

文章编号: 0253-2239(2002)02-0165-05

提高大气吸收光谱测量分辨率的新方法^{*}

魏合理 邬承就 马志军 袁恽谦 曹百灵 龚知本

(中国科学院安徽光学精密机械研究所国家 863 计划大气光学重点实验室, 合肥 230031)

摘要: 在仪器函数和吸收线型已知的情况下, 提出了一种非线性拟合退卷积法, 用于提高气体吸收测量的光谱分辨率。数值模拟和实际应用都表明, 该方法用于室内气体吸收光谱的测量, 在保持吸收线型不变的情况下, 可以显著地提高测量的光谱分辨率, 降低测量噪声。将该方法用于怀特池中模拟大气吸收光谱测量, 减小了激光线宽对测量结果的影响, 获得了比较理想的结果。

关键词: 非线性拟合退卷积; 气体吸收光谱; 光谱分辨率提高

中图分类号: O433.1 文献标识码: A

1 引 言

高分辨率吸收光谱对理论和工程应用都具有非常重要的意义, 如大气遥感, 若能测量单根吸收谱线的精细吸收结构, 将大大增加遥感的的信息量和精度。激光工程的应用中, 因激光具有良好的单色性, 需要高分辨率的大气吸收光谱资料。在中红外波段, 宽波长调谐范围的激光大多数是脉冲光源(如光学参变振荡器), 激光输出谱线的宽度约为 10^{-2} cm^{-1} 量级, 与常温下大气吸收的多普勒加宽宽度相当, 因此无法用之来研究更窄的大气吸收谱线。从仪器角度来提高光谱分辨率势必极大地增加成本和仪器的复杂性。众所周知, 用退卷积的方法可以有效地提高光谱分辨率^[1-3], 因而在图像处理 and 光谱分析上得到了广泛的应用。但是, 退卷积方法在大气吸收光谱定量应用中所见甚少, 其原因可能是退卷积在增强光谱分辨率的同时, 使谱线形状发生改变, 从而引进了系统误差。事实上, 大气吸收光谱在一定的条件下还有一些先验信息, 如吸收线型可以预先知道, 这样就可以大大提高退卷积的精度。本文在假定气体吸收线型已知的情况下, 提出了一种新的非线性拟合退卷积方法, 大大提高了气体吸收测量的光谱分辨率, 并且降低了测量噪声的影响, 获得了满意的结果。该方法适用于室内吸收池中模拟大气的高分辨率吸收光谱测量, 也可直接用于实际大气中吸收线型已知(如水平传输)的大气吸收光谱测量。

2 仪器函数对光谱分辨率的影响

测量的气体透过率 $\tau_{ob}(\nu)$ 一般是在一定波长间隔内被仪器函数 $\mathcal{H}(\nu)$ 调制后的平均透过率:

$$\tau_{ob}(\nu) = \tau(\nu) \otimes \mathcal{H}(\nu) + n(\nu), \quad (1)$$

其中 $\tau(\nu)$ 为单色透过率, \otimes 代表卷积, $n(\nu)$ 为测量噪声。 $\mathcal{H}(\nu)$ 的作用使测量透过率的光谱分辨率降低。众所周知, 气体吸收强度随波长剧烈变化, 在吸收线中心附近尤其如此。只有当仪器函数的宽度远小于气体吸收线的宽度时, 测量才能直接给出真实的吸收结构。当吸收线的宽度接近或小于仪器函数的宽度时, 测量的吸收线形状将发生严重畸变, 无法给出真实的透过率[见图 1(a)], 定量气体吸收光谱的测量一般是希望获得吸收线的定量参数如强度、半宽度等。由于仪器函数的影响, 从观测的畸变的吸收光谱里难以得到这些参数的准确值。一般来说, 从高分辨率的测量光谱通过卷积很容易获得低分辨率的光谱; 但反过来, 从低分辨率的测量光谱却难以得到高分辨率的光谱。

