

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2023.05.001

光学气体吸收池的研究进展

王玉婷, 江贵生, 李伶俐, 张启磊, 汪亚, 刘清海, 纪娟娟,
查申龙, 张钰, 张惠, 马宏亮*

(安庆师范大学电子工程与智能制造学院, 安徽 安庆 246133)

摘要: 光学气体吸收池可以模拟气体分子的吸收环境并提供较长的吸收光程, 因此被广泛应用于气体分子光谱测量以及痕量气体检测等领域。从常温和变温两个角度综述了光学气体吸收池的发展历程, 首先介绍了应用于常温气体测量的 White 型、Chernin 型、Herriott 型、环型光学气体吸收池的结构原理以及相关应用, 并分析了相应的优缺点; 随后总结了应用于变温气体测量的光学气体吸收池的技术工艺、主要性能指标、结构特点及应用; 最后, 对光学气体吸收池的发展前景进行了展望。

关键词: 光学气体吸收池; 气体检测; 激光吸收光谱

中图分类号: O433

文献标识码: A

文章编号: 1673-6141(2023)05-401-019

Development review of optical gas absorption cell

WANG Yuting, JIANG Guisheng, LI Lingli, ZHANG Qilei, WANG Ya, LIU Qinghai,
JI Juanjuan, ZHA Shenlong, ZHANG Yu, ZHANG Hui, MA Hongliang*

(School of Electronic Engineering and Intelligent Manufacturing, Anqing Normal University, Anqing 246133, China)

Abstract: As it can simulate the absorption environment of gas molecules and provide a long absorption optical path, optical gas absorption cell has been widely used in gas molecular spectroscopy, trace gas detection and other fields. The development of optical gas absorption cell is reviewed from the perspectives of normal temperature and variable temperature in this work. Firstly, the principle and application of White cell, Chernin cell, Herriott cell and Circular multipass optical gas absorption cell used in room temperature gas measurement are introduced, and the corresponding advantages and disadvantages are analyzed. Then, the technology, main performance indexes, structure characteristics and applications of the optical gas absorption cell used in variable temperature gas measurement are described. Finally, the future development of optical gas absorption cell is prospected.

Key words: optical absorption cell; gas detection; laser absorption spectrum

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41805014), 安徽省高校优秀青年人才支持计划项目 (gxyqZD2020032), 安徽省教育厅自然科学基金重点项目 (KJ2021A0637, KJ2019A0566), 安徽省自然科学基金项目 (2108085QD182), 安庆师范大学硕士研究生学术创新项目 (2021yjsYJXM01), 安徽高校省级科学研究项目 (KJ2018A0370)

作者简介: 王玉婷 (1997-), 女, 浙江湖州人, 硕士研究生, 主要从事光学吸收池方面的研究。E-mail: 13615729240@163.com

导师简介: 江贵生 (1973-), 安徽潜山人, 硕士, 教授, 硕士生导师, 主要从事传热学和热工程学等方面的研究。E-mail: jiangguish@aqnu.edu.cn

收稿日期: 2022-01-30; **修改日期:** 2022-03-15

*通信作者。E-mail: hlgma@foxmail.com

0 引言

随着人类社会工业化的飞速发展,在化石能源被大量消耗的同时,大量有害气体排入大气,造成空气质量急剧下降。目前,由大气组分变化所引发的全球气候变化、温室效应、光化学烟雾、酸雨、平流层中臭氧层的破坏甚至森林的减少等问题已经引起人们的极大关注^[1],精确测量大气中的痕量气体(如:CO₂^[2]、CH₄^[3]、NO^[4]、NO₂^[5]等)对了解其环境与气候效应具有重要意义。近年来,随着激光技术的发展,可调谐激光吸收光谱技术^[6]已经成为一种灵敏度高、选择性好、响应快且能实时在线测量气体浓度的有效方法。光学气体吸收池是可调谐激光吸收光谱技术中的一个重要组成部分,它利用入射光在其中多次来回反射增加吸收光程,从而提高待测成分的探测灵敏度。按照应用环境或者模拟环境的温度划分,光学气体吸收池一般可分为常温吸收池和变温吸收池。常温吸收池主要应用在地面环境中痕量气体的检测,如一些工厂区污染气体的浓度检测或者生物医学上呼吸疾病示踪气体的检测。变温吸收池主要用来模拟发动机的内部高温燃烧环境或者各类星球大气层的高低温环境。随着科研人员对地球大气和外星球大气探测的关注,在实验室内利用气体吸收池模拟星球大气环境进行研究已经成为获取这些星球大气特性并为航天探测提供基础实验数据的重要手段^[7],这也促进了温度可控吸收池的快速发展。例如,2011年发射的好奇号火星车上就搭载有光学多通池^[8],用于测量火星大气中CH₄及其同位素比¹³C/¹²C和D/H^[9],这开启了光学多通池在深空探索领域的应用。

目前使用的光学气体吸收池可分为White型^[10]、Chernin型^[11]、Herriott型^[12]、环型^[13]以及衍生出来的多种改进类型。鉴于光学气体吸收池在痕量气体检测和气体分子光谱测量等领域中的重要应用,本文从常温和变温两个方面对现有气体吸收池的发展历程进行了回顾和展望。

1 常用多通型气体吸收池构型

1.1 White型气体吸收池

1942年,美国Esso实验室的White^[10]利用三块具有相同曲率半径的球面镜首次设计了一款光学气体吸收池,称为White池,具体结构如图1所示。图中物镜A和A'并排放置在气体吸收池的一端,A和A'的曲率中心落在场镜B上,B的曲率中心则位于A和A'的中间,通过微调A和A'曲率中心的间距可改变光线在气体吸收池内的反射次数,从而实现不同的吸收光程。如果光束在场镜B上形成的光斑数为N,则光束在White型光学多通池中反射次数n为

$$n = 2N + 2, \quad (1)$$

因此White池内吸收气体总光程L为

$$L = 2(N + 1)d, \quad (2)$$

式中d为White池的腔镜距离。White池结构简单,调节方便,但要求物镜A、A'和场镜B的焦距必须严格相等,这无疑增加了制造难度。此外,由于场镜B上的光点直线排列,造成镜面的利用效率较低,只产生3个光斑点,在3.125 m的基长上获得了25 m的吸收路径长度。

最初的White池镜面利用率低,要想获得较长的吸收光程,只能增加池体的基长,但会造成气体吸收池的体积过大。为克服此类问题,在传统White池的一端添加角镜,使本来要出射的光线达到再入射条件,从而增加光线在镜面上的反射次数,提高吸收光程。例如,法国大气系统校际实验室(LISA)的Doussin等^[14]在

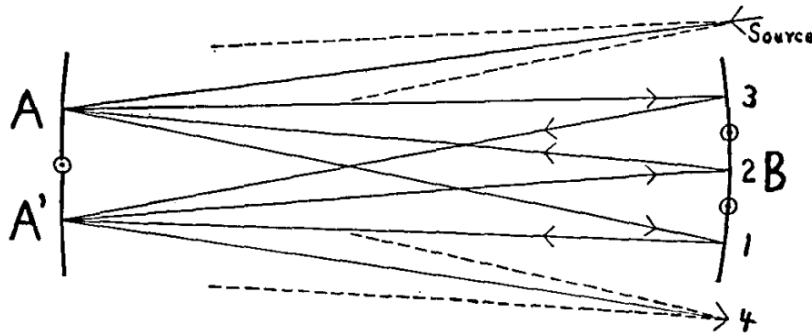


图 1 传统的 White 型气体吸收池^[10]

Fig. 1 Traditional White gas absorption cell^[10]

场镜B上方添加了D、E、F三块反射角镜,使反射光斑点数增加到56,吸收光程达到了672 m,如图2所示。

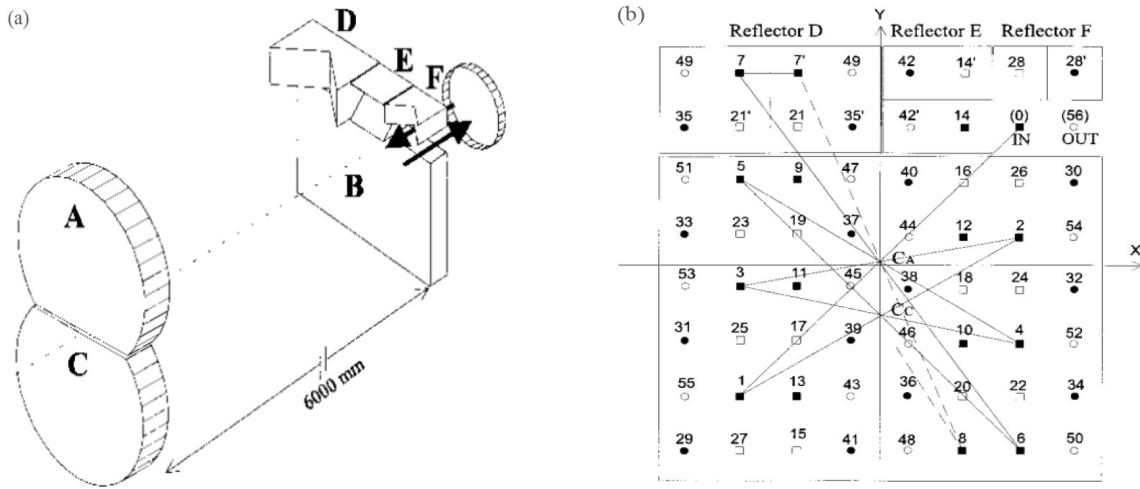


图 2 Doussin 型气体吸收池的结构 (a) 及其光斑图 (b)^[14]

