

文章编号 : 0253-2239(2002)02-0238-05

激光长程吸收光谱法测量高分辨率大气吸收光谱*

邬承就 魏合理 袁恽谦 马志军 曹百灵 龚知本

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

摘要: 用脉冲可调谐光参量振荡器作光源, 使用光程长达 1 km 的 8 m 长吸收池, 采用分时复用的单探测器探测方法, 组成测量系统, 测量了一系列高分辨率的模拟和实际大气的吸收光谱。系统的灵敏度为 $0.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 0.02 cm^{-1} 。1.315 μm 附近实际大气的吸收光谱与 HITRAN96 模拟结果比较, 强线符合得很好。水汽光谱的大多数强线的分子线强度相对误差在 10% 以下。

关键词: 大气吸收光谱; 光谱测量方法; 高分辨率光谱

中图分类号: O433.1 文献标识码: A

激光束通过大气传输会随着路径增加而指数衰减。衰减因素包括大气分子的吸收和散射、气溶胶的吸收和散射。大气分子散射、气溶胶的散射和吸收, 三种消光系数随波长平缓地变化。分子散射可以由瑞利散射公式精确地计算。气溶胶的吸收系数和散射系数可以由附近波长的数据通过内插法计算, 已经有一些气溶胶模式的若干激光波长的数据可以查到^[1]。大气分子的吸收与激光的波长关系极为密切, 有极强的波长选择性。某些波段的大气吸收系数很小, 为了测量到弱吸收谱, 测量的光程要很长。Toth^[2]使用光程 433 m 的吸收池测量水汽的吸收谱。本文介绍一种高分辨率、高灵敏度的大气吸收光谱测量系统, 同时报道利用这个系统进行的大气吸收光谱测量和分析的结果。

1 激光长程大气吸收光谱测量的原理

单色辐射的透过率(τ)随路径长度(Δl)增加而指数衰减,

$$\tau = \exp(-\gamma \Delta l). \quad (1)$$

一般情况下, 衰减(消光)系数(γ)由四项组成:

$$\gamma = \kappa_m + \sigma_m + \kappa_a + \sigma_a, \quad (2)$$

κ_m 为分子吸收系数, σ_m 为分子散射系数, κ_a 为气溶胶吸收系数, σ_a 为气溶胶散射系数。测量透过率是获得光谱数据的基础。为了避免实际大气的不稳定性, 一般在实验室的吸收池内进行, 吸收池内充入特

定气体, 不带气溶胶。根据计算, 水汽分子的散射系数在所测波段内比吸收系数小 2 ~ 3 个量级, 可以忽略。所以, 下文的衰减系数只考虑大气分子吸收系数。利用吸收池进行测量很难避免光路上的反射、散射, 难以测量绝对的大气吸收。所以, 一般采用比例测量法。实际测量入射光的一部分 $i_0(\nu)$ (例如取透射玻璃的反射光作为参考光) 和透射光的一部分 $i(\nu)$ (作为信号光), 设可调谐光源的强度为 $I_0(\nu)$, $i_0(\nu) = C_1 I_0(\nu)$, $i(\nu) = C_0 I_0(\nu)\tau(\nu)$, 透过率 τ 与 i/i_0 成比例。

$\tau(\nu) = C_1 i(\nu) / [C_0 i_0(\nu)] = C i(\nu) / i_0(\nu)$. (3)
扫描改变光源波长, 可获得透过率谱。在很窄的光谱范围内, 可以假定 C 是不变的常数, 因为除分子吸收外, 系统内的其它光损失和分光板的反射率都可以认为与波长(频率 ν) 无关。常数 C 的确定是所谓“归一”问题, 就是要找到吸收为零(透过率为 1)的标准。办法有二: 1) 在吸收线相对比较少的光谱区域, 远离窄谱线、没有吸收线、没有连续吸收的频率的透过率, 可以设定为 1, 从该频率处测量得到的 i/i_0 可以确定比例常数 C ; 2) 在吸收线较密的情况, 在透过率光谱中选择最大 i/i_0 的频率, 将其 i/i_0 值与根据 HITRAN96 数据库数据计算得到的透过率数据(接近 1 的小数, 作为标准)进行对比, 可以得出比例常数 C 。然后, 整个测量数据可以归一化。

