

文章编号 1004-924X(2014)10-2617-05

## 适用于大气分子低温光谱实验的低温吸收池

马宏亮<sup>1,3</sup>, 孙明国<sup>2,3</sup>, 曹振松<sup>1</sup>, 黄印博<sup>1</sup>, 王贵师<sup>1,2</sup>, 高晓明<sup>1,2</sup>, 饶瑞中<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所 大气成分与光学重点实验室, 安徽合肥 230031;

2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所 大气物理化学研究室, 安徽合肥 230031;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**设计研制了一套可控温低温吸收池装置,用于系统研究大气分子的低温光谱参数。在之前研制的低温池的基础上,对新研制的低温池的杜瓦瓶与样品池的安装方式,样品池的构造材料以及具体的制冷方法进行了改进,提高了温度稳定性和均匀性。实验显示:在0.5 h监测时间内温度波动小于 $\pm 0.3$  K,温度梯度约为0.03 K/cm。基于新型低温池,结合可调谐半导体激光吸收光谱技术,开展了 $6\,358.654\text{ cm}^{-1}$ 处二氧化碳低温精细光谱测试,获得了二氧化碳吸收谱线的自展宽系数及其温度依赖系数( $n=0.738\pm 0.014$ ),并与相关文献报道的温度依赖系数进行了对比验证。结果表明,该装置可以满足大气分子低温光谱实验的需要。

**关键词:**低温吸收池;低温光谱参数;大气分子;二氧化碳;温度相关;吸收光谱仪

**中图分类号:** O433.5; O657.3 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20142210.2617

## Cryogenic cell for low-temperature spectral experiments of atmospheric molecules

MA Hong-liang<sup>1,3</sup>, SUN Ming-guo<sup>2,3</sup>, CAO Zhen-song<sup>1</sup>,

HUANG Yin-bo<sup>1</sup>, WANG Gui-shi<sup>1,2</sup>, GAO Xiao-ming<sup>1,2</sup>, RAO Rui-zhong<sup>1\*</sup>

(1. *Key Laboratory of Atmospheric Composition and Optical Radiation, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;*

2. *Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;*

3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

\* *Corresponding author, E-mail: rao@aiofm.ac.cn*

**Abstract:** A new controllable cryogenic cell is designed to provide very useful low temperature spectroscopic parameters for a laser atmospheric transmission project and trace gas detection. On the basis of the existing low temperature cryogenic cell, the new developed cryogenic cell improves the installation of a dewar and a sample cell, cell sample materials and concrete cooling method, and increases temperature stability and uniformity of the cell. The experimental results indicate that the new cryogenic cell shows its temperature fluctuations to be less than  $\pm 0.3$  K in monitoring time of 0.5 h and the temper-

收稿日期:2013-10-22;修订日期:2013-11-16.

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(No. 41205021)

ature gradient to be about 0.03 K/cm. Based on the developed cryogenic cell, the low temperature spectroscopy of carbon dioxide at  $6\,358.654\text{ cm}^{-1}$  is measured by using tunable diode laser absorption spectroscopy and the self-broadening coefficient and the temperature-dependent exponent ( $n=0.738\pm 0.014$ ) of the carbon dioxide absorption spectrum are obtained. The results show that the temperature-dependent exponent is in good agreement with that other reports. In conclusion, the cell is able to fulfill the requirements of low temperature absorption spectral experiments of atmospheric molecules.

**Key words:** cryogenic absorption cell; low temperature spectroscopic parameter; atmospheric molecule; carbon dioxide; temperature dependence; absorptive spectrometer