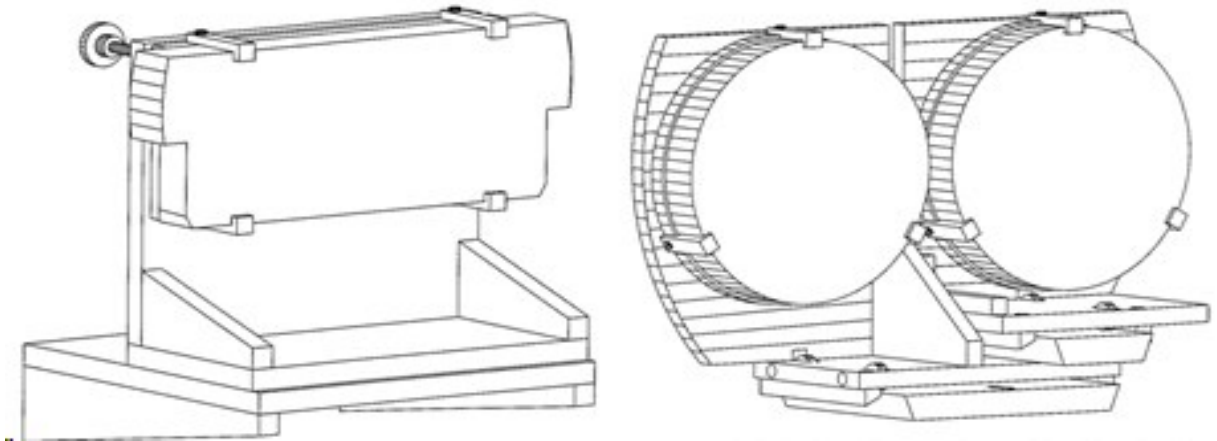
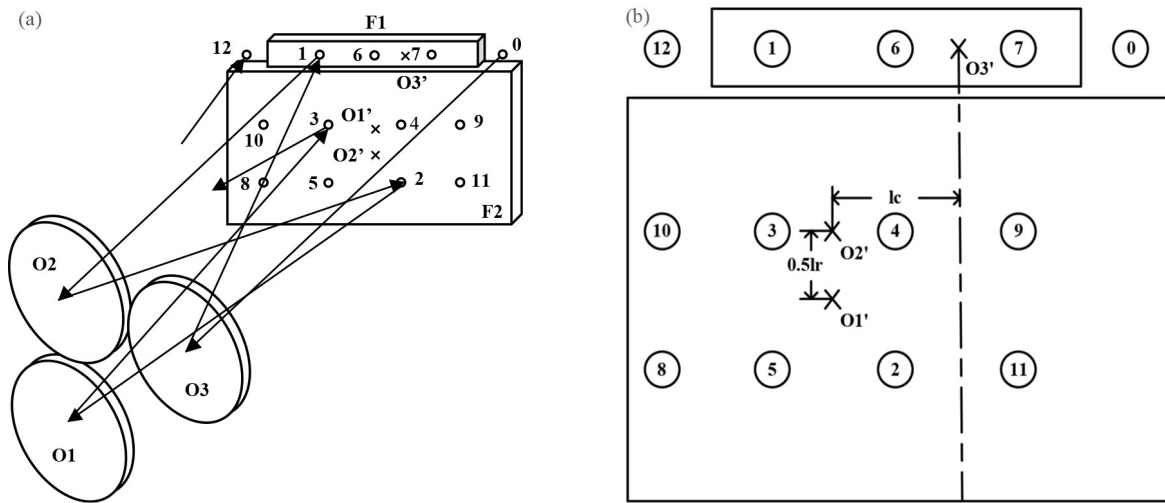
Fig. 2 Structure of Doussin gas absorption cell (a) and its light pattern (b)^[14]

除了添加角镜外,另一种提高镜面利用率的有效方式是改变场镜B的形状,目前比较常见的是“T”字形场镜B^[15,16]。图3为芬兰奥卢大学的Ahonen等^[15]提出的改进型White池,其中场镜B为“T”字形结构。场镜B上的光点一般分布在上下两列,相邻的反射光点处在对角线的两端,这样可以增加反射光点数,该设计能在2.68 m基长条件下提供长达300 m的吸收光程。

目前,White池的光程可以在几米到几百米甚至上千米之间调节,已被广泛应用于可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)和分子光谱测量等领域。然而,由于White池所占体积较大,镜片数量相对较多,且对于装配要求较高,导致其在复杂环境中的应用较为有限。

1.2 Chernin 型气体吸收池

1991年,美国科学院的Chernin等^[11]在White池的基础上设计了Chernin型光学气体吸收池,其结构如图4(a)所示。该吸收池主要包括O1、O2、O3三个物镜和F1、F2两个场镜,其中,物镜与场镜采取共焦放置,通过调节物镜曲率中心落在场镜上的相对位置来改变光斑的行间距和列间距,从而得到不同的有效光程。Chernin

图3 “T”字形 White 池^[15]Fig. 3 “T”-shaped White absorption cell^[15]图4 Chernin型气体吸收池的结构(a)及其光斑图(b)^[11]Fig. 4 Structure of Chernin type gas absorption cell (a) and its light pattern (b)^[11]

型气体吸收池可以在场镜上形成任意行、偶数列的光斑分布,该设计提高了腔镜的有效利用面积。以应用范围最广的三目镜型为例,设光点矩阵的行数为 m ,列数为 n ,那么反射次数 N 可表示为

$$N=2(mn-1). \quad (3)$$

此外,Chernin型气体吸收池结构紧凑、数值孔径大,能较好地校正像差,非常适合与中大型光化学烟雾箱相结合,以研究烟雾箱内的化学过程^[17-21]。例如,中国科学院安徽光学精密机械研究所的方波等^[21]研制了一套基长为1.5 m、光程在3~192 m之间可调的Chernin池,并将其与内径270 mm、容积80 L的石英光化学烟雾腔结合,实现了烟雾腔内OH自由基和NO的原位测量,在108 m的吸收光程下分别获得了 $1.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ (1σ , 4 s)分子数浓度和 1.15×10^{-9} (1σ , 1 s)体积浓度的探测极限。然而,由于Chernin池对装配要求比较高且体积较大,在一定程度上限制了其应用范围,到目前为止还只停留在实验室阶段。

1.3 Herriott型气体吸收池

1964年,美国贝尔电话实验室的Herriott等^[12]利用两块共轴放置的曲率半径 r 相等的球面镜提出了一种

新型气体吸收池结构, 称为 Herriott 型气体吸收池, 其结构如图 5 所示。由图可知, 两块等焦距 f 的球面镜 M1 和 M2 以一定间距 d 共轴放置, 当 $0 < d < 4f$ 时, M1 和 M2 就组成了一个稳定的光学谐振腔, 此时入射到腔内的光束可以在其中来回反射而不逸出。Herriott 池属于典型的傍轴系统, 光线在池内的传输轨迹可使用傍轴近似的 $ABCD$ 矩阵描述, 即

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{2}{r} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

设相邻两次反射在 x - y 面上投影之间的夹角为 θ , 而同一反射镜上相邻反射点间的夹角为 2θ , Herriott 池各结构参数满足

$$N\theta = 2M\pi, \quad (5)$$

$$\cos \theta = 1 - \frac{d}{r}, \quad (6)$$

式中 N 为光线的反射次数, $2M < N$, M 为整数, 反映反射点在镜面表面走过的圆周数。光线通过 M1 上的小孔以某个特定的角度入射并多次往返后, 会在 M1 和 M2 上各自形成如图 5 中所示的圆形光斑。相比于 White 池, Herriott 池结构简单, 稳定性好, 在相同的体积下具有更大的吸收光程。

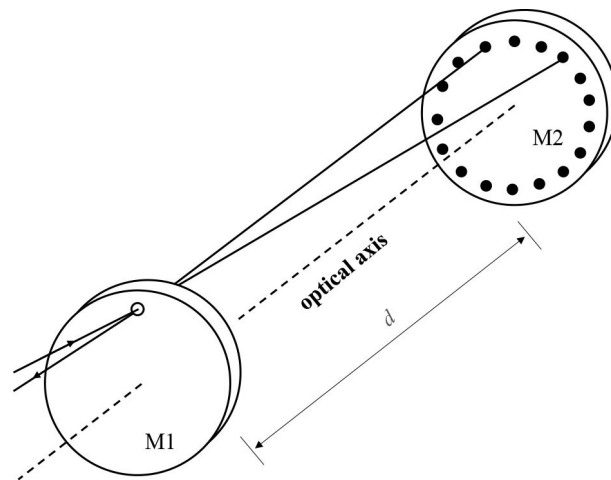


图 5 Herriott 型气体吸收池的结构示意图

Fig. 5 Structural diagram of Herriott type gas absorption cell

从图 5 可看出, Herriott 池光斑只出现在镜面的外圈, 存在镜面利用率不高的问题。为解决此问题, Herriott^[22]使用离散镜使光斑遵循李萨如模式, 或使用小扰动镜使每个球面镜上的椭圆移动并遵循一组新椭圆。这种离散型气体吸收池可以在小体积中获得长光程, 以制造用于存储、滤波或其他逻辑和信号处理的光延迟线 (1.52 m 的基长可以得到 73 m 的光程)。根据这一思想, 美国 Aerodyne 公司的 McManus 等^[23]设计了一种离散镜气体吸收池, 可获得李萨如图形的光斑图案, 如图 6 所示。两套由离散镜组成的不同光程的离轴振荡腔, 一套光程为 100 m, 体积为 3 L, 如图 6 (b) 所示; 另一套光程为 36 m, 体积为 0.3 L, 如图 6 (c) 所示。这两套系统能够获得比普通球面镜腔多 3~4 倍的反射次数, 但只有在 x 方向和 y 方向同时满足重入射条件时光才能从腔内出射。

