存在老化和对其它气体交叉敏感的问题<sup>[11]</sup>。基于激光技术的发展,直接吸收光谱法包括可调谐二极管激光吸收光谱法(TDLAS)<sup>[12]</sup>、腔增强吸收光谱法(CEAS)<sup>[13]</sup>、光腔衰荡光谱法(CRDS)<sup>[14,15]</sup>等,能实现痕量气体的高灵敏度快速响应,在不消耗气体样品的情况下进行实时监控<sup>[16]</sup>。然而,由于氢分子是同核双原子分子,没有电偶极矩,直接吸收光谱法用于痕量氢气检测受限<sup>[17]</sup>。

拉曼光谱是一种广泛应用的气体测量技术,能实现包括同核双原子在内几乎所有分子(除单原子分子外)的测量,同时,它能利用单一激光光源实现多种气体的同时快速测量<sup>[18]</sup>。入射光子与分子(或原子)相互作用,发生非弹性散射,产生具有特定频率位移的光,即拉曼散射光,频率位移与分子的振转能级相匹配<sup>[19]</sup>。然而,由于气体的拉曼散射截面低,拉曼光谱在气体传感中的应用一直受到限制。近年来,科学家发展了多种方法来增强拉曼散射强度,腔增强拉曼光谱法(CERS)用于增强拉曼散射强度,通过将激光耦合到由高反射率镜子组成的光学腔中,产生多光束干涉,达到激光功率增强的目的,拉曼信号幅度得以大幅提高<sup>[20,21]</sup>。在科学和工业领域范围内,CERS具有高选择性、高灵敏度的多气体分析能力,在气体传感领域具有很大的潜力<sup>[18]</sup>。CERS的进一步发展将实现高灵敏度、低成本、小型化的现场实时测量。基于CERS测定痕量氢气的相关结果中,Taylor等<sup>[22]</sup>用电子学方法将1W激光稳定在谐振腔内,使腔内激光功率达到50W,得 $H_2$ 的检测限为 $1.0 \times 10^{-5}$ 。Hippler等<sup>[23]</sup>报道了一种基于光反馈二极管激光器的腔增强拉曼光谱装置,使用功率为10mW的二极管激光器,测得 $H_2$ 的检测限为 $1.4 \times 10^{-4}$ 。Wang等<sup>[8]</sup>使用多通道池的CERS,通过光反馈锁频技术,腔内功率可达222W,测得 $H_2$ 检测限为 $4.7 \times 10^{-6}$ 。

本文搭建了一套腔增强拉曼光谱装置检测痕量氢气。激光器输出功率为7mW,通过使用PDH锁频技术将激光锁在直线形光学谐振腔的 $TEM_{00}$ 模上来提高腔内激光功率,改善拉曼信号强度,实现氢气检测限为 $2.0 \times 10^{-5}$ 的高灵敏度测量。

## 1 实验方案与装置

实验装置如图1所示,采用一台半导体激光器(Toptica DL Pro)作为光源,输出波长为411nm,输出功率是23mW。激光器通过光纤出光,激光经过一个30dB的光学隔离器后,使用带通滤光片(Thorlabs, FB410-10)阻止了来自激光器输出的约462nm处宽发射峰。激光随后经过一组模式匹配透镜( $f_1 = 200$ mm,  $f_2 = 200$ mm),使激光光束的模式与腔基模匹配,抑制高阶横模,更好地耦合进入直线型光学谐振腔中。再依次通过一个二分之一波长相位延迟片、偏振分束棱镜调节进入光学谐振腔的光强,最后经过一个四分之一波长相位延迟片后耦合进入高精度光学谐振腔。通过四分之一波长相位延迟片和偏振分束棱镜可以调节光腔反射光进入PDH锁频探测器的光强。



DL: diode laser;  $M_x$ =reflect mirror; BF: bandpass filter; HFC: high finesse cavity; EF: edge filter; PD: photodetector; FG: function generator

图 1 腔增强拉曼光谱装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the cavity-enhanced Raman spectroscopy setup