3 退卷积方法及其困难

仪器函数通常为已知或可测量的, 如对普通的单色仪其光谱狭缝函数即为仪器函数, 对激光光谱, 激光的谱线宽度亦为仪器函数。若仪器函数已知, 根据傅里叶变换理论, 由(1)式通过直接退卷积可以获得真实的气体吸收信号:

$$\tau(\nu) = \mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{\mathcal{F} \tau_{ob}(\nu)}{\mathcal{F} \mathcal{H}(\nu)} \right\}, \quad (2)$$

式中 \mathcal{F} 和 \mathcal{F}^{-1} 分别表示傅里叶变换和傅里叶逆变

^{*} 国家高技术发展计划激光技术领域资助课题。

E-mail: hlwei@naol.hfcas.ac.cn

收稿日期 2000-12-22; 收到修改稿日期 2001-03-26

换。实际上,在频域空间仪器函数相当于一个低通滤波器,它滤除了信号的高频部分,而这一部分正是高分辨率的光谱信息。观测信号总带有一定的噪声 $n(\nu)$,而 $n(\nu)$ 往往具有白噪声的特性,所以,除非仪器函数为 δ 函数,否则信号的高频部分将大大地衰减而只剩下噪声,通过退卷积在高频部分使噪声大大地放大而无法得到真实的高分辨率信号。为此 Jansson 等^[2]提出非线性迭代法:

设迭代的第 k 次光谱透过率为 $\tau^k(\nu)$,则第 $k+1$ 次迭代结果为

$$\tau^{k+1}(\nu) = \tau^k(\nu) + f[\tau^k(\nu)] [\tau_{ob}(\nu) - \tau^k(\nu) \otimes \mathcal{H}(\nu)], \quad (3)$$

式中 f 称为弛豫函数。Jansson^[2]指出,弛豫函数的正确选取是非线性迭代退卷积成功的关键。Willson^[3]提出在光谱分析中经常采用的弛豫函数:

$$f[\tau^k(\nu)] = c\tau^k(\nu) [1 - \tau^k(\nu)], \quad (4)$$

c 为加速因子。Wang 和 Xu 等^[4,5]提出如下形式的弛豫函数:

$$f[\tau^k(\nu)] = d[\tau^k(\nu)]^n. \quad (5)$$

他们所使用的弛豫函数对某一特定的问题也许有较好的结果,但我们发现对定量大气吸收光谱用上述弛豫函数来退卷积,虽然能改善分辨率,但定量结果并不太理想,特别是当仪器函数的宽度大于吸收线宽时,退卷积效果较差。(4)式迭代速度慢并且使吸收峰处的噪声大大地放大,(5)式迭代速度快,但是同样使噪声增大,谱线形状发生畸变。我们还发现当仪器函数的宽度大于3倍~4倍吸收线宽时,(3)式可能不收敛。到目前为止,非线性退卷积法还没有获得满意的结果,在提高分辨率的同时引入了系统误差和虚假信息,妨碍了该法在大气吸收光谱中的定量应用。

图1是采用(4)式作为弛豫函数模拟的经过非线性迭代退卷积后的光谱曲线,假定气体吸收光谱曲线为半宽 0.01 cm^{-1} 的高斯函数;“观测”仪器函数采用半宽 $\beta = 0.02 \text{ cm}^{-1}$ 的高斯函数:

$$\mathcal{H}(\nu) = \exp\left[-\ln 2 \left(\frac{\nu}{\beta}\right)^2\right], \quad (6)$$

且假定“测量”噪声为白噪声,其平均值为0,均方根值为0.01(相对于1而言,以下同)。图中 $\Delta\nu$ 为频率相对于吸收线中心的偏移量。

从图中可以看出,虽然经过退卷积测量分辨率有所提高,但噪声增大,在吸收峰处退卷积后的噪声超过原测量噪声一个量级以上,谱线形状也发生了畸变,妨碍了该方法在气体吸收光谱中的定量应用。