## 1 引言

大气透过率和大气分子吸收光谱参数的精确测量可以为星载痕量气体探测<sup>[1]</sup>和卫星导航<sup>[2]</sup>工作波段的选择等提供必要的参考依据,因此它对于激光大气传输工程和高分辨率遥感探测技术<sup>[3]</sup>有重要的意义。由于地球大气在垂直方向上存在巨大的温度差异,大气成分的精确测量需要准确掌握气体分子的吸收线形及光谱参数随温度的变化规律<sup>[4]</sup>。利用吸收池,通过控制温度、压力等参数模拟低温环境是研究大气分子的低温光谱参数的一种重要手段。在过去的几十年里,国外相继研制出多种类型的低温吸收池。Smith等<sup>[5]</sup>采用玻璃制造的吸收池结合傅里叶变换光谱仪对甲烷振动带低温光谱参数进行了研究。McKellar等<sup>[6]</sup>研制的 White 型吸收池可以冷却到液氮温度,吸收光程长达 200 m,可用于研究二分子聚合物和范德瓦尔斯分子。Helou等<sup>[7]</sup>报道了最低温度可达 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 用于测量腐蚀性气体的吸收池。Mantz等<sup>[8]</sup>研制了第一个长度为 4.24 cm,应用碰撞冷却技术的红外吸收池。随着工程技术的发展,吸收池的性能得到了极大的提高。Didier等<sup>[9]</sup>研制的基于碰撞冷却技术的新型 Herriott 吸收池不仅增加了吸收光程,而且具有良好的温度稳定性和温度均匀性。Y. Perez-Delgado等<sup>[10]</sup>把离轴腔衰荡光谱技术应用于低温吸收池,测量得到氧气的最小吸收峰值为  $1.5\times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$ 。国内关于研究大气分子低温光谱参数吸收池的报道还很少。高伟等研制了用于研究甲烷分子低温吸收光谱的可连续控温吸收池<sup>[11]</sup>,其温度稳定性为  $\Delta T<\pm 1\text{ K}$ 。

吸收池的温度波动以及温度梯度会影响气

体分子一些低温光谱参数的精度。为研制一套可模拟垂直大气温度梯度的吸收池装置,本文在之前研制的可连续控温低温吸收池<sup>[11]</sup>的基础上,改进了低温池的杜瓦瓶与样品池的安装方式,样品池的构造材料以及具体的制冷方法等方面。基于新型低温吸收池,结合可调谐半导体激光吸收光谱技术测量了  $6\,358.654\text{ cm}^{-1}$ 处二氧化碳吸收谱线的自加宽系数和温度依赖系数,并与 A. Predoi-Cross等<sup>[12]</sup>的研究结果进行了对比。该吸收池的体积更小,温度稳定性更高,温度分布更均匀,更加适用于大气分子低温精细光谱参数的研究。

## 2 低温吸收池的结构和温度稳定性测试

可连续控温低温吸收池杜瓦瓶的容积为 10 L,样品池与杜瓦瓶分别安装在两个真空外壳内,这种结构使得低温池体积较大<sup>[11]</sup>。低温吸收池的样品池由无氧铜制作的制冷块和两个铝制池壁构成。降温时,液氮流过制冷块使吸收池温度降低,制冷块再通过热传导冷却连接在两端的样品池壁。实验发现,这样的结构和制冷方式存在降温时间过长,温度稳定性差,样品池温度梯度大等问题。因此,本文针对之前研制的低温吸收池的结构进行了改进。如图 1 所示,样品池两端通过吊杆与真空壳顶盖连接并悬挂在杜瓦瓶下,减小杜瓦瓶容积,杜瓦瓶与样品池都封在真空外壳内,使低温池具有良好的便携性;杜瓦瓶与样品池之间用来流通液氮(或低温氮气)的钢管采用倒“U”型结构,可增加钢管的流通长度,减小热传导对样品池温度稳定性的影响;铜管采用螺旋结构嵌在

