

红外差分光学吸收光谱技术测量环境大气中的水汽*

孙友文¹⁾ 刘文清^{1)†} 谢品华¹⁾ 陈嘉乐²⁾ 曾议¹⁾ 徐晋¹⁾ 李昂¹⁾ 司福祺¹⁾ 李先欣¹⁾

1) (中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

2) (香港城市大学能源与环境学院, 香港)

(2011年11月23日收到; 2011年12月31日收到修改稿)

研究了基于红外差分光学吸收光谱技术的环境大气中的水汽测量方法。所用实验装置由自制的非分散红外多组分气体分析仪改装而成, 根据 HITRAN 数据库提供的线强参数, 采用 Voigt 展宽线型和方法, 并考虑温度、气压及仪器函数的影响, 计算出了水汽反演波段的有效吸收截面。将反演的水汽浓度与非分散红外分析仪的测量结果进行了实时对比, 得到了较好的测量一致性, 测量相关系数为 0.93347。为今后采用红外 DOAS 技术测量其他在紫外可见波段无吸收或仅有弱吸收的气体(如 CO₂, CH₄, CO, N₂O 等)提供了可借鉴的解决方案。

关键词: 环境污染监测, 光学测量技术, 红外 DOAS, 水汽测量

PACS: 07.88.+y, 42.87.-d, 42.72.Ai, 33.20.Ea

1 引言

水汽作为环境大气中的主要成分之一, 对气象和气候都具有非常重要的作用^[1,2]。此外, 水汽还是人们赖以生存的地球家园中最重要的温室气体, 地球 90% 的自然温室效应均来自于水汽, 用来保持地球温暖以维系生命的存在^[3,4]。另外, 环境大气中水汽含量的准确测量对量化分析人体的热量代谢和水盐代谢有重要指导作用^[5]。

水汽浓度的测量方法分为遥测法和直接测量法。遥测法主要为机载被动遥测或星载成像, Ehret 等^[3]采用机载近红外差分吸收雷达系统遥测了对流层的水汽廓线分布和混合比率, 具有较高的时间和空间分辨率; 搭载在 terra 和 aqua 卫星上的 MODIS 仪器可以以中等分辨率(最大空间分辨率可达 250 m)为全世界实时提供全球水汽分布^[4,5]。直接测量法主要有电子传感器法、干湿温度计法、光谱吸收法等。与遥测法相比, 直接测量法更具有区域代表性。近年来, 光谱吸收水汽

测量法备受研究者们的青睐。Arroyo 和 Hanson^[6]使用 1.38 μm 的可调谐 InGaAsP 半导体激光器实现了环境大气中的水汽浓度、温度及线型参数测量(基于可调谐半导体激光吸收光谱技术(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS); Fix 等^[7]利用 935 nm 半导体抽运全固态激光器实现了环境大气中的水汽浓度测量(基于地基差分吸收雷达技术, differential absorption lidar, DIAL); Schneider 等^[8]同时使用傅里叶变换红外光谱技术(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、多通道影带辐射计(multi-filter rotating shadow-band radiometer, MFRSR)、Cimel 太阳光度计、全球定位系统(global positioning system, GPS)及 Vaisala RS92 无线电探空仪对环境大气中的水汽进行了长期对比测量, 并给出了几种测量技术反演精度、长期稳定性等性能的对比分析结果。

差分光学吸收光谱技术(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)由于其独特的光谱分析方法, 非常适合高精度痕量气体分析。发展至今, 该技术已成功测量了从 ppb 至百分比范围内的 10

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2009AA063006)、国家自然科学基金(批准号: 40805015)和安徽省优秀青年科技基金(批准号: 10040606Y28)资助的课题。

† E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

多种气体,仪器结构千差万别,测量种类也从原始的单组分扩展到了几组分,广泛应用于燃烧、污染、医疗、汽车、化学、冶炼及其他领域^[9–12]。然而国内外文献中报道的DOAS技术工作波段主要集中在紫外可见波段(200—760 nm),对在此波段具有较强吸收的SO₂、NO₂、HONO、苯系物,O₃等具有较高测量精度。而对在此波段没有吸收或仅有弱吸收的CO₂、H₂O、CH₄、CO等气体,常规DOAS技术则无能为力^[10–13]。红外波段(1—10 μm)为分子振转光谱的基频吸收区,很多气体在这一波段都存在指纹吸收带,吸收强度约是其他吸收波段的10—10000倍。如果能将DOAS技术拓展至红外波段,不仅能增加该技术的气体测量种类,还可以提高部分气体的测量精度。近年来,以德国为代表的欧洲国家率先将DOAS技术拓展至红外波段。由欧空局发射的搭载在ENVISAT-1