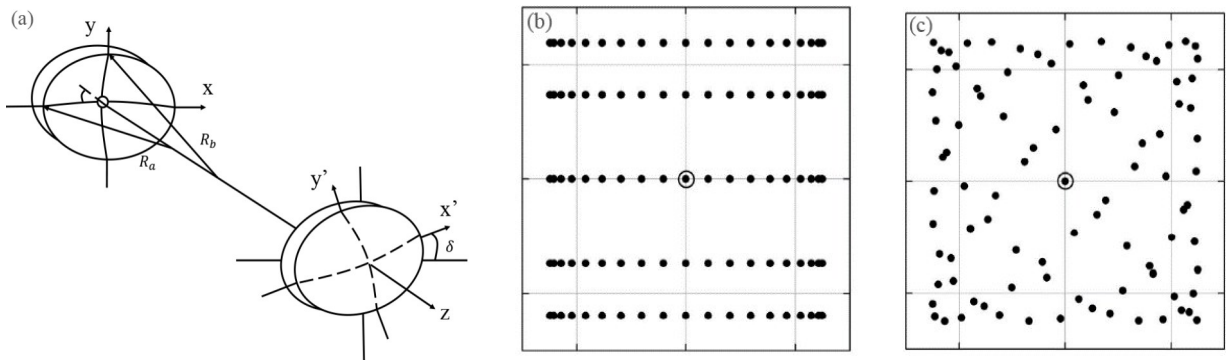


图6 离散型气体吸收池的结构图(a)及其光程为100 m的光斑图(b)和光程为36 m的光斑图(c)^[23]

Fig. 6 Structure of astigmatic type gas absorption cell (a) and its light patterns with optical path of 100 m (b) and 36 m (c)^[23]

由于离散镜片制作十分复杂且成本较高,中国科学技术大学的Hao等^[24]对McManus的设计进行改进,通过使用成本相对较低的柱面镜来实现密集的光斑,在40 cm的镜间距下,通过调整曲率半径分别为77.3 cm和262 cm的镜M1、M2间距的微小变化和镜子的弯曲可得如图7(b)、(c)所示的光斑图。该系统由两个具有不同焦距的柱面镜组成,它们的主轴相互正交,可以更容易地在镜面上获得李萨如图形。不过,该吸收池出光条件依旧苛刻,使得其仅适用于光声光谱探测。

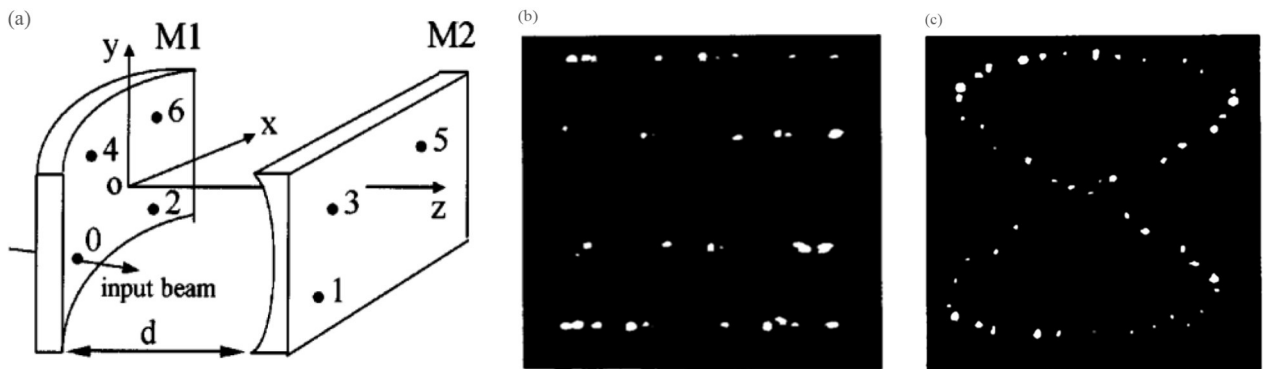


图7 柱面镜气体吸收池的结构图(a)及其曲率半径为77.3 cm的光斑图(b)和曲率半径为262 cm的光斑图(c)^[24]

Fig. 7 Structure of Cylindrical mirror gas absorption cell (a) and its light patterns with curvature radius of 77.3 cm (b) and 262 cm (c)^[24]

2007年,法国奥尔良大学的Robert^[25]提出了一种新型气体吸收池,如图8(a)所示。该系统由两块具有相同曲率半径的球面镜M1和M2组成,将M1切割成上下两块,并使上半面适当旋转一个小角度,这样M1的上半面和下半面与M2之间的光轴产生了一定夹角,从而使得M1的上、下半面与M2之间分别形成一个Herriott池。通过旋转不同的角度能够获得如图8(b)所示的不同光斑图案。Robert池结构简单紧凑、稳定性好、价格低廉,在不增加气体吸收池体积的情况下,能充分利用镜面面积。

密集型光斑图案多通池最早由美国激光传感公司的So和Thomazy^[26]提出,该池使用两块普通的球面镜形成复杂密集的光斑图案。2015年,中国科学院安徽光学精密机械研究所的Liu等^[27]在其基础上设计出了间距为12 cm、体积仅有280 cm³、由两块镀银的球面镜组成的Herriott型气体吸收池,如图9所示。当光线以特定角度入射时,会在镜面上形成如图9(b)所示的7个圆环,产生26.4 m的有效吸收光程,其中图9(b)为

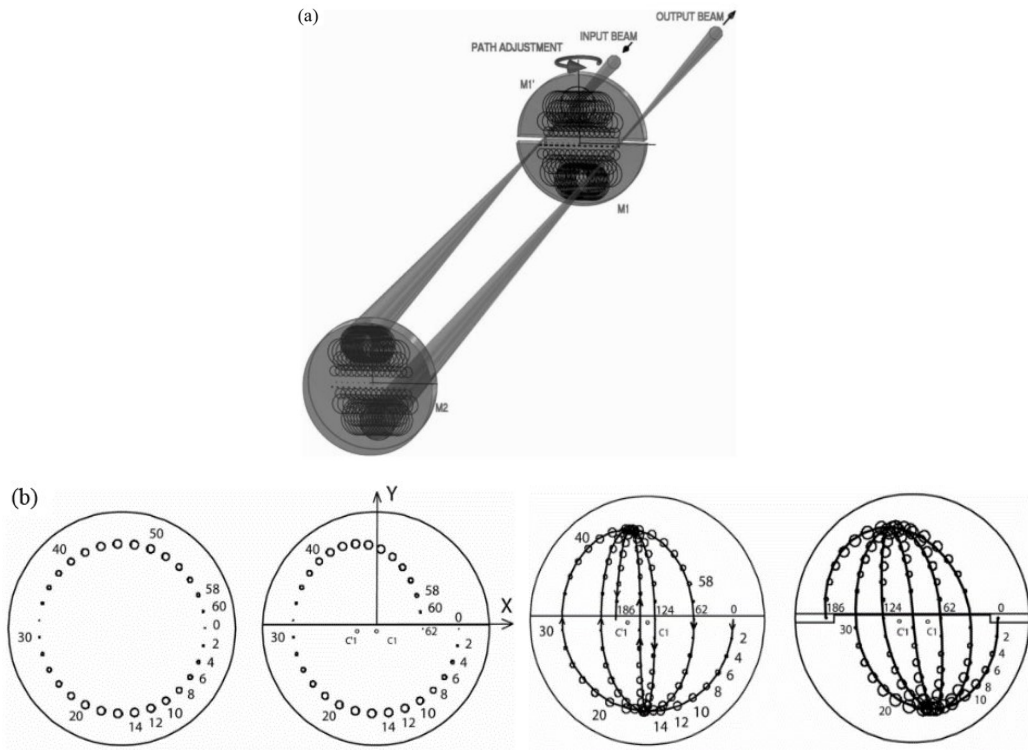


图 8 Robert 型气体吸收池的结构 (a) 及其光斑图 (b)^[25]
 Fig. 8 Structure of Robert gas absorption cell (a) and its light patterns (b)^[25]

用红色二极管激光束显示的光斑图。2019 年, 中国山西大学量子光学与光量子器件国家重点实验室的 Cui 等^[28]详细阐述了密集型光斑图案多通池的物理原理, 并且模拟出如图 10 (a) 所示的密集型光斑图。这种气体吸收池成本较低、结构紧凑、有效光程长, 适用于多种场合, 特别是恶劣环境中的气体传感以及限制重量的无人机或气球观测平台。