样品池壁内,以增加与样品池壁的接触面积,提高样品池的冷却速度(经检验降温幅度适宜为 1.5 K/min)和均匀度,有助于减小样品池的温度梯度。

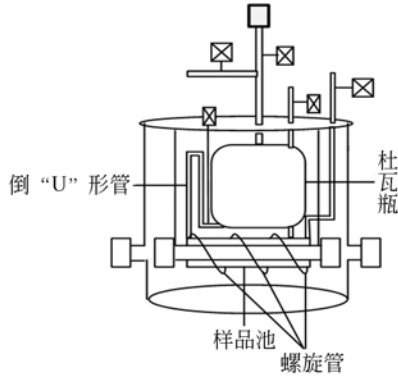


图 1 低温吸收池剖面示意图  
Fig. 1 Cutaway view of cryogenic cell

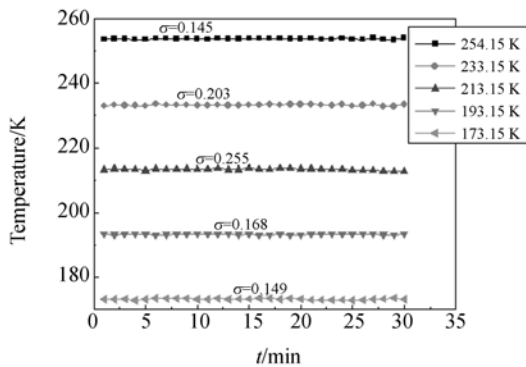


图 2 样品池的温度稳定性  
Fig. 2 Temperature stability of sample cell

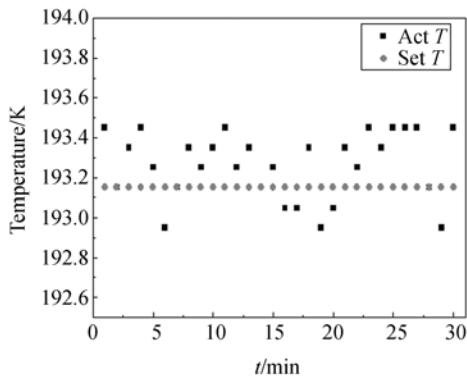


图 3 193.15 K 时样品池的温度稳定性  
Fig. 3 Temperature stability at 193.15 K

制冷源采用液氮,新型低温吸收池的温度可以降到液氮温度附近。由于所研究的是大气分子

的低温吸收光谱参数,因此,选择 254.15, 233.15, 213.15, 193.15, 173.15 K 这 5 个温度点检验低温池的温度稳定性。如图 3 所示,测试时间为 0.5 h,每个设定温度点样品池的温度变化均在 ±0.3 K 内,与参考文献[11]报道的 ±0.8 K 相比,温度稳定性有了提高。图 3 为设定温度为 193.15 K 时,低温池的温度稳定性情况。

### 3 CO<sub>2</sub> 低温光谱实验

为检验低温吸收池的性能,实验采集了不同温度下一定浓度的 CO<sub>2</sub> 气体分子在 6 358.654 cm<sup>-1</sup> 处的吸收光谱,如图 4 所示。实验期间,样品池的温度稳定性优于 ±0.3 K,两个相距 10 cm 的温度传感器之间的温差小于 0.3 K。随着温度的降低,更多的分子布居于振动基态,使得谱线的吸收强度逐渐增强;同时,吸收谱线的多普勒宽度减小,线形也变得更尖锐。

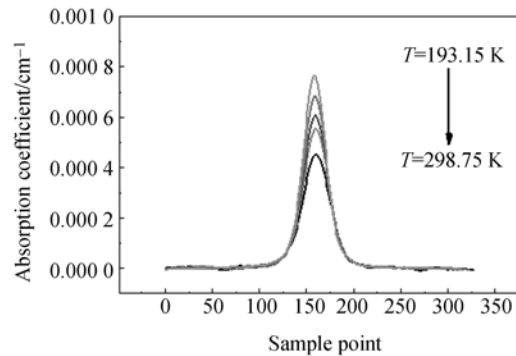


图 4 193.15~298.75 K 下 CO<sub>2</sub> 吸收系数随温度的变化曲线

Fig. 4 Absorption coefficients of CO<sub>2</sub> at temperatures between 193.15—298.75 K

图 5 给出了温度为 233.15 K,压力为 1 382 Pa 时,CO<sub>2</sub> 位于 6 358.654 cm<sup>-1</sup> 处谱线的吸收光谱和对应的拟合残差。采用 Voigt 线型拟合实验数据,拟合过程中谱线的多普勒展宽值固定在理论值上,拟合数据残差的标准偏差为 3.76 × 10<sup>-5</sup>。

纯气体谱线的自加宽系数与实验得到的洛伦兹半宽 Δν<sub>L</sub> 的关系为:

$$\Delta \nu_L = p \gamma_{\text{self}}(T) . \quad (1)$$

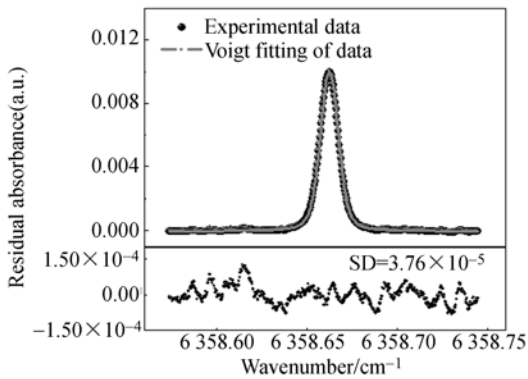


图 5 温度为 233.15 K, 压强为 1 382 Pa 时, 6 358.654  $\text{cm}^{-1}$  处二氧化碳吸收谱线的 Voigt 线型拟合结果及其残差