光学谐振腔由两片直径为 25.4 mm 的高反射镜组成, 高反射镜曲率半径为 1 m, 粘在长度为 0.9 m 的石英玻璃管两端, 对应的腔纵模之间的频率差, 即自由光谱范围  $\nu_{FSR}$  约为 166 MHz。腔的反射率  $R$  与衰荡时间  $\tau$  相关, 可表示为

$$\tau = \frac{L}{c(1 - R + \alpha L)} \quad (1)$$

利用光腔衰荡光谱方法, 测得真空干涉腔的衰荡时间  $\tau$  为 30  $\mu$ s, 通过 (1) 式确定高反射镜的反射率  $R$  为 99.99%。腔的精细度  $F$  和腔纵模线宽  $\Delta\nu$  可分别表示为

$$F = \frac{\pi \sqrt{R}}{1 - R} \quad (2)$$

$$\Delta\nu = \frac{\nu_{FSR}}{F} \quad (3)$$

计算得到  $F = 31400$ ,  $\Delta\nu = 5.3$  kHz。通过 PDH 锁频技术将激光锁定在谐振腔的纵模上, 增大反馈带宽, 激光线宽可以压窄到小于谐振腔的纵模线宽<sup>[24]</sup>。

装置中 PDH 锁频部分的结构如下: 通过函数发生器给激光器输出一个频率为 17.9 MHz 的调制信号, 使激光产生两个边带。激光经光学谐振腔的反射光与相同频率的解调信号混频后产生误差信号, 输入 PID 比例积分微分反馈放大器。一路慢反馈信号输出到激光器的压电陶瓷 (PZT) 调制端口, 另一路快反馈信号输出到激光器的电流调制端口。通过 PDH 锁频技术, 保证了连续光与谐振腔持续共振, 也大大提高了激光耦合效率, 使腔内功率  $P_c$  显著增强。光腔的透射功率  $P_t$  可以通过以下公式计算得到<sup>[25]</sup>

$$F = \frac{2\pi}{T_{out} + T_{in} + L_{in} + L_{out} + 2\alpha L} \quad (4)$$

$$\frac{P_t}{P_{in}} = \frac{4T_{in}T_{out}}{(T_{out} + T_{in} + L_{in} + L_{out} + 2\alpha L)^2} \quad (5)$$

$$\frac{P_c}{P_{in}} = \frac{4T_{in}}{(T_{out} + T_{in} + L_{in} + L_{out} + 2\alpha L)^2} \quad (6)$$

式中:  $T_{in}$  和  $T_{out}$  为组成谐振腔的两面高反射镜对光强的透射率,  $L_{in}$  和  $L_{out}$  为两面高反射镜对光强的损耗率, 认为两面高反射镜具有相同的参数, 忽略瑞利散射和气体吸收的影响, 测得 PDH 锁频后的进腔功率  $P_{in}$  和

透射功率  $P_t$ , 已知腔的精细度  $F$ , 通过以上公式即可推导到高反镜的透射率大小为  $2 \times 10^{-5}$ , 损耗率大小为  $8 \times 10^{-5}$ , 最后得到腔内功率  $P_c$ 。此处利用 PDH 锁频技术将激光锁定在高精细度光学谐振腔中, 最高能实现约 13 W 的腔内激光功率, 功率增益系数为 1900。

PDH 锁频后的透射光经过三个长波通滤光片 (EF, 截止波长分别为 435、435、420 nm, FGL435/FGL420), 充分阻止了来自主激光和瑞利散射带来的影响, 抑制了光谱噪声。拉曼散射光通过长波通滤光片, 由焦距为 50 mm 透镜聚焦进入光栅光谱仪 (Andor750), 由 CCD 相机 (DV401A-BVF, 200-1100 nm) 记录。在这个实验中, 使用的光栅刻度为 1200 grooves/mm, 相机线阵工作在 FVB 模式下, 以 100 kHz 水平像素读出率计算垂直像素, 预放大增益为 1 $\times$ 。拉曼峰的峰宽受限于多普勒展宽和仪器展宽, 由于光谱仪的分辨率较差 (0.03~0.06 nm), 导致拉曼峰的峰宽远远大于多普勒峰宽。测定气体分子振动跃迁的精细结构也受限于光谱仪的分辨率, 在实际测量时可选用刻度更高的光栅进行测量, 以提供更高的仪器分辨率。