上的SCIAMACHY仪器就采用红外DOAS技术反演环境大气中CO₂、H₂O、CH₄、CO、N₂O的柱浓度^[14];由不来梅大学、波茨坦亥姆霍兹中心及德国地质科学研究中心联合开发的机载红外DOAS系统MAMAP(methane airborne mapper)可以同时反演地表污染源的CO₂和CH₄垂直柱浓度及混合比率^[15,16]。目前我国对紫外可见波段的DOAS技术开展了广泛深入的研究,然而在红外DOAS技术和设备上还是空白^[17]。

本文采用红外DOAS技术测量环境大气中的水汽浓度,并将测量结果与NDIR(non-dispersive infrared)水汽测量结果进行实时对比,探索红外DOAS技术高精度测量环境大气中水汽浓度的可行性,为今后采用红外DOAS技术测量其他在紫外可见波段无吸收或仅有弱吸收的气体(如CO₂、CH₄、CO、N₂O等)奠定基础。

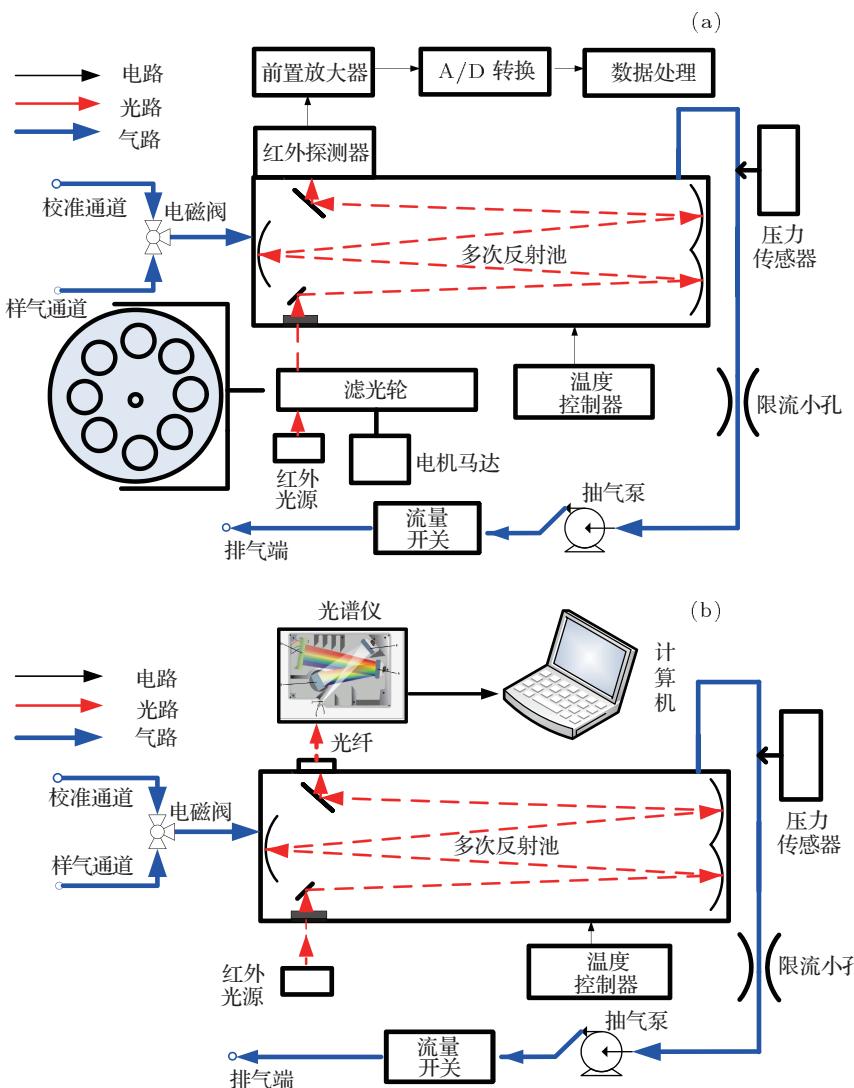


图1 改装前后的实验装置对比 (a) NDIR多组分气体分析装置; (b)改装后的红外DOAS水汽分析装置

2 红外 DOAS 原理

红外 DOAS 反演算法由常规 DOAS 反演算法衍生而来, 与常规 DOAS 算法类似。红外 DOAS 反演算法也采用最小二乘法拟合, 使参考光谱的对数值与测量光谱对数值之差最小, 如(1)式所示^[15,16]:

$$\begin{aligned} & |\ln I_i^M(\lambda, \mathbf{V}) - \ln I_i^R(\lambda)|^2 \\ & = |RES_i(\lambda)|^2 \rightarrow \text{Min}, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $I_i^M(\lambda)$ 表示第 i 种气体的测量光谱, $I_i^R(\lambda)$ 表示第 i 种气体的参考光谱, \mathbf{V} 为拟合参数, 为一向量。在进行最小二乘法拟合之前, 先利用数字滤波去除测量光谱中由气体分子造成的 Rayleigh, Raman 散射和气溶胶颗粒造成的 Mie 散射等因素的影响以及光谱中的慢变化部分。这样由测量光谱可以得出仅表示气体分子吸收的差分光学密度 OD ^[16]:

$$OD = \sum_i^n \sigma_i(\lambda) C_i L, \quad (2)$$

其中 $\sigma_i(\lambda)$ 表示第 i 种气体的吸收截面, C_i 表示第 i 种气体的浓度, L 表示气体吸收光程。这样通过差分光学密度 OD 与气体分子参考吸收截面的最小二乘法拟合, 可以得到各种气体的浓度。