Fig. 5 Voigt fitting and residual of  $\text{CO}_2$  spectrum at 6 358.654  $\text{cm}^{-1}$  with sample temperature of 233.15 K and total pressure of 1 382 Pa

自加宽系数与温度的关系式可表示为:

$$\gamma_{\text{self}}(T) = \gamma_{\text{self}}(T_0) \left[ \frac{T_0}{T} \right]^n, \quad (2)$$

式中:  $p$  为气体的总压力,  $\gamma_{\text{self}}$  为参考温度下的自展宽系数,  $\gamma_{\text{self}}(T)$  为温度为  $T$  时实验得到的自展宽系数,  $n$  为自展宽系数的温度依赖系数。

由 Voigt 线型拟合得到谱线的洛伦兹半宽, 根据式(1), 通过线性拟合不同压力下谱线的洛伦兹半宽得到其自加宽系数, 如图 6 所示。根据上述方法得到 4 组温度 253.15, 233.15, 213.15, 193.15 K 的自加宽系数分别为 0.110 9, 0.117 2, 0.125 6, 0.135 3。图 7 所示为根据式(2)对不同温度下自展宽系数进行拟合的结果, 其

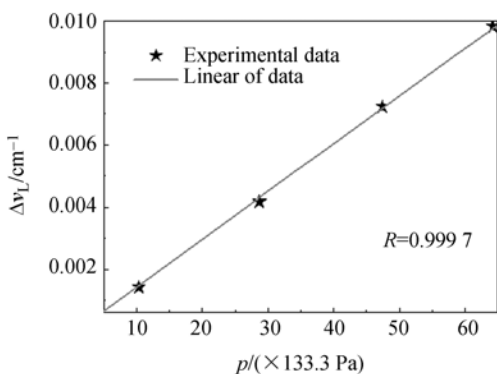


图 6 温度为 233.15 K 时,  $\Delta\nu_L$  作为压力的函数拟合图  
Fig. 6 Fitting of  $\Delta\nu_L$  as a function of pressure for transition of  $\text{CO}_2$  at 233.15 K

斜率为温度依赖系数  $n=0.738 \pm 0.014$ , 这与 A. Predoi-Cross 等<sup>[12]</sup> 分别采用 Voigt 线型和 SDV 线型拟合得到的温度依赖系数 0.736 和 0.740 相接近。由于样品池温度稳定性的提高以及较小的温度梯度, 因此测得的温度依赖系数的不确定性以及拟合时的线性度相比于文献[11]都有一定的提高。

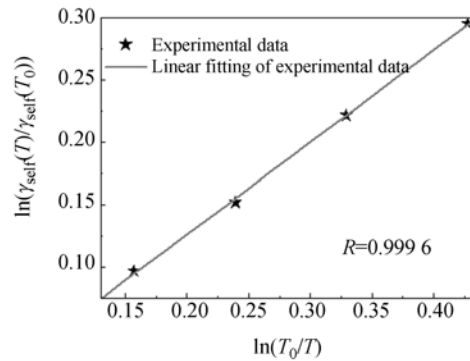


图 7 193.15~253.15 K  $\ln[\gamma_{\text{self}}(T)/\gamma_{\text{self}}(T_0)]$  作为  $\ln(T_0/T)$  函数的拟合图

Fig. 7 Fitting of  $\ln[\gamma_{\text{self}}(T)/\gamma_{\text{self}}(T_0)]$  as a function of  $\ln(T_0/T)$  for transition of  $\text{CO}_2$  using self-broadened widths measured in 193.15–253.15 K

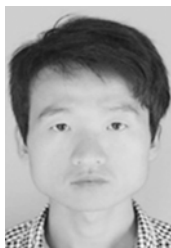
## 4 结 论

本文在可连续低温吸收池的基础上, 改进设计了一套新型可控温吸收池装置。正常工作情况下, 新型低温吸收池的温度波动小于  $\pm 0.3$  K, 温度梯度很小, 约为 0.03 K/cm。通过 6 358.654  $\text{cm}^{-1}$  处  $\text{CO}_2$  低温光谱实验, 获得了该谱线吸收系数随温度的变化趋势以及自加宽系数及其温度依赖系数  $n$ 。与 A. Predoi-Cross 等测得的  $n$  值进行对比显示: 新型低温吸收池的控温性能优良, 测得的低温光谱参数可靠, 可以应用于大气分子低温吸收光谱研究。下一步研究将围绕增加样品池吸收光程展开, 以进一步提高其温度稳定性, 减小温度梯度, 使其可应用于大气分子较弱的吸收谱线低温光谱参数的测量实验。