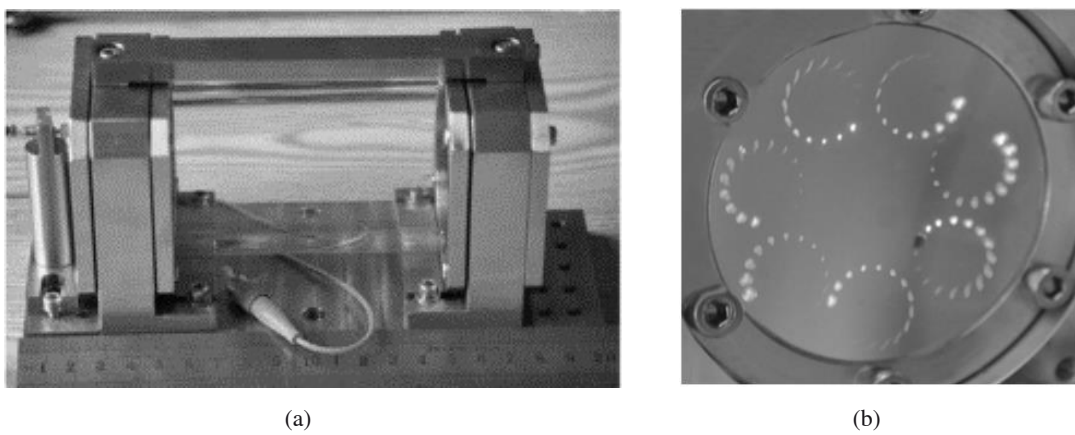


图 9 Liu 等^[27]研制的气体多通池的结构 (a) 及其光斑图 (b)
 Fig. 9 Structure (a) and spot pattern (b) of the gas multi-pass cell developed by Liu *et al.*^[27]

2017 年, 土耳其 Bahcesehir 大学的 Ozharar 等^[29]设计了一种非球面镜, 其焦距与光轴高度成反比。通过适当调节入射角度和光线位置, 可以获得丰富的密集图案, 如图 10 (b) 所示。但是, 非球面镜十分复杂, 且制造成本高昂。

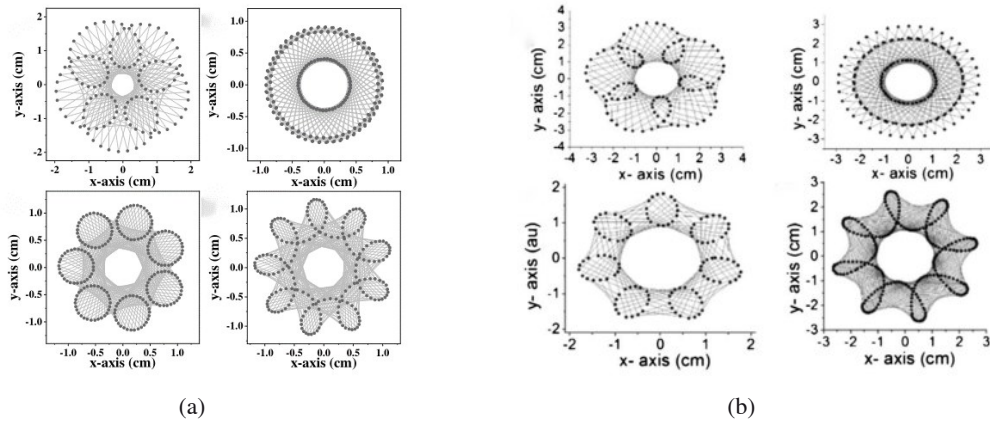


图 10 由球面镜 (a)^[28] 和非球面镜 (b)^[29] 获得的密集型光斑图案

Fig. 10 Dense spot patterns obtained by spherical mirrors (a)^[28] and aspherical mirrors (b)^[29]

方波等^[21]和中国吉林大学集成光电子学国家重点实验室的Dong等^[30]分别对Herriott型气体吸收池进行了一些有益的改进。图 11 (a) 为方波等^[21]设计的光斑密集型吸收池的一些光斑图；图 11 (b) 为Dong等^[30]设计的一款具有双光程的Herriott型气体吸收池的光斑图，可以分别得到 6 m 和 20 m 的吸收光程。

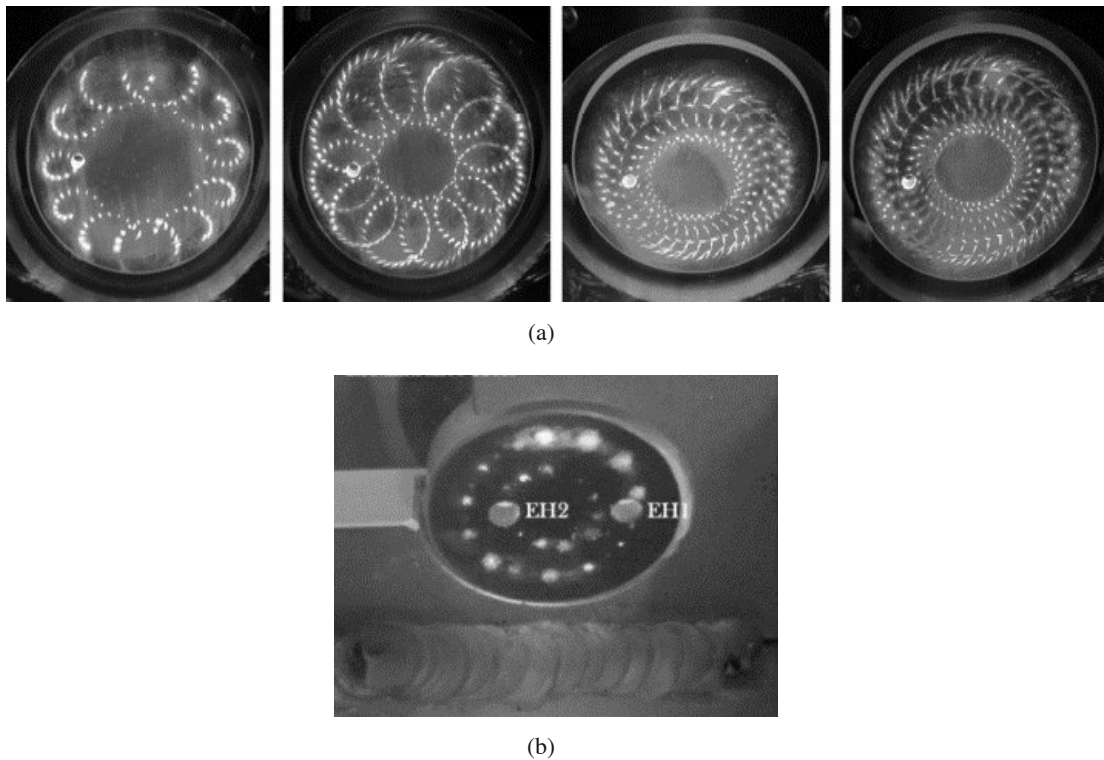


图 11 密集型吸收池 (a)^[21] 和双光程Herriott型气体吸收池 (b)^[30] 的光斑图

Fig. 11 Spot patterns of the dense absorption cell (a)^[21] and the dual-path Herriott-type gas absorption cell (b)^[30]

根据上述改进型Herriott池的思想，我们课题组也模拟出一些镜面利用率较高、体积较小的气体吸收池。图 12 展示了其中两个例子，其中镜片的曲率半径为 50 mm，直径为 20 mm，图 12 (a) 中的腔长为 35.5 mm，光程为 24.06 m；图 12 (b) 中的腔长为 61.2 mm，光程为 46.11 m。

Herriott型吸收池调节方便、成本较低、结构简单、稳定、抗干扰强，得到了广泛的应用。但此类吸收池光

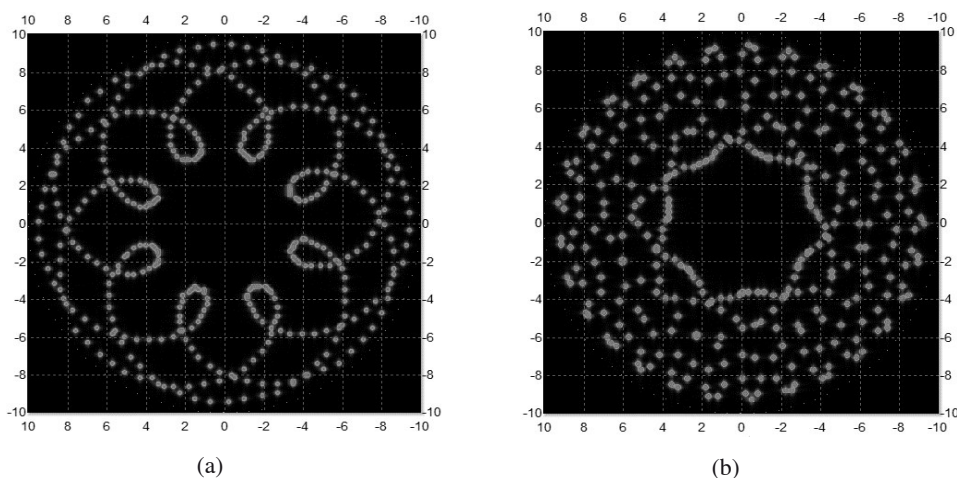


图 12 光程为 24.06 m 的密集光斑图 (a) 以及光程为 46.11 m 的密集光斑图 (b)

Fig. 12 Dense spot patterns with optical path of 24.06 m (a) and with optical path of 46.11 m (b)