2 数据处理和谱线参数计算

实际测量的吸收光谱不但与分子种类有关, 而且与大气条件有关。经过处理可以获得表征分子特征的谱线参数: 各线的中心频率、线强度、半宽度等

* 国家科委 863 高科技项目资助课题。

E-mail: cjwu@aiofm.ac.cn

收稿日期 2000-12-18; 收到修改稿日期 2001-02-26

等。其过程包括根据谱线线型进行数据拟合、得出每一条谱线的积分线强度和半宽度,从谱线的积分线强度计算出实际温度的分子线强度、进而转换成参考温度的分子线强度,从谱线的半宽度计算出实际温度和参考温度的压力加宽半宽度。

1) 吸收谱线的中心频率

由波长计测量波长,根据光谱线分布特征,参考 HITRAN96 数据库等标准分子光谱,可以确定每一条吸收线的中心位置。

2) 谱线的积分线强度和半宽度

谱线的强度和宽度可以由测量直接得到,但是直接测量方法受少数测量点的直接影响,偶然误差比较大。同时,吸收光谱的谱线分布一般比较密集,谱线之间常有交叉,互相影响,增加了测量难度。比较好的方法是充分利用测量的所有数据,将测得的谱线数据按理论线型拟合,得到谱线的强度和半宽度。我们采用的拟合方法是非线性最小二乘法。

大气分子吸收线的线型主要分三种,洛伦兹线型、多普勒线型和佛克脱(Voigt)混合线型。它们分别适用于不同的大气情况。设 α_L 为洛伦兹线型谱线的半宽度, α_D 为多普勒谱线的半宽度。通常,在对流层,半宽度 $\alpha_L > \alpha_D$ 时,可以只计算洛伦兹线型。当 $\alpha_L < 3.2\alpha_D$ 时,或者在压力小于 10^4 Pa 时,要考虑多普勒线型的影响,计算用比较复杂的佛克脱线型。考虑以压力加宽为主的一条吸收线,为洛伦兹线型,其吸收系数 $k(\nu)$ 与频率 ν 的关系为

$$k(\nu) = \frac{S\alpha}{\pi[(\nu - \nu_0)^2 + \alpha^2]}, \quad (4)$$

其中 ν_0 为谱线的中心频率, α 为谱线半高度的半宽度, S 为吸收线的积分线强度,

$$S = \int_0^{\infty} k(\nu) d\nu. \quad (5)$$

设置一组参数 (S, α) , 按(4)式和(1)式计算理论吸收系数和透过率,将计算结果和测量数据比较,判断方差 $\epsilon(S, \alpha)$ 为

$$\epsilon(S, \alpha) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [1 - \tau_{\text{ob}}(\nu_i)] \tau_c(S, \alpha, \nu_i)^2}{N}}, \quad (6)$$

其中 $\tau_{\text{ob}}(\nu_i)$ 为谱线上某一频率的透过率测量值, $\tau_c(S, \alpha, \nu_i)$ 为设定 S, α 值情况下同一频率透过率的计算值。 N 为该吸收谱线可以利用的采样点总数。改变参数,计算、比较方差 $\epsilon(S, \alpha)$ 的大小,当 $\epsilon(S, \alpha)$ 值达到最小时,获得的最佳的参数即是测量温度下该吸收线的积分线强度 S 和半宽度 α 。

3) 分子的线强度和加宽半宽度

吸收分子的线强度 $s(T)$ 由吸收谱线的积分线强度 S 和分子数密度 n 计算(本文以水汽为例):

$$s(T) = S/n_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (7)$$

由理想气体状态方程,测量温度 T 、分压 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 时,

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = (N_A/V_m) (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{sp}}) (T_{\text{sp}}/T), \quad (8)$$