## 2 实验结果与讨论

为了测试系统的灵敏度, 对  $N_2$  进行了拉曼光谱测量。图 2(a) 是积分时间为 100 s 条件下, 50 kPa  $N_2$  的拉曼光谱测量结果。为了记录  $N_2$  的不同  $J$  值的 S 支和 O 支跃迁结果, 使用了分辨率更高的 2500 grooves/mm 光栅, 以获得更高精度和散射强度的拉曼光谱结果, 拉曼位移 2330  $cm^{-1}$  对应于  $N_2$  的 Q 支跃迁 (参见表 1); 图 2(b) 为图 2(a) 中阴影部分放大结果, 显示了  $N_2$  的 S(0)~S(22) 和 O(2)~O(22) 的振转拉曼跃迁谱线。对于偶数和奇数  $J$  值,  $N_2$  的拉曼谱线强度出现强弱交替现象, 对应的拉曼散射强度比为 2:1, 符合核交换对称性。O(5) 和 O(6) 之间的峰是  $^{14}N^{15}N$  分子的 Q 支振转拉曼跃迁。

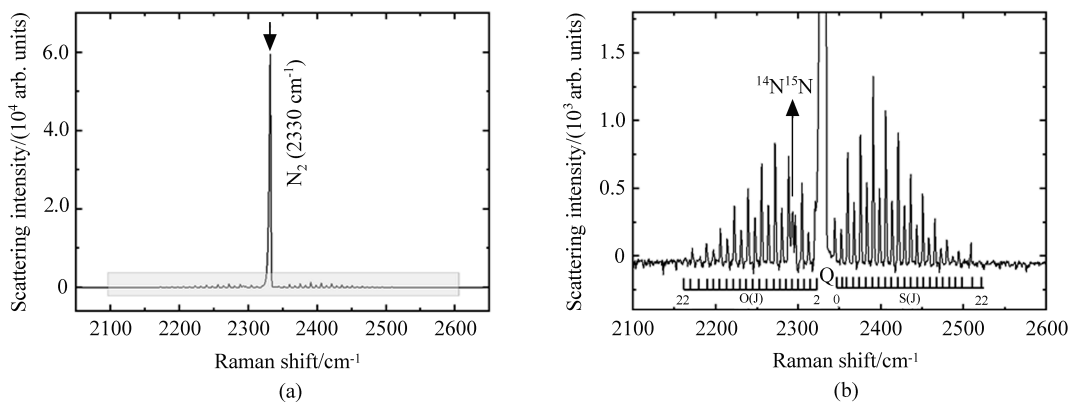


图 2 (a) 100 kPa  $N_2$  的拉曼光谱图, 积分时间为 100 s; (b)  $N_2$  的振转拉曼跃迁谱线

Fig. 2 (a) Raman spectrum of 100 kPa  $N_2$ . The exposure time is 100 s; (b) The vibration-rotation Raman transitions of  $N_2$

在  $H_2$  的痕量测量工作中, 首先选择合适的振转拉曼跃迁谱线进行分析。综合考虑长波通滤光片的起始波长和跃迁谱线对应的拉曼散射截面 (参见表 1), 选择拉曼位移在 4155  $cm^{-1}$  处的  $H_2$  的振转拉曼跃迁谱线进行分析。设置腔内功率为 13 W, 在腔内充 600 Pa  $H_2$  进行测量。图 3 显示了拉曼位移在 4155  $cm^{-1}$  处的 600 Pa 氢气的光谱测量结果, 四条分立的谱线分别对应于  $H_2$  的 Q(0)~Q(3) 的振转拉曼跃迁, 其中 Q(1) 强度最高。由于自旋态的不同, Q 支的单个带由转动基态的热布居决定, 奇偶  $J$  值之间的强度存在一定关系。氢分子存在两种核自旋态 ( $I = 1$  和  $I = 0$ ), 所测得的  $Q_1(0)$  和  $Q_1(2)$  来自于仲氢 (para- $H_2$ ),  $Q_1(1)$  和  $Q_1(3)$  来自于正氢 (ortho- $H_2$ )<sup>[17]</sup>。

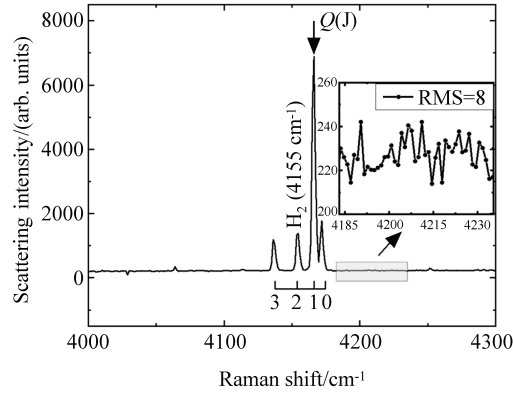


图 3 600 Pa H<sub>2</sub> 的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectrum of 600 Pa H<sub>2</sub>