程不可调节, 无法进行大范围气体浓度的检测, 并且只适用于光束发散角较小的激光光束。

1.4 环型气体吸收池

环型气体吸收池的概念最初是由 Chernin^[13]提出的, 如图 13 所示。光线从 A 处进入, 经过 5 次反射后从 G 处出射。一般情况下, 其反射次数为 $2n - 1$, 其中 n 为自然数, 且 n 满足

$$2n\beta = \varepsilon, \tag{7}$$

式中 β 为光线在圆环内反射的夹角, ε 为入射点与出射点所形成的夹角, r 为圆环半径。

环形气体吸收池结构简单、紧凑, 可以在较小的体积内产生较大的吸收光程。但在环形气体吸收池的制造过程中, 需要把金属加工成一个整体的环形结构, 并且要求内表面加工成镜面级, 然后在上面镀金属反射膜, 这对于制造工艺提出了很高的要求, 限制了环型气体吸收池的推广使用。为解决这一问题, 瑞士联邦材料科学与技术研究所的 Manninen 等^[31]将 6 块镀金球面镜关于圆心对称放置, 组成环型结构, 同样可以在镜面上形成一圈光斑图, 如图 14 所示。当入射角为 2.9° 时, 光程为 310 cm。这种方法大大降低了环型气体吸收池的制造难度。

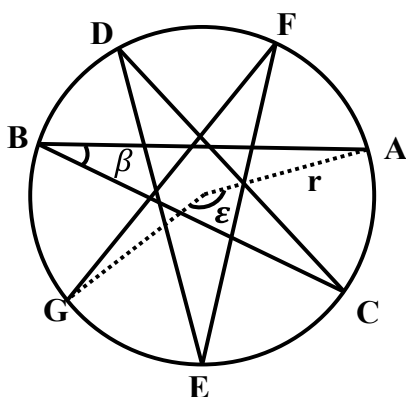


图 13 Chernin 等^[13]设计的环型反射镜结构图

Fig. 13 Circular multipass cell structure designed by Chernin *et al.*^[13]

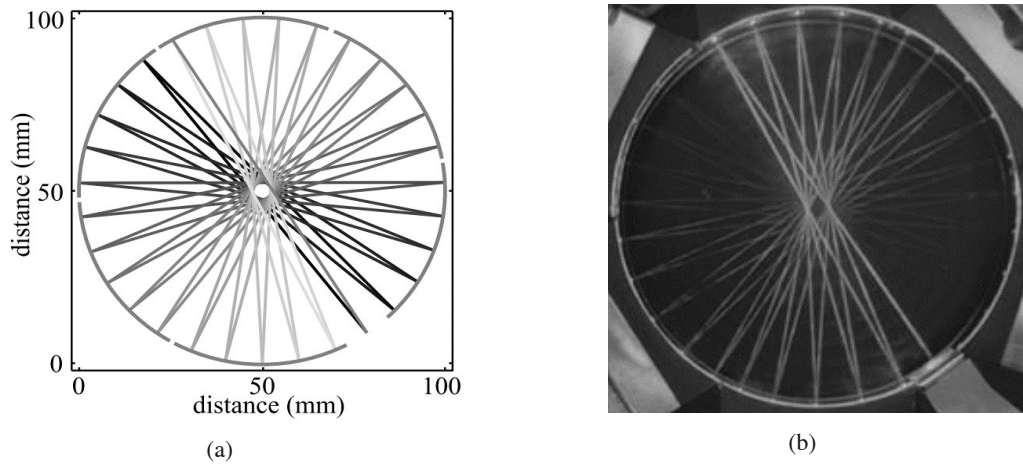


图 14 Manninen 等^[31]设计的环型气体吸收池的理论计算波束图 (a) 和实际波束图 (b)

Fig. 14 Calculated (a) and actual (b) beam patterns of the circular multipass cell designed by Manninen *et al.*^[31]

如何进一步提高环型气体吸收池的光程, 研究人员提出了两种具有代表性的方法。其一为美国巴特尔纪念研究所的 Bernacki^[32]提出的方法, 如图 15 所示。在一个大的圆环内加入一个半径较小的圆环, 利用小圆环的外表面和大圆环的内表面形成多次反射腔, 这种设计能获得最大超过 1000 m 的吸收光程。另一种方法是通过在环型气体吸收池内表面上形成多圈光斑, 从而提高吸收光程。例如, 中国太原科技大学的吴飞龙等^[33]、Chang 等^[34]提出了一种螺旋型光斑气体吸收池, 可在内表面形成双圈和三圈光斑, 分别实现了 8.3 m 和 10 m 的吸收光程, 如图 16 所示。2018 年, 中国清华大学的 Yang 等^[35]设计了一种由两个曲率半径相同、垂直堆叠的球面圆环组成的双圈环型气体吸收池, 如图 17 所示。在相同光斑直径和间距的情况下, 该气体吸收池的有效光程是传统环型池的两倍。

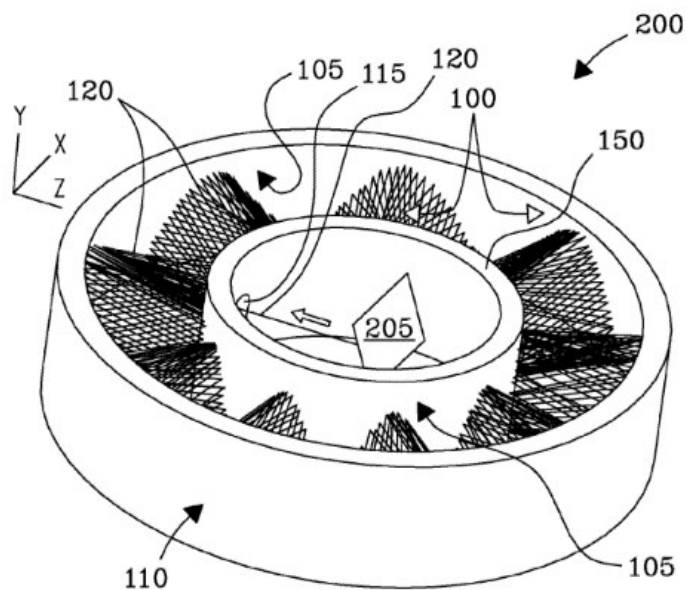


图 15 环型气体吸收池的双环镜设计^[32]

Fig. 15 Double circular design of circular multipass gas absorption cell^[32]

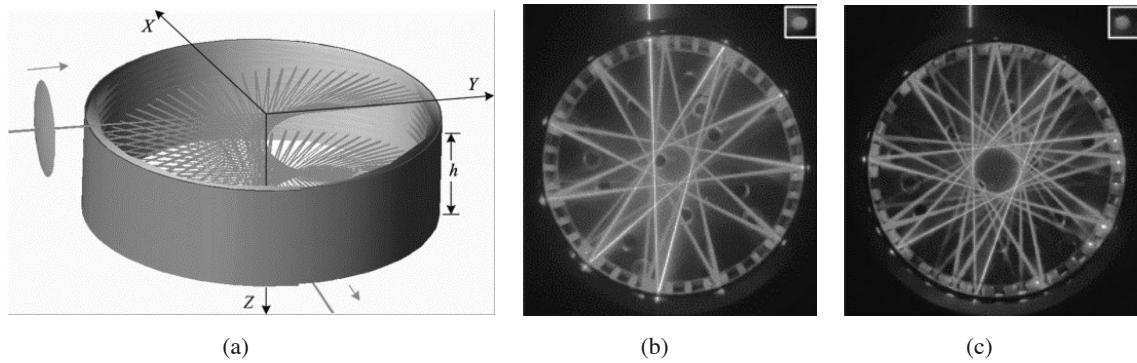


图 16 螺旋型气体吸收池的结构图 (a) 及其 3D 循迹图 (b)、(c)^[33,34]

Fig. 16 Structure diagram of spiral gas absorption cell (a) and its 3D tracing diagram (b), (c)^[33,34]

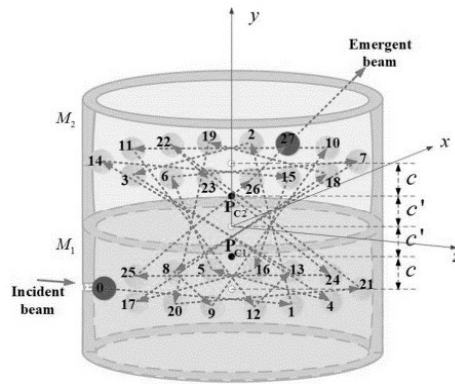


图 17 双圈环型气体吸收池内球面反射镜的三维视图^[35]

Fig. 17 Three dimensional view of spherical mirror reflection in double ring gas absorption cell^[35]

环型气体吸收池总体上经历了从单圈光斑到多圈光斑的发展, 由于内表面的高效利用, 与单圈光斑相比, 多圈光斑吸收光程成倍增加, 检测灵敏度高, 且干涉效应大大降低, 适用于各种光谱应用。相对于前面几种类型的气体吸收池, 环型气体吸收池具有体积小、光程长、重量轻等优点。但是, 环形气体吸收池存在加工难度大、镜面镀膜难等缺点。

对上述多通气体吸收池的原理、性能指标和优缺点进行了概括总结, 如表 1 所示。

表 1 各种光学气体吸收池的原理、性能指标和优缺点

Table 1 Principles, performance indexes, advantages and disadvantages of various optical gas absorption cells

Cell type	Schematic of cell	Performance index (Mirror spacing d , optical path L , the number of spots on a single mirror N)	Advantages	Disadvantages
White cell		$L = 2(N+1)d$	Adjustable optical path	Poor stability, low mirror utilization rate