其中 $P_{\text{sp}}, T_{\text{sp}}$ 分别为标准状态的大气气压(1.01325 $\times 10^5$ Pa)和温度(273.16 K), $N_A/V_m = n_m = 2.686754 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 为标准状态下任何气体的分子数密度。其中 N_A 为阿伏伽德罗(Avogadro)常数, V_m 为理想气体标准状态摩尔体积。此外,模式大气常用水汽密度单位, 1 g/cm^3 密度水汽分子的分子数密度是: $N_A/M_{\text{H}_2\text{O}} = 6.022045 \times 10^{23}/18 = 0.334558 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ 。通常情况下,吸收线的宽度包括洛伦兹压力加宽和多普勒碰撞加宽。洛伦兹加宽半宽度 α_L 从实测谱线的半宽度减去多普勒加宽得到,根据经验关系式^[3,4]

$$\alpha_L = 7.78685\alpha - (46.0635\alpha^2 + 14.5752\alpha_D^2)^{1/2}, \quad (9)$$

式中多普勒半宽度 α_D 为:

$$\alpha_D = 3.58117 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M}, \quad (10)$$

$M = 18$ 为水汽的分子量, T 为测量时的温度。分子的加宽半宽度(空气加宽和自加宽)要通过纯水及纯水加模拟大气的测量和计算得到。它们与洛伦兹加宽半宽度 α_L 和气压的关系是:

$$\alpha_L = \gamma_{\text{air}} P_{\text{air}} + \gamma_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (11)$$

$\gamma_{\text{air}}, \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为温度 T 时的空气压力加宽半宽度和水汽分子自加宽半宽度, $P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{air}}$ 为水汽的分压力和空气(大气)的压力。由于水汽在大气中的分压力很小,其自加宽的宽度很小(为 10^{-3} cm^{-1} 量级),目前的实验条件难以测量分析。例如以水汽压力为 1.33322×10^3 Pa 计算,自加宽半宽度取为 0.4 cm^{-1} (1.01325×10^5 Pa)水汽谱线的自加宽宽度为 0.005 cm^{-1} 。

由于线强度、线宽度等与温度有关,一般以参考温度(T_0) 296 K 的数值为统一标准^[3]。设相应的分子线强度为 s_0 [单位为 $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$], 空气加宽半宽度(HWHM)为 $\gamma_{\text{air}}(T_0)$ [单位 $\text{cm}^{-1}/(1.01325 \times 10^5 \text{ Pa})$], 自加宽半宽度为 $\gamma_{\text{self}}(T_0)$ [单位 $\text{cm}^{-1}/(1.01325 \times 10^5 \text{ Pa})$], 参考温度的线强度 s_0 、加宽半宽度 $\gamma(T_0)$ 和实测温度的线强度 $s(T)$ 、半宽度 $\gamma(T)$ 可以互相换算^[5]。

$$s_0 = s(T) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \exp \left[1.439 E'' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (12)$$

其中 E'' 为有关跃迁的下能级能量。

$$\chi(T) = \chi(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n, \quad (13)$$

$\chi(T_0)$ 为参考温度 T_0 (296 K) 时的加宽半宽度; n 为温度相关系数, 可以通过测量不同温度的线宽计算得到, 要求不高时可利用参考文献的数据 (以下计算取常用值 0.68)。

3 激光长程吸收光谱实验系统

实验系统 (框图见图 1) 包括长光程可调温吸收池、可调谐激光光源、光学耦合系统、信号探测器和

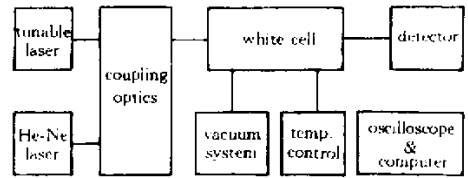


Fig. 1 Schematic of the laser long-path absorption system
数据采集处理等部分。系统曾利用连续的可调谐钛宝石激光器作光源, 用于研究 $0.9 \mu\text{m}$ 波段大气的水汽吸收光谱^[6], 测量了 $917 \text{ nm} \sim 945 \text{ nm}$ 区域 60 余条水汽吸收线, 计算出线强度和空气加宽系数。