3 实验装置

实验装置由自制的 NDIR 多组分气体分析装置改装而成^[18–20], 图 1(a) 和 (b) 分别为改装前后的实验装置。主要改动部分如下: 去掉原装置的滤光轮, 将原装置的探测器及后续数据处理系统换为光谱仪及计算机; 去掉原装置样品池恒温系统中的加热部分但保留温度测量部分; 压力与温度传感器实时测量样品池内的气压和温度, 作为计算参考吸收截面的输入参数。装置未改动部分的具体描述和工作原理详见文献[18–20]。

光信号经过水汽吸收后由光纤接入光谱仪, 光谱仪与计算机连接, 实现连续光谱采集和保存。红外光谱仪选择美国海洋光谱仪公司生产的 NIRQ512, 采用 InGaAs 作为探测器(热电制冷至 -20 °C), 光谱仪入射狭缝约为 25 μm, 分辨率约为 0.28 nm, 通道数为 512, 光谱覆盖范围为 1.4993 — 1.562 μm。

4 H₂O 有效吸收截面获取

图 2 为 HITRAN 数据库提供的 1.50 — 1.56 μm 波段七种气体的吸收线强分布^[21]。考虑到大气中水汽含量远远大于其他气体含量, 为了简化后续数据处理难度, 这里只给出吸收线强大于 10^{-25} cm²/molec 的情况。从图中可以看出, 如果水汽拟合波段小于 1.53 μm, 则可以近似忽略干扰气体的影响, 即只须获取反演波段水汽的标准截面即可。德国马普研究所开发的 MPI 光谱数据库 (MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas) 可以提供紫外可见波段绝大多数气体的高分辨率标准吸收截面, 这些数据都是由实验室高分辨率光谱仪测得, 但该数据库目前并没有提供红外波段的气体吸收截面^[22]。在大气环境下, 基于 HITRAN 数据库提供的气体吸收线强参数, 我们利用 Voigt 线型对水汽在 1.50 — 1.53 μm 波段的特征吸收谱线进行了展宽。Voigt 线型是由多普勒展宽和压力展宽共同作用的结果, 可以表示为^[6,7]

$$\sigma(\nu) = \frac{S}{\gamma\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-\xi^2)}{1 + \left(\frac{x - \xi}{y}\right)^2} d\xi, \quad (3)$$

其中

$$y = \frac{\gamma}{\gamma_D} (\ln 2)^{1/2}; x = \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} (\ln 2)^{1/2}, \quad (4)$$