表 1 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的拉曼位移及相对于 N<sub>2</sub> 的拉曼散射截面

Table 1 Raman shifts of nitrogen and hydrogen gas and relative Raman cross sections related to N<sub>2</sub>

| Molecule       | Transition         | Relative Raman cross section<br>(Related to N <sub>2</sub> ) <sup>[26]</sup> | Raman shift/cm <sup>-1</sup> | Peak position/nm |
|----------------|--------------------|--|------------------------------|------------------|
| N <sub>2</sub> | Q <sub>1</sub> (1) | 1  | 2330                         | 454.6            |
| H <sub>2</sub> | S <sub>0</sub> (1) | 4.66   | 587                          | 421              |
|                | Q <sub>1</sub> (1) | 2.0  | 4155                         | 496              |

为了确定装置的极限灵敏度, 检测限  $L_{OD}$  是衡量装置灵敏度的重要参数, 通过公式  $L_{OD} = 3P/R_{SN}$  计算。在本实验中, 通过 Gaussian 拟合得到拉曼峰的高度  $h$  作为信号强度; 在相同的进腔功率和积分时间条件下测量空腔的拉曼光谱, 取 7 个空白光谱的结果平均作为背景, 将 H<sub>2</sub> 拉曼峰测量结果扣除背景, 取基线计算得到标准偏差 (RMS), 作为噪声强度  $N$ , 图 3 中的插图标注了基线的标准偏差。已知气体压力和信噪比  $R_{SN} = h/N$ , 即可计算得到该装置测量气体的  $L_{OD}$ 。选择 H<sub>2</sub> 的 Q(1) 谱线分析得到拉曼散射强度, 测量了不同积分时 H<sub>2</sub> 的检测限, 表 2 表明散射强度 (峰高  $h$ ) 与积分时间成极好的线性关系, 同时也表明了系统的长期稳定性。理论上, 保持实验过程中其它条件相同, 峰高与积分时间成正比, 存在的白噪声与积分时间的 1/2 次方成正比。因此,  $L_{OD}$  (或信噪比) 与积分时间平方根成线性变化, 可通过增加积分时间降低检测限。计算了不同积分时间下 H<sub>2</sub> 的检测限, 结果见表 2。积分时间由 20 s 增加到 100 s, 检测限由 3.9 Pa 减小到 2 Pa, 积分时间对信噪比的改善小于预期, 表明还存在其它噪声带来的影响, 如电子学噪声、杂散光以及产生的荧光的影响, 但增大积分时间仍是一种易于实现的提高信噪比和检测限 ( $L_{OD}$ ) 的方法。

表 2 不同积分时间下的检测限

Table 2 Limits of detection at different exposure times

| Exposure time/s | $L_{OD}/Pa$ | $h$  | $N$ |
|-----------------|-------------|------|-----|
| 20              | 3.9         | 1394 | 3   |
| 50              | 2.7         | 3570 | 5.4 |
| 100             | 2           | 7289 | 8   |

拉曼散射光的强度  $I_{Raman}$  与多种因素相关, 可表示为<sup>[21]</sup>

$$I_{\text{Raman}} = \varepsilon I_{\text{Laser}} \frac{N}{V} l_{\text{eff}} \sigma_{\text{Raman}}, \quad (7)$$

式中:  $\varepsilon$  是总探测效率,  $I_{\text{Laser}}$  是激光强度,  $N/V$  是分子数密度,  $l_{\text{eff}}$  是有效的相互作用长度,  $\sigma_{\text{Raman}}$  是分子的散射截面。

为了验证该系统在不同条件下对  $\text{H}_2$  的定量测量能力, 测量了不同压力和不同进腔功率条件下  $\text{H}_2$  的拉曼光谱。选择  $\text{H}_2$  的 Q(1) 谱线分析得到拉曼散射强度, 图 4(a)、(b) 表明, 散射强度 (峰高) 与气体压力、进腔功率成极好的线性关系, 良好的线性度证明此系统非常适合对氢气等分子进行定量检测。由于自发拉曼光谱无法直接获得样品浓度, 实际测量时仅需要利用已知浓度的氢气对系统进行标定, 通过比较样品气与标样气体的拉曼散射强度即可实现定量分析。