为了将测量系统用于红外吸收光谱的测量, 系统的光源、探测和处理部分进行了改变, 装置示意图如图 2 所示。

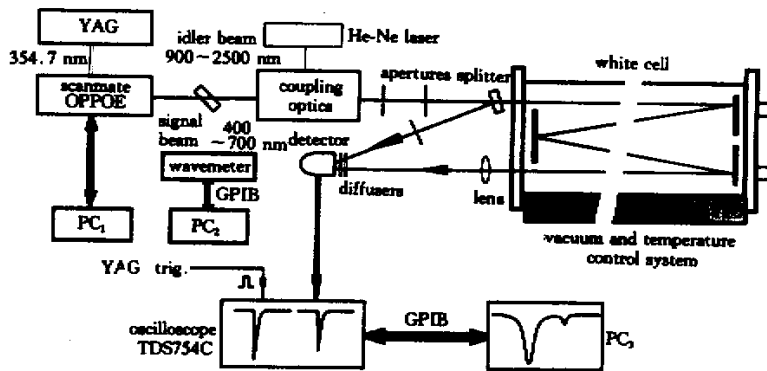


Fig. 2 The experimental setup of laser long-path absorption system

光源采用 Nd:YAG 激光器抽运的脉冲可调谐光参变振荡器 (Lambda-Physik 公司产品 OPPO-E 型) 线宽为 $0.02 \text{ cm}^{-1} \sim 0.03 \text{ cm}^{-1}$ 。光参变振荡器输出的信号光 (可见部分) 的波长及其纵模的模式由波长计 (Burleigh 公司: WA4500, 精度 $\pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$) 监测, 空闲光 (红外部分) 用于测量, 其精确频率利用水汽吸收光谱的特征谱线进行校正。吸收池的池体长 8 m, 通过多次反射最大光程可达 1 km 以上, 使系统能够探测 10^{-6} cm^{-1} (0.1 km^{-1}) 的弱吸收。红外探测器采用快响应的光电二极管 (根据波段的不同, 选择 InGaAs, Ge, HgCdZnTe 等)。系统采取漫反器、全光束聚焦、可变光阑等技术措施, 减少了光束截面的非均匀性以及其它杂散光的影响。系统的数据采集和处理系统包括数字存储示波器 (Tektronix 产品 TDS-754C 型, 数字化速率为 2 GS/s , 模拟量带宽 500 MHz)、GPIB 多功能接口板和计算机。采用多次采集平均提高信噪比。具体采集过程是, 一个波长的激光发出多次 (设定 10 次 \sim 20 次) 脉冲, 由单个探测器接收光脉冲的透

射光和部分入射光 (参考光) 信号, 在示波器内分别平均, 展示波形, 数据通过 GPIB 板输出到计算机内, 二者相除, 得到透过率。光电探测器的信号和 Nd:YAG 激光器的调 Q 触发信号同时连接到示波器 (通道 1 和 2), 实现同步。由于光源脉宽为纳秒级 (约 5 ns), 传输 1097 m 距离需时 $3.66 \mu\text{s}$, 用单个快速探测器接收信号, 能够区分出参考光和透射光两个脉冲, 并通过大内存、宽带宽的数字示波器实现实时捕获、平均和记录。我们称这种采集方法为分时复用的单探测器探测方法。它避免了双探测器方法由于探测器性能差异引起的误差。采集来自同一个激光脉冲的两个信号比值的方法则消除了激光能量起伏的影响。激光扫描的步长选择 $0.005 \text{ cm}^{-1} \sim 0.02 \text{ cm}^{-1}$ (可见信号光 $0.00012 \text{ nm} \sim 0.0005 \text{ nm}$)。系统在 1997 年通过中国科学院组织的专家鉴定, 检测达到的技术指标有: 系统的灵敏度 (可测最小吸收系数) 为 $0.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$; 分辨率 (光源线宽) 为 0.02 cm^{-1} ; 可调谐的总波段为 $0.4 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 。吸收池的温度可调范围为 $+90 \text{ }^\circ\text{C} \sim -40 \text{ }^\circ\text{C}$, 温度控制精度

为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 吸收池真空度优于 $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。

4 高分辨率大气吸收光谱和水汽分子的谱线参数

测量了 $1.313\text{ }\mu\text{m} \sim 1.318\text{ }\mu\text{m}$ 波段不同温度的纯水汽、水汽加氧气、水汽加氮气、模拟大气(79:21 气压比例的氮气和氧气加水汽)和室内、室外实际大气的一系列高分辨率吸收光谱。实验结果也表明这个波段较强的大气分子吸收只有水汽的吸收。图 3、图 4 分别是纯水汽和实际大气的吸收光谱。