ν 表示波数, ν_0 表示每条吸收线的中心波数, γ 和 γ_D 分别表示压力展宽半宽和多普勒展宽半宽, S 表示水汽在波数 ν 处的吸收线强。 S 的温度相关性可以表示为

$$S = S_0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1.5} \exp \left[\frac{E'' hc}{k} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (5)$$

h 为普朗克常量, c 为光速, k 为玻尔兹曼常量, T 为实际温度, T_0 为参考温度, E'' 为分子低能态能量, S_0 表示参考温度 T_0 时的吸收线强。压力展宽半宽 γ 和多普勒展宽半宽 γ_D 的温度和压力相关性可以分别表示为

$$\gamma = \gamma_0 \frac{P}{P_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^n, \quad (6)$$

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{M} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

指数因子 n 为无量纲量, 由 HITRAN 数据库提供^[18], P 和 T 为实际大气压和温度, P_0 表示参考大气压, M 表示水汽分子质量。图 3 为按照以上方

法计算获得的 $T = 298 \text{ K}$, $P = 101325 \text{ Pa}$ 时的高分辨率水汽标准吸收截面。最小二乘法拟合时, 为了使参考截面与测量光谱的分辨率相同, 由计算获得的高分辨率标准截面必须与光谱仪的仪器函数 H 进行卷积以获得有效的吸收截面 $\sigma_{\text{eff}}(\nu)$ 。图 4 为通过高斯拟合 1501.32 nm 水灯峰得到的光谱仪仪器函数 H , 图 5 为图 3 所示高分辨率标准截面与归一化的仪器函数 H 卷积后得到的有效吸收截面 $\sigma_{\text{eff}}(\nu)$, 即拟合所需的参考截面。

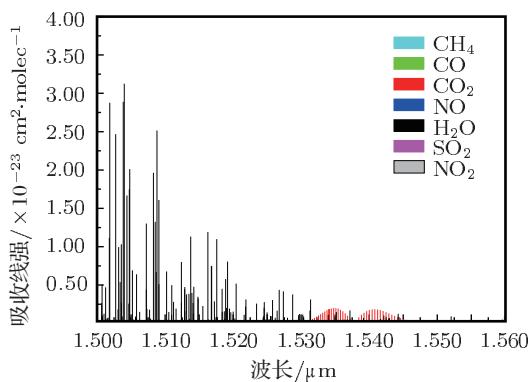


图 2 HITRAN 数据库提供的 $1.50\text{--}1.56 \mu\text{m}$ 波段七种气体的吸收线强分布图

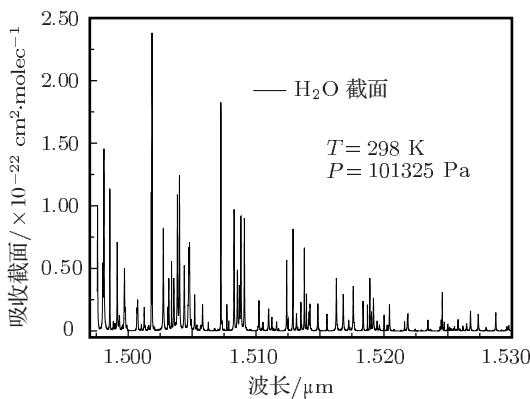


图 3 Voigt 展宽计算得出的水汽标准吸收截面 ($T = 298 \text{ K}$, $P = 101325 \text{ Pa}$)

5 实验与结果分析

5.1 实验方法

将改装好的红外 DOAS 水汽分析装置与美国热电 (Thermo Electron, TE) 公司生产的 NDIR-60i 多组分分析仪 (内含水汽分析功能) 进行同步水汽

测量, 两台仪器均从窗外同一地点采集空气。DOAS 分析装置每 10 min 自动保存一条光谱, 为了便于比较, NDIR 分析仪设置为 10 min 平均输出模式。