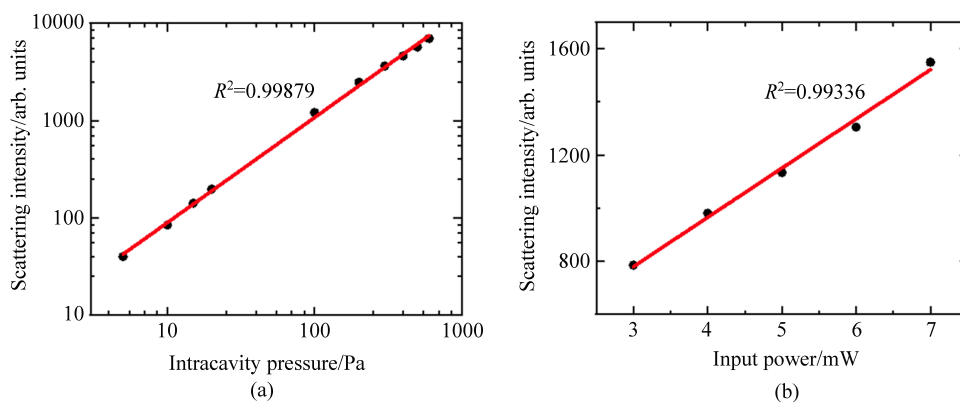


图 4 (a) 腔内激光功率为 13 W, 积分时间为 100 s, 散射强度随  $\text{H}_2$  压力的变化关系;

(b) 腔内  $\text{H}_2$  压力为 1 kPa, 积分时间为 20 s, 散射强度随进腔功率的变化关系

Fig. 4 (a) Scattering intensity changes with gas pressure, when the intracavity laser power is 13 W and the exposure time is 100 s;

(b) Scattering intensity changes with input laser power, when the pressure of  $\text{H}_2$  is 1 kPa and the exposure time is 20 s

### 3 结 论

腔增强拉曼光谱法能实现  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  等气相分子的高灵敏度快速检测。搭建了一套基于直线形光学谐振腔的腔增强拉曼光谱装置, 并示范开展痕量氢气检测。使用一对反射率为 99.99% 的高反射镜, 光腔的精细度为 31400, 利用 PDH 锁频技术保证了连续光与谐振腔长期保持共振, 大大提高了激光耦合效率, 腔内功率显著增强。将 7 mW 的功率耦合到光学谐振腔中, 获得 13 W 的腔内功率, 从而大幅提高了拉曼散射强度。在积分时间为 100 s 的条件下, 测得氢气检测限为 2 Pa ( $3\sigma$ )。实验表明拉曼散射强度与进腔功率和气体压力具有良好的线性关系, 示范了腔增强拉曼光谱法在气体定量分析方面的潜力。通过增大激光功率可以进一步提高系统的灵敏度, 从而获得更低的气体检测限。拉曼光谱方法是一种强大的气体传感技术, 该套装置在多气体分析方面也有一定的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] Balat M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(15): 4013-4029.
- [2] Buttner W J, Post M B, Burgess R, et al. An overview of hydrogen safety sensors and requirements [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(3): 2462-2470.