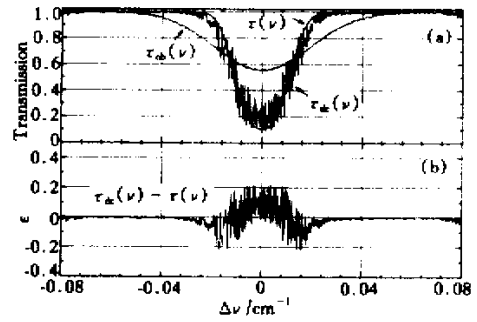


Fig.1 The deconvolution with the method of nonlinear iteration. (a) The observed spectrum $\tau_{ob}(\nu)$, deconvoluted spectrum $\tau_{dc}(\nu)$ and undistorted absorption spectrum $\tau(\nu)$; (b) Deviation between the deconvoluted spectrum and the undistorted spectrum $\tau_{dc}(\nu) - \tau(\nu)$

4 新的拟合退卷积法

4.1 非线性拟合退卷积法

在我们希望发现事物的本质时总是尽量利用一些合理的先验知识。除了仪器函数的先验信息外,大气吸收谱线的形状在很多情况下是已知的或可以通过其它方法探测到的,如对于处于热平衡状态下的均匀混合气体,气压和温度就可以决定吸收线的形状。在低气压、高气压和一般情况下,大气吸收的线型分别可用多普勒、洛伦兹和混合线型来描述。对于这三种函数,除中心波长外,在吸收气体含量已知的情况下只要用两个参数(如峰值强度 S_p 和半宽度 α)就能精确地描述各个波长上的吸收,由这两个参数和吸收线型函数就可以确定气体吸收的透过率 τ_c :

$$\tau_c(S_p, \alpha, \nu) = \exp[-S_p f(\alpha, \nu - \nu_0)], \quad (7)$$

式中 $f(\alpha, \nu - \nu_0)$ 为吸收线型函数,可根据实际情况分别采用多普勒、洛伦兹和混合线型。

由测量的透过率谱 $\tau_{ob}(\nu)$ 通过非线性最小二乘法拟合,得到 S_p 和 α 这两个参数的最佳值,使测量的透过率谱与通过(7)式计算的值经仪器函数卷积后的透过率的方差达到最小,即:

$$\sigma = \min \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[1 - \frac{\tau_{ob}(\nu_i)}{\tau_c(S_p, \alpha, \nu_i) \otimes \mathcal{H}(\nu_i)} \right]^2} / N. \quad (8)$$

此时,由这两个参数 S_p 和 α 通过(7)式就可以得到不受仪器函数影响的高分辨率气体吸收光谱,从而消除了仪器函数的影响,大大地提高了测量的光谱分辨率。其中 i 为波长采样点, N 为参与拟合的波

长点数。一般情况下,对于拟合后最佳的 S_p 和 α, σ 接近测量噪声。

该方法只有两个待求参数,采用最小二乘法拟合,可以大大减少测量噪声的影响。与传统的非线性迭代退卷积法相比,它在保持吸收线型不变的前提下,不仅提高了测量的分辨率,而且降低了噪声的影响。其缺点在于本法只适用于吸收线型已知情况,即只适用于处于热平衡状态下温度和气压已知的均匀混合气体。对于吸收池内的气体和模拟大气吸收测量,这些条件是完全可以满足的。实际大气通常认为是水平均匀的,所以本方法也可以直接用于水平传输的高分辨率大气吸收光谱测量。

4.2 数值模拟

4.2.1 退卷积光谱

假定吸收线分别为多普勒[图 2(a)]和洛伦兹线型[图 2(b)],其半宽度为 0.01 cm^{-1} ,我们分别模拟计算了仪器光谱分辨率为无穷时(“真实”)的吸收光谱 $\tau(\nu)$ 考虑仪器函数(半宽度为 0.02 cm^{-1})后“观测”的吸收光谱 $\tau_{ob}(\nu)$ 以及用新的拟合退卷积法对观测光谱退卷积后的光谱 $\tau_{ndc}(\nu)$,结果见图 2。退卷积后的光谱与“真值”的差也示于图 2。同样假