实验中在 $1.50\text{--}1.5102 \mu\text{m}$ 波段内反演 H_2O , 从图 5 可以看出在此波段内 H_2O 有七个主要有效吸收峰, 有较强的吸收。尽管图 2 显示此反演波段其他气体的干扰很小, 但考虑空气中存在约 380 ppm 的 CO_2 , 为减少干扰, 提高反演精度, 参与拟合的还有 CO_2 . CO_2 有效截面的计算与 H_2O 类似。图 6 所示为 2011 年 10 月 11 日 02 : 59 测量的一条光谱的反演过程。图 6(a) 中显示的是 H_2O 的拟合, 细线显示的是测量光谱经过处理后的差分光学密度, 粗线显示的是拟合得到的体积混合比为 1.18% 的 H_2O 差分吸收结构; 图 6(b) 显示的是 CO_2 经过处理后的测量光谱的差分光学密度和拟合得到的差分吸收结构的叠加; 图 6(c) 中显示的是最终拟合后剩余结构的残差, 峰峰值为 6.37×10^{-3} , 主要来源于未知成分的吸收结构和系统噪声。

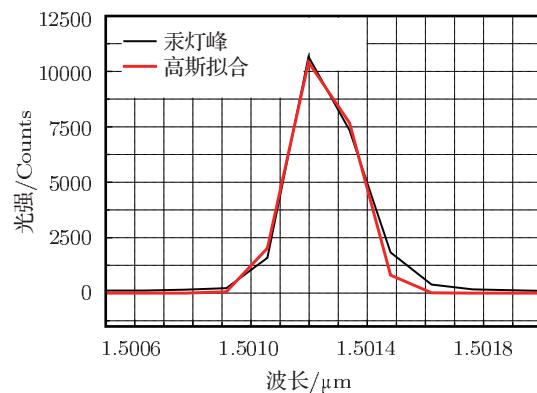


图 4 高斯线型拟合获得的光谱仪器函数

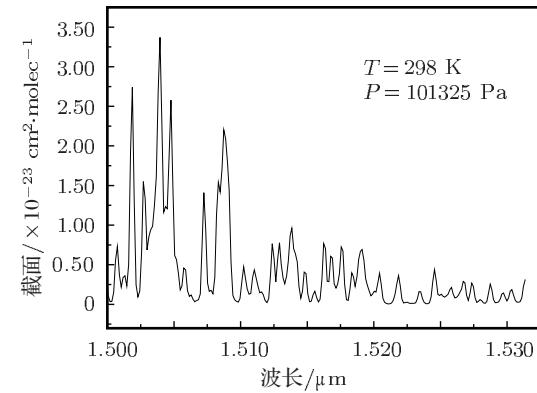