## 参考文献:

- [1] 周海金,刘文清,司福祺. 星载大气痕量气体差分吸收光谱仪杂散光抑制[J]. 光学精密工程,2012,20(11):2331-2337.  
ZHOU H J, LIU W Q, SI F Q. Stray light suppression of space-borne differential optical absorption spectrometer for monitoring atmospheric trace gas [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(11): 2331-2337. (in Chinese)
- [2] 孙俊,张世杰,李葆华. 利用地球紫外和恒星可见光的卫星自主导航[J]. 光学精密工程,2013,21(5):1192-1198.  
SUN J, ZHANG SH J, LI B H. Autonomous navigation based on star light and ultraviolet earth sensors [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(5):1192-1198. (in Chinese)
- [3] 曲艺. 大气光学遥感监测技术现状与发展趋势[J]. 中国光学, 2013,6(6):834-840.  
QU Y. Technical status and development tendency of atmosphere optical remote and monitoring [J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(6):834-840. (in Chinese)
- [4] MONDELAIN D, CAMY-PEYRET C, DENG W, *et al.*. Study of molecular line parameters down to very low temperature [J]. *Appl. Phys. B*, 2008, 90:227-233.
- [5] SMITH M A H, RINSLAND C P, DEVI V M, *et al.*. Temperature dependence of broadening and shifts of methane lines in the  $V_4$  band [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 1992, 48:1257-1272.
- [6] MCKELLAR A R W, WATSON J K G, HOWARD B J. The NO dimer:  $^{15}\text{N}$  isotopic infrared spectra, line-widths, and force field [J]. *Mol. Phys.*, 1995, 86: 273-286.
- [7] HELOU Z E, ERBA B, CHURASSY S, *et al.*. Design and performance of a low-temperature-multi-pass-cell for absorbance measurements of atmospheric gases. Application to ozone [J]. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2006, 101: 119-128.
- [8] MANTZ A W, HENRY A, VALENTIN A. Stabilized tunable diode laser measurements of the P(2) line in the  $^{13}\text{CO}$  fundamental band broadened by helium at temperatures between 11.5 and 298.6 K [J]. *J. Mol. Spectrosc.*, 2001, 207:113-119.
- [9] MONDELAIN D, CLAUDE C P, MANTZ A W, *et al.*. Performance of a Herriott cell, designed for variable temperatures between 296 and 20 K [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2007, 241: 18-25.
- [10] PEREZ-DELGADO Y, MANZANARES C E. Low temperature cavity ring down spectroscopy with off-axis alignment; application to the  $A$ - and  $\gamma$ -bands of  $\text{O}_2$  in the visible at 90 K [J]. *Appl. Phys. B*, 2012, 106:971-978.
- [11] 高伟,曹振松,袁恽谦,等. 可连续控温低温吸收池的研制及其应用 [J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(3):858-861.  
GAO W, CAO ZH S, YUAN Y Q, *et al.*. Design of a controllable low temperature cell and application [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3):858-861. (in Chinese)
- [12] PREDOI-CROSS A, LIU W, MURPHY R, *et al.*. Measurement and computations for temperature dependences of self-broadened carbon dioxide transitions in the  $30012 \leftarrow 00001$  and  $30013 \leftarrow 00001$  bands [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2010, 111: 1065-1079.

## 作者简介:



马宏亮(1987-),男,山东济宁人,博士研究生,2011年于济宁学院获得学士学位,主要从事分子低温吸收光谱方面的研究。E-mail: hlgm@foxmail.com

## 导师简介:



饶瑞中(1963-),男,安徽界首人,研究员,博士生导师,1984年于合肥工业大学获得学士学位,1987年于电子科技大学获得硕士学位,1999年于中国科学院获得博士学位,主要从事激光大气传输前沿物理问题、大气介质对成像质量的影响、大气湍流的光学特征及其光学测量方法等方面的研究。E-mail: rao@aiofm.ac.cn