Continued

Cell type	Schematic of cell	Performance index (Mirror spacing d , optical path L , the number of spots on a single mirror N)	Advantages	Disadvantages
Chernin cell		$L = 2(N+1)d$	Adjustable optical path, High mirror utilization	Complex structure and large volume
Herriott cell		$L = 2Nd$	Stable structure, high mirror utilization rate, low cost	Optical path is not adjustable, low mirror utilization
Astigmatic mirror cell		$L = 2Nd$	High mirror utilization	Expensive, difficult to manufacture and calibrate
Cylinder cell		$L = 2Nd$	High mirror utilization	High cost and difficult calibration
Dense pattern spherical mirror cell		$L = 2Nd$	Adjustable optical path, high mirror utilization rate, stable structure	It requires high reflectivity of lens
Circular multipass cell		$L = pD \cos \left[\frac{\pi}{2} \left(1 - 2 \frac{q}{p} \right) \right]$ (Peak number p , the density of a pentagram q , diameter of ring D)	Simple structure, easy to calibrate, light path adjustable	More difficult to process

2 高温及低温应用的气体吸收池设计思路

为了模拟地外星球大气层的环境, 为遥感探测提供基础实验数据, 人们设计了一系列温度可调的气体吸收池, 根据实际应用场景可分为高温气体吸收池和低温气体吸收池。

2.1 高温气体吸收池

高温气体吸收池从结构来看可分为三种类型, 即“热窗”型、“冷窗”型和“无窗”型。“热窗”型气体吸收池采取对整个池体加热的方式调节温度, 其池内压力较高, 因此要求窗片能够在高温下保持良好的密封性。用来制作窗片的材料主要有碱卤化物晶体、蓝宝石、 CaF_2 等。

按能达到的最高温度来划分, “热窗”型气体吸收池的发展经历了两个阶段, 即最高温度小于 1000 K^[36-45]和大于 1000 K^[46-49]。历史上, 美国帕尔默物理实验室的 Smith^[36]第一次研制出了“热窗”型气体吸收池, 这种气体吸收池采用岩盐窗片密封, 通过外部缠绕的线圈加热, 可使池体温度达到 473 K。此后, 研究人员通过将窗片材料替换成蓝宝石、 CaF_2 等^[37-40]和改变气体吸收池池身材料^[41-43]、结构^[44,45]等方法, 使气体吸收池的温度最高可达 1000 K。为了模拟温度高于 1000 K 的地外星球大气环境, 2016 年丹麦技术大学的 Christiansen 等^[46]设计了一款高温气体吸收池, 如图 18 所示。该气体吸收池的样品池由高纯度陶瓷 (99.5% 的氧化铝) 制成, 窗片为 3 mm 厚的蓝宝石, 吸收光程为 30.3 ± 0.1 mm。利用该气体吸收池首次记录了温度大于 1000 K、压强大于 1.01×10^7 Pa 环境下 CO_2 的吸收光谱特性。

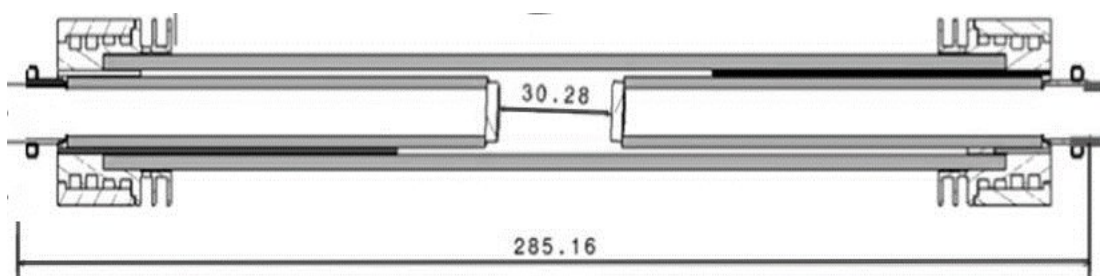


图 18 “热窗”型高温气体吸收池^[46]

Fig. 18 "Hot window" type high temperature gas absorption cell^[46]

在“冷窗”型气体吸收池中, 只有气体吸收池的中心部分 (通常是长管形式) 被加热, 而池体两端用来密封的窗片则处于加热区外, 如图 19 所示。对于“冷窗”型气体吸收池来说, 玻璃样品池内部和外部的压力维持在单独的气体管线上, 样品池只承受轻微的压差, 即使在非常高的压力下也不会破裂。样品池周围的气体是不被吸收的, 吸收只发生在样品池内的气体中。压力容器由高温区域外的一对窗片密封, 窗片只承受压降, 而不会被高温加热 (这是十分重要的, 因为一些窗片材料如蓝宝石, 在高温下会变得具有吸收性), 并且可以很好地隔离中心样品池, 但这也导致了整个系统变得复杂。相比于“热窗”型气体吸收池, 这种设计仅能够在中等压力和温度下 (温度高达 565 K 和压力高达 2×10^6 Pa^[50-53]) 进行工作, 且吸收光程较短。

南非英美研究实验所的 Sole 和 Walker^[54]最早设计了一款“无窗”型气体吸收池, 该类型气体吸收池利用惰性气体幕代替传统窗片, 使得待测气体与窗片之间无法接触。此后, 研究人员在此原理上设计了多种“无窗”型气体吸收池^[55-57]。例如, 图 20 所示为丹麦技术大学的 Grosch 等^[55]设计的一种“无窗”型气体吸收池, 该设计使用反向传播的惰性气体流将气体吸收池分隔为三个区域, 中间区域为反应区。“无窗”型气体吸收

池没有波长限制,并且可以用于潮湿或者具有腐蚀性的环境中。然而,它们通常仅限于在标准大气压下使用,这限制了其在定量光谱研究的应用。

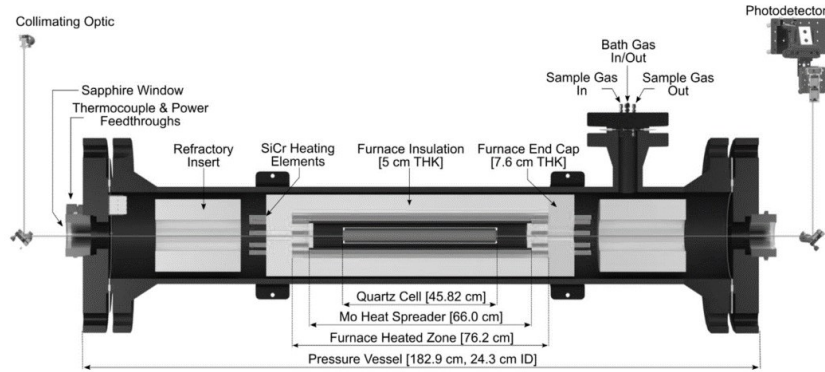


图 19 “冷窗”型高温气体吸收池^[50]

Fig. 19 "Cold window" type high temperature gas absorption cell^[50]

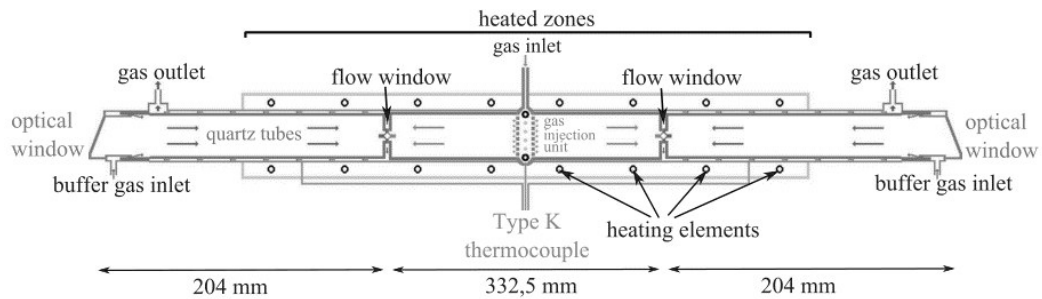


图 20 “无窗”型高温气体吸收池^[55]

Fig. 20 "Windowless" high temperature gas absorption cell^[55]

2.2 低温气体吸收池

低温气体吸收池主要由低温保持器、真空隔热腔和样品池三部分组成。按光线在池内的反射次数,低温气体吸收池可分为单通型和多通型两类;按照冷却方法又可分为静态冷却和碰撞冷却。

在单通型低温气体吸收池^[58-63]中,光线只在样品池内传输一次,没有经过反射便出射到池外。图 21 (a) 为美国杜克大学的 Willey 等^[58]设计的单通型低温气体吸收池,由高导无氧铜制成的样品池被置于真空室中,该低温气体吸收池首次采用了碰撞冷却技术,可将气体吸收池冷却至 1.8~4.2 K。图 21 (b) 为中国科学院大气成分与光学重点实验室的高伟等^[59]设计的单通型低温气体吸收池,该池采用静态冷却技术,通过控制液氮流量对样品池进行冷却,使样品池的温度可以在室温和 100 K 之间调节。

在多通型低温气体吸收池^[64-76]中,样品池一般采用 White 型或 Herriott 型结构。早在 1952 年,加拿大国家研究委员会的 Herzberg^[64]就研制了一款 White 型低温气体吸收池,吸收光程为 80 m,使用液氮作为冷却液体,可冷却至 78 K。利用这款气体吸收池可获得低温环境下 H_2 的吸收光谱,为进一步观测天王星和海王星的大气提供了参考依据。随后,基于 White 型思想,科研人员设计了一系列不同光程的低温气体吸收池^[65-73],并且在温度稳定性、结构稳定性等方面有了一定的提高,被广泛应用于分子间相互作用和上层大气光学特性等方面的研究。Herriott 型低温气体吸收池^[74-76]的样品池与常温型 Herriott 池结构相同,都是由共轴放置的两片等焦距球面镜构成,只不过需要把它放在真空腔中。图 22 为法国巴黎第六大学的 Mondelain