图 5 水汽的有效吸收截面

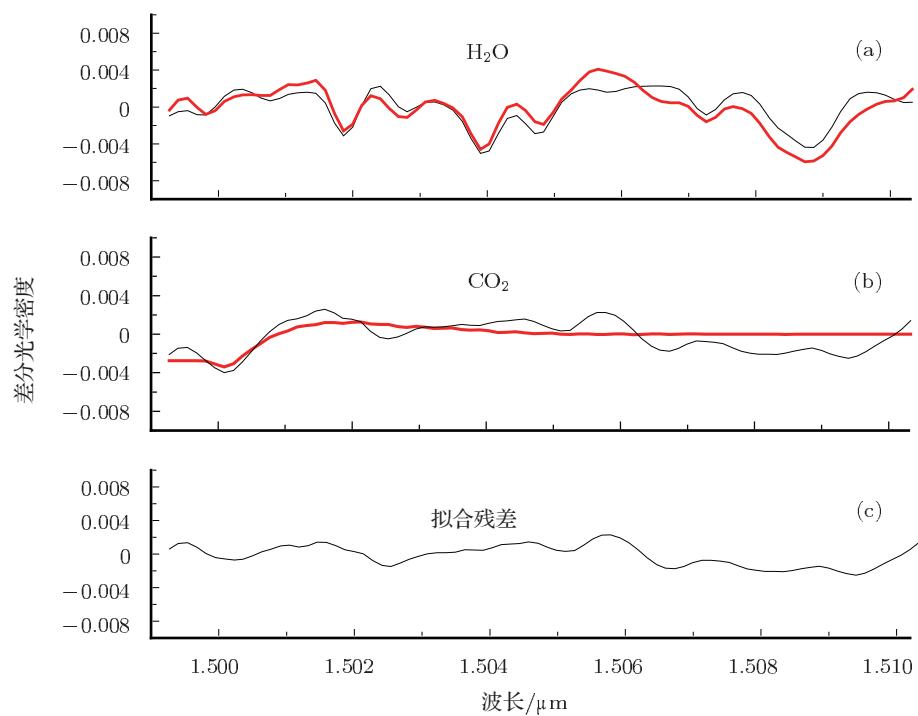


图 6 H_2O 光谱拟合过程示例

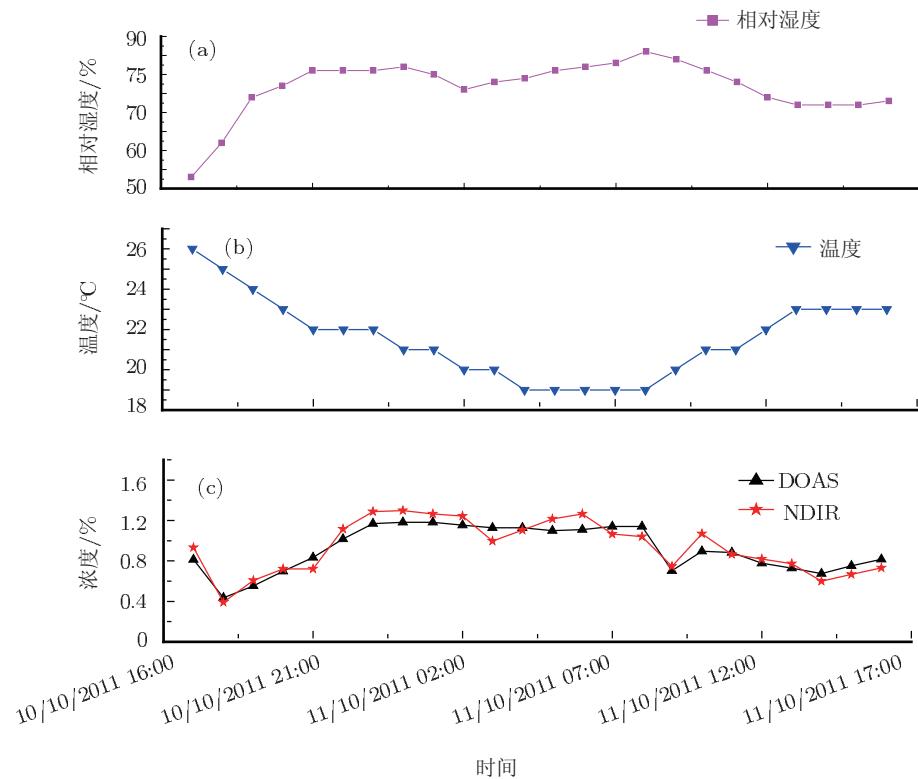


图 7 红外 DOAS 装置与 TE-NDIR-60i 水汽测量值对比

5.2 实验结果对比

2011年10月8日13:00至10月14日17:00红外DOAS装置与TE公司的NDIR-60i分析仪对环境大气中的水汽进行了实时对比测量,获得了大量实验数据(超过800条大气测量谱).图7为2011年10月10日17:00至10月11日16:00时间段内两台分析仪的小时平均测量值对比情况.图7(a)为采集点处的空气相对湿度变化情况,图7(b)为温度传感器实测的温度变化情况,图7(c)为两台分析仪的实时对比情况.两者反映的水汽变化趋势基本一致.图中显示,2011年10月10日18:00至10月11日8:00,太阳落山之后,大气中的温度下降,相对湿度增加,水汽浓度呈现增加趋势.10月11日8:00,太阳出来之后,大气中的温度上升,相对

湿度减少,水汽浓度呈现减少趋势.图8为两台仪器测量值的相关度对比情况,从图中可以看出两台仪器的测量相关度 R 为0.93347.