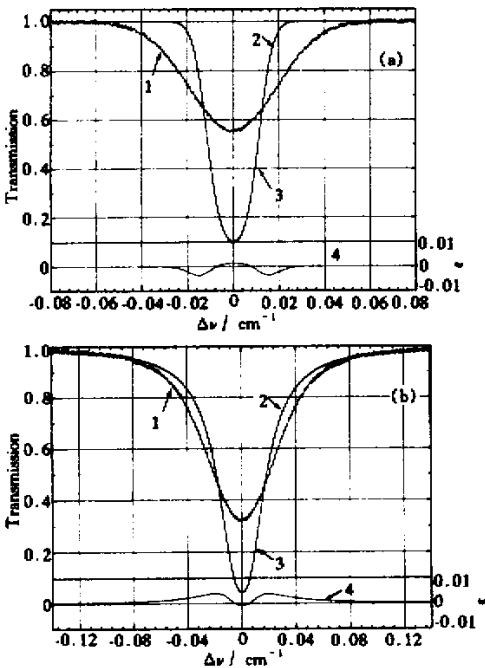


Fig.2 The deconvolution spectrum with the method of nonlinear fitting and its deviation to the undistorted spectrum. (a) Doppler line shape; (b) Lorentz line shape. 1: $\tau_{ob}(\nu)$; 2: $\tau(\nu)$; 3: $\tau_{ndc}(\nu)$; 4 [$\tau_{ndc}(\nu) - \tau(\nu)$] $\times 10$

定测量带有平均值为 0、均方根值为 0.01 的白噪声。

从图 2 中可以看出,退卷积光谱与真实光谱有令人满意的一致性,两者几乎重合。对半宽为 0.01 cm^{-1} 的吸收线,当仪器函数的宽度是吸收线宽的两倍时,无论是洛伦兹还是多普勒线型,新的拟合退卷积方法都能从观测的吸收光谱中很好地恢复吸收线的本来特征,退卷积后的光谱与“真值”的平均偏差仅为 0.0017% [洛伦兹线型图 2(a)]和 0.0021% [多普勒线型图 2(b)]。相对于“观测光谱”,退卷积光谱有效地减小了噪声。这表明:在仪器函数和吸收线型预先精确知道的情况下,新的拟合退卷积方法可以较大幅度地提高测量的光谱分辨率,减小测量噪声的影响。

4.2.2 仪器函数宽度对退卷积效果的影响

对不同的仪器函数半宽度 β 分别用该非线性拟合法和传统的非线性迭代法进行退卷积。图 3 模拟计算了退卷积光谱和“真值”的残差 σ 。计算时假定吸收线满足半宽为 $\alpha_0 = 0.01 \text{ cm}^{-1}$ 的多普勒线型,测量噪声为 0.01 (均方根值)的白噪声。从图中可以看出传统的退卷积法总是使噪声放大,退卷积后的光谱与“真值”的残差几乎随 β/α_0 以指数增长。而本文所采用的非线性拟合退卷积后的残差对仪器函数宽度却不太敏感,直到仪器函数是谱线宽度的 8 倍时,仍然能较好地拟合出吸收线的真实特征,残差小于 0.5% 。当然,实际测量中,当仪器函数太宽时,由于仪器函数本身的测量误差以及其它谱线相互交叉的影响,实际退卷积很难得到如此好的效果。

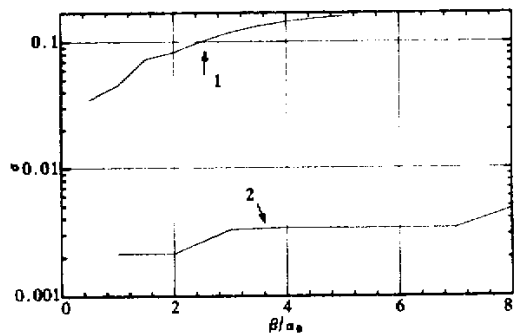


Fig.3 The effect of the width of instrument function on the deconvolution. 1: The deconvolution with nonlinear iteration; 2: This method

4.2.3 测量噪声对退卷积效果的影响

图 4 模拟计算了不同测量噪声幅度 ϵ (均方根值)时的退卷积光谱和“真值”的残差 σ 。计算时假定吸收线满足半宽 $\alpha_0 = 0.02 \text{ cm}^{-1}$ 的多普勒线型,