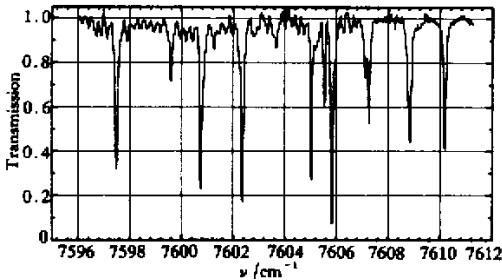


Fig. 3 The high resolution absorption spectra of water vapor near $1.315\text{ }\mu\text{m}$ (water vapor pressure: $1.33322 \times 10^3\text{ Pa}$, temperature: 299 K , path length: 1097 m)

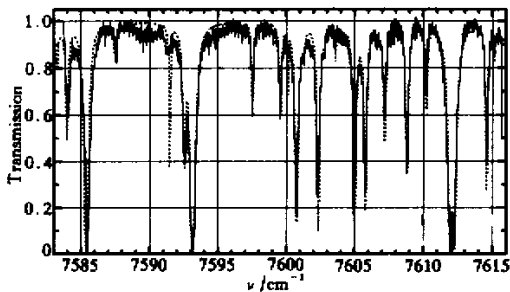


Fig. 4 The high-resolution absorption spectra of real atmosphere near $1.315\text{ }\mu\text{m}$. The air pressure in the White cell: $986.5828 \times 10^2\text{ Pa}$, the air came from outdoors and has been filtrated by filter paper so it is without the aerosol. The open-air temperature 289.8 K and relative humidity 78% ; the temperature in the cell 298.5 K , path length 1097 m , scan step 0.00015 nm , 5 times average. (19 October 2000). — measurement; ····· hitran

实际大气是从室外 25 m 、高 2 m 处引入的空气,入口经过滤纸过滤,排除了直径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上的气溶胶。实测光谱同根据最新 HITRAN96 数据^[7]模拟结果比较,强吸收线符合得很好。但是,测量的微弱谱线还不很精确。这是由于脉冲激光光源的有限线宽、不稳定性对测量系统的分辨率和灵敏度的

限制的结果。

图 5 给出经过退卷积处理的光谱结果^[8],可以看出数据处理进一步减小了误差。由测量的实际大气的吸收光谱计算出水汽分子的主要谱线参数列于表 1,与 HITRAN96 数据比较,大多数强谱线的分子线强度相对误差在 10% 以下,空气加宽半宽度的误差稍大(10% 左右)。

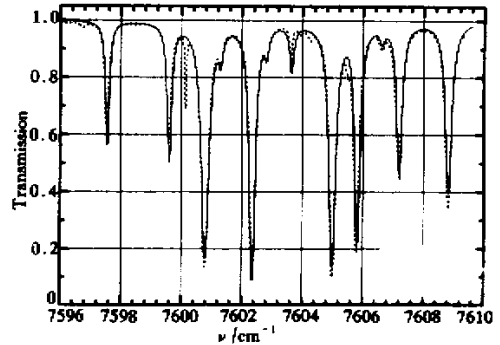


Fig. 5 The high resolution absorption spectra of atmosphere near $1.315\text{ }\mu\text{m}$ which have been treated with deconvolution method. The air pressure in the White cell: $986.5828 \times 10^2\text{ Pa}$, the air came from outdoors and has been filtrated by filter paper so it is without the aerosol. The open-air temperature 289.8 K and relative humidity 78% ; the temperature in the cell 298.5 K , path length 1097 m , scan step 0.00025 nm , 10 times average. (18 October 2000). — deconvolved spectra; ····· hitran

Table 1. The line intensity and air-broadened half-width of water vapor molecule near $1.315\text{ }\mu\text{m}$ ($1013.24 \times 10^2\text{ Pa}$, 296 K)