等^[74]设计的 Herriott 型低温气体吸收池, 该气体吸收池所有机械部件以及两个球面镜都由高导无氧铜制成, 吸收光程为 5.37 m, 窗片材料为 CaF_2 , 采用闭式循环氦制冷系统进行碰撞冷却可使气体吸收池达到 20~296 K 的冷却范围。

低温气体吸收池已广泛应用于低温分子光谱方面的研究, 这些低温分子光谱参数在一定程度上推动了大气遥感的发展。然而, 目前的低温气体吸收池光程还不足以模拟地外行星及其卫星寒冷大气层的长光程吸收环境, 因而, 设计一款具有长路径、温度可均匀变化、结构稳定的低温气体吸收池是未来面临的挑战。

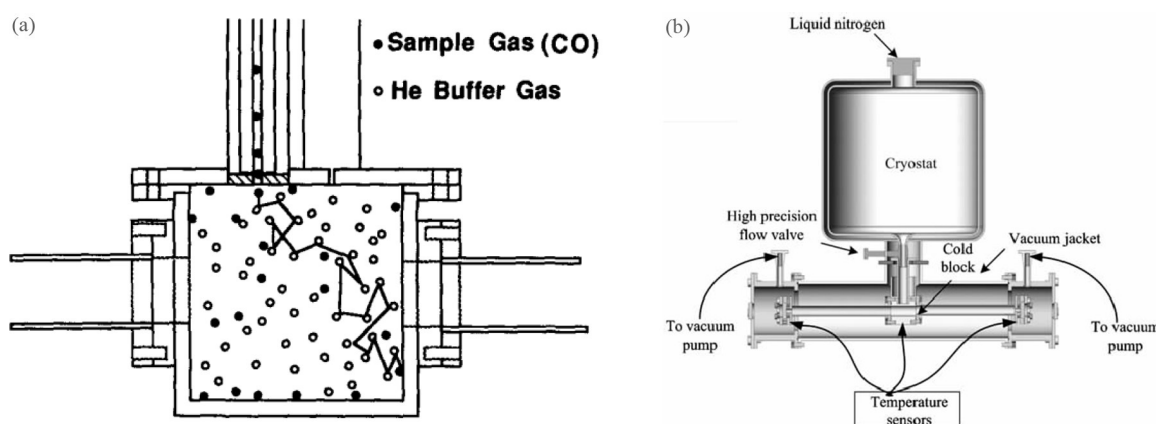


图 21 Willey 等^[58] (a) 和高伟等^[59] (b) 设计的单通型低温气体吸收池系统

Fig. 21 Single-pass cryogenic gas absorption cell system designed by Willey *et al.*^[58] (a) and Gao *et al.*^[59] (b)

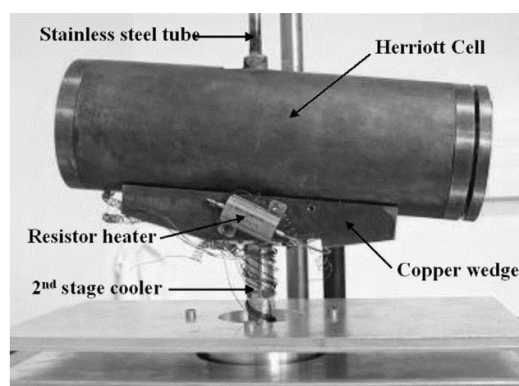


图 22 Mondelain 等^[74]设计的 Herriott 型低温气体吸收池

Fig. 22 Herriott type cryogenic gas absorption cell designed by Mondelain *et al.*^[74]

3 结 论

近年来, 常温气体吸收池和变温气体吸收池的发展都较为迅速, 广泛应用于光谱检测的各个领域。对于常温气体吸收池来说, 在结构稳定性、光程体积比、镜面利用率等方面已日趋完善, 未来适用于无人机搭载的微型化、易校准、具备多通道检测的光学气体吸收池系统将成为一个很有前景的发展方向。目前, 变温气体吸收池在温度稳定性和均匀性的控制方面已取得较大成功, 而为了能更好地模拟星球的实际大气吸收环境, 现有的变温吸收池在保证池体的气密性、温度稳定性和均匀性前提下, 需要进一步增加吸收光程, 并且还应具有良好的自校正能力。

参考文献:

- [1] Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. *Atmospheric Environmental Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1990.
唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [2] Tuzson B, Mangold M, Looser H, *et al.* Compact multipass optical cell for laser spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(3): 257-259.
- [3] Graf M, Emmenegger L, Tuzson B. Compact, circular, and optically stable multipass cell for mobile laser absorption spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(11): 2434-2437.
- [4] Tang Y Y, Liu W Q, Kan R F, *et al.* Measurements of NO and CO in Shanghai urban atmosphere by using quantum cascade lasers [J]. *Optics Express*, 2011, 19(21): 20224-20232.
- [5] Mangold M, Tuzson B, Hundt M, *et al.* Circular paraboloid reflection cell for laser spectroscopic trace gas analysis [J]. *Journal of the Optical Society of America A, Optics, Image Science, and Vision*, 2016, 33(5): 913-919.
- [6] Dong F Z, Kan R F, Liu W Q, *et al.* Tunable diode laser absorption spectroscopic technology and its applications in air quality monitoring [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2005, 22(3): 315-325.
董凤忠, 阚瑞峰, 刘文清, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术及其在大气质量监测中的应用 [J]. 量子电子学报, 2005, 22(3): 315-325.
- [7] Stefani S, Piccioni G, Snels M, *et al.* Experimental CO₂ absorption coefficients at high pressure and high temperature [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, 117: 21-28.
- [8] Tarsitano C G, Webster C R. Multilaser Herriott cell for planetary tunable laser spectrometers [J]. *Applied Optics*, 2007, 46(28): 6923-6935.
- [9] Webster C R, Mahaffy P R. Determining the local abundance of Martian methane and its ¹³C/¹²C and D/H isotopic ratios for comparison with related gas and soil analysis on the 2011 Mars Science Laboratory (MSL) mission [J]. *Planetary and Space Science*, 2011, 59(2-3): 271-283.
- [10] White J U. Long optical paths of large aperture [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1942, 32(5): 285-288.
- [11] Chernin S M, Barskaya E G. Optical multipass matrix systems [J]. *Applied Optics*, 1991, 30(1): 51-58.
- [12] Herriott D, Kogelnik H, Kompfner R. Off-axis paths in spherical mirror interferometers [J]. *Applied Optics*, 1964, 3(4): 523-526.
- [13] Chernin S M. New generation of multipass systems in high resolution spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1996, 52(8): 1009-1022.
- [14] Doussin J F, Dominique R, Patrick C. Multiple-pass cell for very-long-path infrared spectrometry [J]. *Applied Optics*, 1999, 38(19): 4145-4150.
- [15] Ahonen T, Alanko S, Horneman V M, *et al.* A long path cell for the Fourier spectrometer bruker IFS 120 HR: Application to the weak $\nu_1 + \nu_2$ and $3\nu_2$ bands of carbon disulfide [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1997, 181(2): 279-286.
- [16] Song Z Q, Ni J S, Shang Y, *et al.* Study of long-optical-path White cell gas sensor with fiber coupling structure [J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2012, 23(6): 1082-1085.
宋志强, 倪家升, 尚盈, 等. 光纤耦合结构长光程怀特池气体传感器 [J]. 光电子·激光, 2012, 23(6): 1082-1085.
- [17] Glowacki D R, Goddard A, Seakins P W. Design and performance of a throughput-matched, zero-geometric-loss, modified three objective multipass matrix system for FTIR spectrometry [J]. *Applied Optics*, 2007, 46(32): 7872-7883.
- [18] Kwabia Tchana F, Willaert F, Landsheere X, *et al.* A new, low temperature long-pass cell for mid-infrared to terahertz spectroscopy and synchrotron radiation use [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84(9): 093101.
- [19] Yang X B, Zhao W X, Tao L, *et al.* Measurement of volatile organic compounds in the smog chamber using a Chernin multipass cell [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(7): 5154-5162.