仪器函数半宽度也为 0.02 cm^{-1} 。从图中可以看出已有的迭代退卷积法退卷积后的残差随测量噪声近似以线性增长。当测量噪声的均方根值小于 0.05 时,本文所采用的非线性拟合退卷积后的残差对白噪声几乎不敏感,因为拟合结果相当于在保持吸收线型不变的情况下把噪声平滑了。当噪声小于 10% 时,退卷积光谱与“真值”的残差小于 1% 。

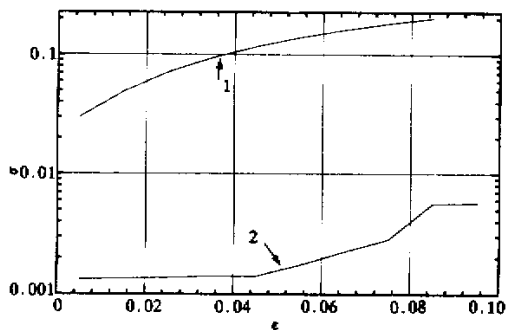


Fig. 4 The deconvolution versus the measurement noise ϵ .
1: The deconvolution with nonlinear iteration. 2: This method

4.2.4 实际应用

图 5 是我们用 YAG 抽运的光学参变振荡器及其红外扩展器作为光源,在怀特池中测量的纯水汽的高分辨率吸收光谱。水汽是大气中最重要的吸收气体之一,大气中的水汽吸收大多数都采用室内模拟来研究^[7,8]。

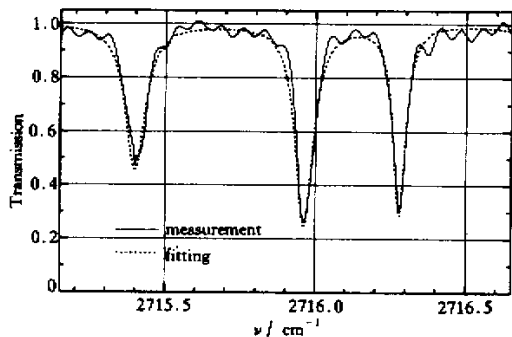


Fig. 5 The measured high resolution absorption spectrum of water vapor (partial pressure of water vapor: 1600 Pa , temperature $20.5 \text{ }^\circ\text{C}$, distance: 1097 m)

测量时向怀特池注入压力为 1600 Pa 的纯水汽,测量时温度为 $20.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。光学参变振荡器输出的脉冲光经过怀特池的旁轴聚焦共振腔系统多次折反后等效传输距离为 1097 m 。由 YAG 三倍频光 (354.7 nm) 抽运激发的染料激光作为种子信号光,并与 354.7 nm 抽运光经光学参变振荡器晶体进行参变振荡,输出信号光波长可在 $0.4 \text{ } \mu\text{m} \sim 0.7 \text{ } \mu\text{m}$

波长范围内调节,空转光波长 $0.9 \text{ } \mu\text{m} \sim 2.5 \text{ } \mu\text{m}$ 。在光学参变振荡器-红外扩展腔内,光学参变振荡器输出的空转光作为注入种子光,并与 YAG ($1.06 \text{ } \mu\text{m}$) 抽运光经光学参变放大晶体进行参变放大,输出信号光波长 $1.25 \text{ } \mu\text{m} \sim 2.5 \text{ } \mu\text{m}$,空转光波长 $2.2 \text{ } \mu\text{m} \sim 5.0 \text{ } \mu\text{m}$,由此可提供 $0.4 \text{ } \mu\text{m} \sim 5 \text{ } \mu\text{m}$ 波段内窄线宽激光光源。输出的激光线宽在 $3.6 \text{ } \mu\text{m}$ 波段约为 0.04 cm^{-1} 。该套测量系统用于模拟大气的高分辨率吸收光谱的测量。

由于在该温度下水汽在该波段的多普勒加宽宽度约为 0.0039 cm^{-1} ,在该气压下水汽自加宽宽度小于多普勒宽度,所以激光谱线的宽度大于该状态下水汽吸收线的宽度,测量无法反映出水汽在该温度和气压下真实的吸收线形状。与图 6 中用 HITRAN96 数据库模拟计算的结果相比,测量的吸收线峰值强度偏小,半宽度偏大。