ν_0/cm^{-1}	$s_0/[\text{cm}(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})]$		$\gamma_0/[\text{cm}^{-1}/(1.01325 \times 10^5\text{ Pa})]$	
	Obs	Hitran	Obs	Hitran
7597.5343	2.99×10^{-24}	2.750×10^{-24}	0.066	0.0646
7599.576	4.09×10^{-24}	3.280×10^{-24}	0.078	0.0758
7600.773	1.44×10^{-23}	1.420×10^{-23}	0.104	0.0876
7600.133		6.900×10^{-25}		0.0227
7601.295		6.920×10^{-25}		0.0778
7602.351	1.35×10^{-23}	1.260×10^{-23}	0.071	0.0644
7602.815		6.220×10^{-25}		0.0833
7603.625		3.830×10^{-25}		0.0282
7604.998	1.36×10^{-23}	1.340×10^{-23}	0.082	0.0710
7605.797	9.03×10^{-24}	9.490×10^{-24}	0.076	0.0683
7607.188	5.53×10^{-24}	5.690×10^{-24}	0.088	0.0993
7608.818	7.34×10^{-24}	7.820×10^{-24}	0.102	0.0902

结论 用脉冲可调谐光参量振荡器(激光器)作光

源,使用可调温、光程达 1 km 的吸收池,采用分时复用的单探测器探测方法,组成激光长程吸收光谱测量系统,用于测量高分辨率的大气吸收光谱获得成功。系统的灵敏度为 $0.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 0.02 cm^{-1} 。利用系统研究了 $1.315 \mu\text{m}$ 附近大气水汽分子的高分辨率吸收光谱,记录到纯水汽、水汽加氧气、水汽加氮气、模拟大气和室内、室外实际大气的一系列高分辨率吸收光谱。分析得到水汽分子的线强度、加宽半宽度等主要谱线参数。测量结果与国际广泛使用的 HITRAN96 数据库的模拟结果比较,强谱线符合得很好。由测量吸收光谱计算出的主要谱线参数,与 HITRAN96 数据比较,大多数强谱线的分子线强度相对误差在 10% 以下,加宽半宽度的误差稍大(10% 左右)。

参 考 文 献

- [1] McClatchey R A, Fenn R W, Selby J E A *et al.*. Optical properties of the atmosphere. AD-726116, 1971-05-10
 [2] Toth R A. Extensive measurements of H_2^{16}O line frequencies and strengths: 5750 to 7965 cm^{-1} . *Appl.*

- Opt.*, 1994, **33**(21):4851~4867
 [3] Bragg S L, Kelley J D. Atmospheric water vapor absorption at $1.3 \mu\text{m}$. *Appl. Opt.*, 1987, **26**(3):506~513
 [4] Kielkopf J F. New approximation to the voigt function with applications to spectral-line profile analysis. *J. Opt. Soc. Am.*, 1973, **63**(8):987~995
 [5] Liu Changsheng, Liu Wenbo. *Radiation of the Atmosphere*(大气辐射学). Nanjing: Nanjing University Publishing Company, 1990. 38(in Chinese)
 [6] Chen Hongbing, Gao Junyi, Ding Qiang *et al.*. High-resolution absorption spectroscopy of water vapor at 917~945 nm: Measurements of line strengths and air-broadening coefficients. *Acta Optica Sinica*(光学学报), 1996, **16**(11):1619~1625(in Chinese)
 [7] Rothman L S, Rinsland C P, Goldman A *et al.*. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS: 1996 edition. *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1998, **60**(5):665~710
 [8] Wei Heli, Wu Chengjiu, Ma Zhijun *et al.*. A new method for improving the measurement spectral resolution of atmospheric absorption spectra. *Acta Optica Sinica*(光学学报), 2002, **22**(2):165~169(in Chinese)

The High-Resolution Absorption Spectra of Atmosphere Measured by Laser Long-Path Absorption Spectroscopy

Wu Chengjiu Wei Heli Yuan Yiqian Ma Zhijun Cao Bailing Gong Zhiben
 (Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)
 (Received 18 December 2000; revised 26 February 2001)

Abstract: The high-resolution absorption spectra of real and simulated atmosphere were recorded by using an experimental system, which includes a tunable pulsed OPO, an 8 m base-length white cell with optical length of 1 km, and a time-division multiplexing detector system. The sensitivity is $0.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ and resolving power is 0.02 cm^{-1} . The high-resolution absorption spectra of real atmosphere near $1.315 \mu\text{m}$ have been measured and compared with the simulated spectra according to HITRAN 96 database. The strong lines of water vapor molecule fit very well and the relative errors of molecular line intensity of the most strong lines are less than 10%.

Key words: atmospheric absorption spectroscopy; spectroscopy measurement; high-resolution spectroscopy