- [3] Spencer C L, Watson V, Hippler M. Trace gas detection of molecular hydrogen H<sub>2</sub> by photoacoustic stimulated Raman spectroscopy (PARS) [J]. *Analyst*, 2012, 137(6): 1384-1388.
- [4] Traidia A, Chatzidouros E, Jouiad M. Review of hydrogen-assisted cracking models for application to service lifetime prediction and challenges in the oil and gas industry [J]. *Corrosion Reviews*, 2018, 36(4): 323-347.
- [5] Smith T W, Hippler M. Cavity-enhanced Raman spectroscopy in the biosciences: *In situ*, multicomponent, and isotope selective gas measurements to study hydrogen production and consumption by escherichia coli [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(3): 2147-2154.
- [6] Hanf S, Bögözi T, Keiner R, *et al.* Fast and highly sensitive fiber-enhanced Raman spectroscopic monitoring of molecular H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for point-of-care diagnosis of malabsorption disorders in exhaled human breath [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 87(2): 982-988.
- [7] Sieburg A, Schneider S, Yan D, *et al.* Monitoring of gas composition in a laboratory biogas plant using cavity enhanced Raman spectroscopy [J]. *Analyst*, 2018, 143(6): 1285-1504.
- [8] Wang P Y, Chen W G, Wang J X, *et al.* Multigas analysis by cavity-enhanced Raman spectroscopy for power transformer diagnosis [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(8): 5969-5977.
- [9] Matisová E, Hrouzková S. Analysis of endocrine disrupting pesticides by capillary GC with mass spectrometric detection [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2012, 9(9): 3166-3196.
- [10] Yang Y, Lin M Q, Tang J, *et al.* Derivatization gas chromatography negative chemical ionization mass spectrometry for the analysis of trace organic pollutants and their metabolites in human biological samples [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412(25): 6679-6690.
- [11] Chauhan P S, Bhattacharya S. Hydrogen gas sensing methods, materials, and approach to achieve parts per billion level detection: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(47): 26076-26099.
- [12] Xing K M, Yang K, Zhang L, *et al.* Simultaneous detection of CO and CO<sub>2</sub> in cigarette mainstream smoke based on TDLAS technology [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2017, 34(1): 81-87.  
邢昆明, 杨柯, 张龙, 等. 基于 TDLAS 技术同时检测卷烟主流烟气中的 CO 和 CO<sub>2</sub> [J]. 量子电子学报, 2017, 34(1): 81-87.
- [13] Xu X Z, Zhao W X, Dong M L, *et al.* Monitoring aerosol extinction with cavity enhanced/ring-down spectroscopy: A brief review [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2014, 31(4): 477-488.  
徐学哲, 赵卫雄, 董美丽, 等. 腔增强/衰荡光谱应用于气溶胶消光检测研究进展[J]. 量子电子学报, 2014, 31(4): 477-488.
- [14] Crosson E R. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor [J]. *Applied Physics B*, 2008, 92(3): 403-408.
- [15] Martin N A, Ferracci V, Cassidy N, *et al.* The application of a cavity ring-down spectrometer to measurements of ambient ammonia using traceable primary standard gas mixtures [J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(8): 219-229.
- [16] Wang C, Sahay P. Breath analysis using laser spectroscopic techniques: Breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits [J]. *Sensors*, 2009, 9(10): 8230-8262.
- [17] Wang P Y, Chen W G, Wan F, *et al.* Cavity-enhanced Raman spectroscopy with optical feedback frequency-locking for gas sensing [J]. *Optics Express*, 2019, 27(23): 33312-33325.
- [18] Wang P, Chen W, Wan F, *et al.* A review of cavity-enhanced Raman spectroscopy as a gas sensing method [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2019, 14(2):1-25.
- [19] Niklas C, Wackerbarth H, Ctistis G. A short review of cavity-enhanced Raman spectroscopy for gas analysis [J]. *Sensors*, 2021, 21(5): 1698-1718.
- [20] Ismail N, Kores C C, Geskus D, *et al.* Fabry-Pérot resonator: Spectral line shapes, generic and related Airy distributions, linewidths, finesses, and performance at low or frequency-dependent reflectivity [J]. *Optics Express*, 2016, 24(15): 16366-16389.

- [21] Weller L, Kuvshinov M, Hochgreb S. Gas-phase Raman spectroscopy of non-reacting flows: Comparison between free-space and cavity-based spontaneous Raman emission [J]. *Applied Optics*, 2019, 58(10): 92-103.
- [22] Taylor D J, Glugla M, Penzhorn R D. Enhanced Raman sensitivity using an actively stabilized external resonator [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(4): 1970-1976.
- [23] Hippler M. Cavity-enhanced Raman spectroscopy of natural gas with optical feedback cw-diode lasers [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(15): 7803-7809.
- [24] Black E D. An introduction to Pound-Drever-Hall laser frequency stabilization [J]. *American Journal of Physics*, 2000, 69(1): 79-87.
- [25] Ma L S, Ye J, Dubé P, Hall J L. Ultrasensitive frequency-modulation spectroscopy enhanced by a high-finesse optical cavity: Theory and application to overtone transitions of  $C_2H_2$  and  $C_2HD$  [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1999, 16(12): 2255-2268.
- [26] Fenner W R, Hyatt H A, Kellam J M, *et al.* Raman cross section of some simple gases [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1973, 63(1): 73-77.