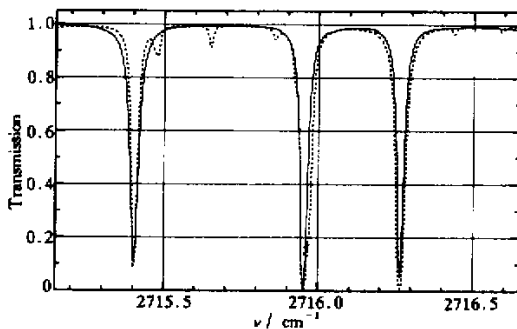


Fig. 6 The comparison between the deconvoluted spectrum and the calculated spectrum with HITRAN96 database.
—: deconvoluted spectra; - - -: HITRAN

假定激光线宽为 0.04 cm^{-1} ,且满足高斯函数分布,吸收线型为多普勒线型,用上述非线性拟合退卷积法对测量数据中三条强吸收线分别进行退卷积,得到了比较“真实”的吸收光谱(见图 6),并与用 HITRAN96^[6]数据库中的水汽吸收参数计算的结果相比,除了几条极弱的吸收线外,两者基本相近。与图 5 相比,测量的分辨率大大地提高了,并且减小了测量噪声的影响。

小结 在仪器函数和吸收线型已知的情况下,用本文提出的非线性拟合退卷积法,可以大幅度地提高气体吸收测量光谱的分辨率,同时减小噪声的影响,对提高气体吸收测量的光谱分辨率和精度都很有益处。我们把该方法用于吸收池中水汽的高分辨率吸收光谱测量证明是可行的,该方法也可适用于水平传输的高分辨率大气吸收光谱测量。

参 考 文 献

- [1] Huang T S. *Image Enhancement and Restoration in Picture Processing and Digital Filtering*. Berlin and New York : Springer-Verlag , 1978
- [2] Jasson P A. *Deconvolution : with Application in Spectroscopy*. New York : Academic Press , 1984
- [3] Balss W E , Halsey G W. *Deconvolution of Absorption Spectra*. New York : Academic Press , 1981
- [4] Xu Jiyao , Wang Yingjian. Deconvolution of atmospheric absorption spectra. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* , 1992 , **48** (4) : 419 ~ 426
- [5] Wang Yingjian , Xu Jiyao. A new method of improving the ability of atmospheric remote sensing from the ground. *Chinese Science Bulletin* (科学通报) , 1990 , **35** (24) : 1880 ~ 1883 (in Chinese)
- [6] Rothman L S , Rinsland C P , Goldman A *et al.* . The 1996 HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* , 1998 , **60** (5) : 665 ~ 710
- [7] Toth R A. Extensive measurements of H₂¹⁶O line frequencies and strengths : 5750 ~ 7965 cm⁻¹. *Appl. Opt.* , 1994 , **33** (21) : 4851 ~ 4867
- [8] Bragg S L , Kelley J D. Atmospheric water vapor absorption at 1.3 μm. *Appl. Opt.* , 1987 , **26** (3) : 506 ~ 513

A New Method for Improving the Measurement Spectral Resolution of Atmospheric Absorption Spectra

Wei Heli Wu Chengjiu Ma Zhijun Yuan Yiqian Cao Bailing Gong Zhiben

(Key Laboratory for Atmospheric Optics of National High Technology Research and Development Plan , Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics , The Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031)

(Received 22 December 2000 ; revised 26 March 2001)

Abstract : A nonlinear-fitting-deconvolution method is put forward for improving the measurement spectral resolution of gas absorption spectra when the instruments function and the absorption line-shape are previously known. The simulated results and experiments show that the method can obviously enhance the spectral resolution and decrease the experiment noise of absorption spectra by gases in the laboratory. The method was used to the measurement of high-resolution atmospheric absorption-spectra in the White cell and the results are satisfactory , the effect of laser line-width was decreased.

Key words : nonlinear-fitting-deconvolution ; absorption spectra by gases ; enhancement of spectral resolution