- 杨西斌,赵卫雄,陶玲,等.一种新型光学多通池系统应用于烟雾箱内挥发性有机化合物探测[J].物理学报,2010,59(7):5154-5162.
- [20] Cheng Y, Zhao W X, Hu C J, *et al.* Experimental study of the photochemical reaction in the smog chamber using a chernin multipass cell [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(8): 295-302.
- 程跃,赵卫雄,胡长进,等. Chernin型多通池用于烟雾箱光化学反应过程的实验研究[J].光学学报,2013,33(8):295-302.
- [21] Fang B, Zhao W X, Yang N N, *et al.* Development and application of optical multi-pass cells [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2021, 38(5): 617-632.
- 方波,赵卫雄,杨娜娜,等.光学多通池的研制及应用[J].量子电子学报,2021,38(5):617-632.
- [22] Herriott D R, Schulte H J. Folded optical delay lines [J]. *Applied Optics*, 1965, 4(8): 883-889.
- [23] McManus J B, Kebabian P L, Zahniser M S. Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 1995, 34(18): 3336-3348.
- [24] Hao L Y, Qiang S, Wu G R, *et al.* Cylindrical mirror multipass Lissajous system for laser photoacoustic spectroscopy [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2002, 73(5): 2079-2085.
- [25] Robert C. Simple, stable, and compact multiple-reflection optical cell for very long optical paths [J]. *Applied Optics*, 2007, 46(22): 5408-5418.
- [26] So S, Thomazy D. Multipass cell using spherical mirrors while achieving dense spot patterns: US20120242989 [P]. 2012-09-27.
- [27] Liu K, Wang L, Tan T, *et al.* Highly sensitive detection of methane by near-infrared laser absorption spectroscopy using a compact dense-pattern multipass cell [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 220: 1000-1005.
- [28] Cui R Y, Dong L, Wu H P, *et al.* Calculation model of dense spot pattern multi-pass cells based on a spherical mirror aberration [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(5): 1108-1111.
- [29] Ozharar S, Sennaroglu A. Mirrors with designed spherical aberration for multi-pass cavities [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(10): 1935-1938.
- [30] Dong M, Zheng C T, Yao D, *et al.* Double-range near-infrared acetylene detection using a dual spot-ring Herriott cell (DSR-HC) [J]. *Optics Express*, 2018, 26(9): 12081-12091.
- [31] Manninen A, Tuzson B, Looser H, *et al.* Versatile multipass cell for laser spectroscopic trace gas analysis [J]. *Applied Physics B*, 2012, 109(3): 461-466.
- [32] Bernacki B E. Multipass optical device and process for gas and analyte determination: US7876443 [P]. 2011-01-25.
- [33] Wu F L, Li C L, Shi W X, *et al.* Study on the spiral-torus herriott type cell [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(4): 1051-1055.
- 吴飞龙,李传亮,史维新,等.一种螺旋型的紧凑多光程池[J].光谱学与光谱分析,2016,36(4):1051-1055.
- [34] Chang H, Feng S L, Qiu X B, *et al.* Implementation of the toroidal absorption cell with multi-layer patterns by a single ring surface [J]. *Optics Letters*, 2020, 45(21): 5897-5900.
- [35] Yang Z, Guo Y, Ming X S, *et al.* Generalized optical design of the double-row circular multi-pass cell [J]. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2018, 18(8): 2680.
- [36] Smith L G. An infra-red absorption cell for gases at high and low temperatures [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1942, 13(2): 65-67.
- [37] Robinson A M, Sutton N. Infrared absorption at 10.6 μm in CO_2 at elevated temperatures [J]. *Applied Optics*, 1977, 16(10): 2632-2633.
- [38] Robinson A M, Haswell P, Billing M. High-temperature, high-pressure 10- μm absorption cell [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1983, 54(1): 117-118.
- [39] Hartmann J M, Perrin M Y. Measurements of pure CO_2 absorption beyond the ν_3 bandhead at high temperature [J]. *Applied*

- Optics*, 1989, 28(13): 2550-2553.
- [40] Phillips W J, Welch J H, Brashear B J. A high-temperature infrared absorption gas sample cell [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1992, 63(4): 2174-2176.
- [41] Rieker G B, Liu X, Li H, *et al.* Measurements of near-IR water vapor absorption at high pressure and temperature [J]. *Applied Physics B*, 2007, 87(1): 169-178.
- [42] Almodovar C A, Su W W, Strand C L, *et al.* High-pressure, high-temperature optical cell for mid-infrared spectroscopy [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2019, 231(4): 69-78.
- [43] Gorbaty Y E, Bondarenko G V. High-pressure, high-temperature two-chamber cell with changeable path lengths for accurate measurements of absorption coefficient [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1993, 64(8): 2346-2349.
- [44] Snels M, Stefani S, Boccaccini A, *et al.* A simulation chamber for absorption spectroscopy in planetary atmospheres [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2021, 14(11): 7187-7197.
- [45] Bartolome R, Baer M, Sigrist M W. High-temperature multipass cell for infrared spectroscopy of heated gases and vapors[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2007, 78(1): 219-483.
- [46] Christiansen C, Stolberg-Rohr T, Fateev A, *et al.* High temperature and high pressure gas cell for quantitative spectroscopic measurements [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2016, 169: 96-103.
- [47] Ghysels M, Vasilchenko S, Mondelain D, *et al.* Laser absorption spectroscopy of methane at 1000 K near 1.7 μm : A validation test of the spectroscopic databases [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 215: 59-70.
- [48] Schwarm K K, Dinh H Q, Goldenstein C S, *et al.* High-pressure and high-temperature gas cell for absorption spectroscopy studies at wavelengths up to 8 μm [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2019, 227: 145-151.
- [49] Melin S T, Sanders S T. Gas cell based on optical contacting for fundamental spectroscopy studies with initial reference absorption spectrum of H₂O vapor at 1723 K and 0.0235 bar [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2016, 180: 184-191.
- [50] Cole R K, Draper A D, Schroeder P J, *et al.* Demonstration of a uniform, high-pressure, high-temperature gas cell with a dual frequency comb absorption spectrometer [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2021, 268: 107640.
- [51] Stefani S, Piccioni G, Snels M, *et al.* Experimental CO₂ absorption coefficients at high pressure and high temperature [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, 117: 21-28.
- [52] Tran H, Boulet C, Stefani S, *et al.* Measurements and modelling of high pressure pure CO₂ spectra from 750 to 8500 cm⁻¹. I—central and wing regions of the allowed vibrational bands [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2011, 112(6): 925-936.
- [53] Stefani S, Snels M, Piccioni G, *et al.* Temperature dependence of collisional induced absorption (CIA) bands of CO₂ with implications for Venus' atmosphere [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 204: 242-249.
- [54] Sole M J, Walker P J. A windowless absorption cell for high temperature infrared applications [J]. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1970, 3(5): 394-396.
- [55] Grosch H, Fateev A, Nielsen K L, *et al.* Hot gas flow cell for optical measurements on reactive gases [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, 130: 392-399.
- [56] Fateev A, Clausen S. In situ gas temperature measurements by UV-absorption spectroscopy [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2009, 30: 265-275
- [57] Evseev V, Fateev A, Clausen S. High-resolution transmission measurements of CO₂ at high temperatures for industrial applications [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2012, 113(17): 2222-2233.
- [58] Willey D R, Crownover R L, Bittner D N, *et al.* Very low temperature spectroscopy: The pressure broadening coefficients for CO-He between 4.3 and 1.7 K [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1988, 89(4): 1923-1928.
- [59] Gao W, Cao Z 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.
- 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.
- [60] Smith M A H, Rinsland C P, Devi V M, *et al.* Temperature dependence of broadening and shifts of methane lines in the ν_4 band [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1992, 48(9): 1257-1272.
- [61] Willey D R, Choong V E, Goodelle J P, *et al.* Collisional cooling between 5 and 20 K: Low-temperature helium pressure broadening of CH_3F [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1992, 97(7): 4723-4726.
- [62] Sung K, Mantz A W, Smith M A H, *et al.* Cryogenic absorption cells operating inside a Bruker IFS-125HR: First results for $^{13}\text{CH}_4$ at 7 μm [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2010, 262(2): 122-134.
- [63] Ma H L, Sun M G, Cao Z S, *et al.* Cryogenic cell for low-temperature spectral experiments of atmospheric molecules [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, 22(10): 2617-2621.
- 马宏亮, 孙明国, 曹振松, 等. 适用于大气分子低温光谱实验的低温吸收池 [J]. *光学精密工程*, 2014, 22(10): 2617-2621.
- [64] Herzberg G. Spectroscopic evidence of molecular hydrogen in the atmospheres of Uranus and Neptune [J]. *The Astrophysical Journal Letters*, 1952, 115: 337-340.
- [65] Watanabe A, Welsh H L. Pressure-induced infrared absorption of gaseous hydrogen and deuterium at low temperatures: I. the integrated absorption coefficients [J]. *Canadian Journal of Physics*, 1965, 43(5): 818-828.
- [66] Blickensderfer R P, Ewing G E, Leonard R. A long path, low temperature cell [J]. *Applied Optics*, 1968, 7(11): 2214-2217.
- [67] McKellar A W, Rich N, Soots V. An optical cell for long pathlengths at low temperatures [J]. *Applied Optics*, 1970, 9(1): 222-223.
- [68] Horn D, Pimentel G C. 2.5-km low-temperature multiple-reflection cell [J]. *Applied Optics*, 1971, 10(8): 1892-1898.
- [69] Kim K C, Griggs E, Person W B. Kilometer-path low-temperature multiple-reflection cell for laser spectroscopy using tunable semiconductor diodes [J]. *Applied Optics*, 1978, 17(16): 2511-2515.
- [70] Briesmeister R A, Read G W, Kim K C, *et al.* Long path length temperature-controlled absorption cell for spectroscopic studies of radioactive compounds [J]. *Applied Spectroscopy*, 1984, 38(1): 35-38.
- [71] Ballard J, Strong K, Remedios J J, *et al.* A coolable long path absorption cell for laboratory spectroscopic studies of gases [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1994, 52(5): 677-691.
- [72] McKellar A R W, Watson J K G, Howard B J. The NO dimer: ^{15}N isotopic infrared spectra, line-widths, and force field [J]. *Molecular Physics*, 1995, 86(2): 273-286.
- [73] 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]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2006, 101(1): 119-128.
- [74] Mondelain D, Camy-Peyre C, 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(1): 18-25.
- [75] Guinet M, Mantz A W, Mondelain D. Performance of a 12.49 meter folded path copper Herriott cell designed for temperatures between 296 and 20 K [J]. *Applied Physics B*, 2010, 100(2): 279-282.
- [76] Mantz A W, Sung K, Brown L R, *et al.* A cryogenic Herriott cell vacuum-coupled to a Bruker IFS-125HR [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2014, 304: 12-24.