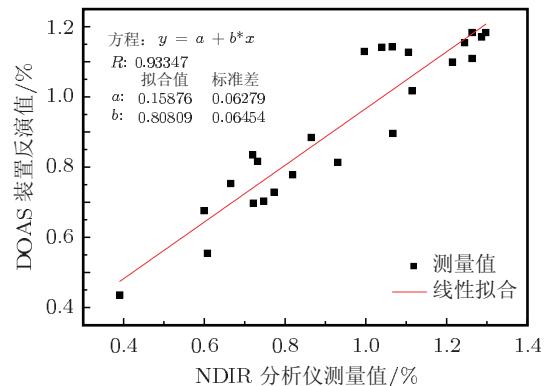


图8 红外DOAS装置与TE-NDIR-60i水汽测量相关度分析

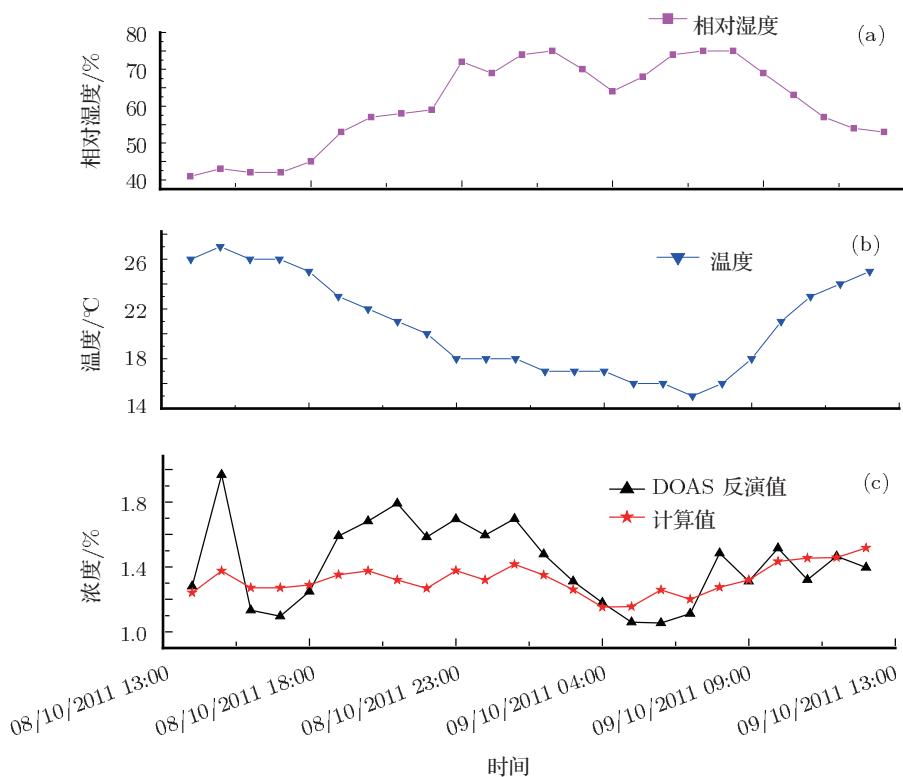


图9 红外DOAS装置测量值与计算值实时对比

此外,我们还将红外DOAS装置测量值与气象资料显示的水汽浓度进行了对比.气象台给出的均为相对湿度值,为便于与测量值进行比较,需将相对湿度转换为绝对湿度.给定温度 T 下,相对湿度为 R_H 时的绝对水汽含量 x_H 可以表示为

$$x_H = \frac{P_{H_2O}(T)}{P_{atm}} R_H, \quad (8)$$

其中, $P_{H_2O}(T)$ 表示温度为 T 时的水汽偏压, P_{atm} 表示温度为 T 时的环境大气压,两者的关系可通过 Clausius-Clapeyron 方程表示 [23]:

$$P_{H_2O}(T) = P_{atm} e^{-L/RT}, \quad (9)$$

其中, L 表示温度为 T 时的汽化热系数, 可通过查表得到 [24], R 为普适气体常量, 一般

取 $8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}^{-1}$.

图 9 为 2011 年 10 月 8 日 13:00 至 10 月 9 日 12:00 时间段内红外 DOAS 装置小时平均测量值与基于天气参数得出的计算值之间的对比情况, 天气参数来自于中国气象局给出的安徽省合肥市的当天天气预报资料, 包括相对湿度和温度, 气压均取 1 个标准大气压. 图 9(a) 为天气预报给出的空气相对湿度变化情况, 图 9(b) 为温度变化情况, 图 9(c) 为测量值与计算值的实时对比情况. 从图中发现两者的测量结果存在差异. 图 10 为测量值与计算值的相关度对比情况, 从图中可以看出两者相关度 R 仅为 0.51272.

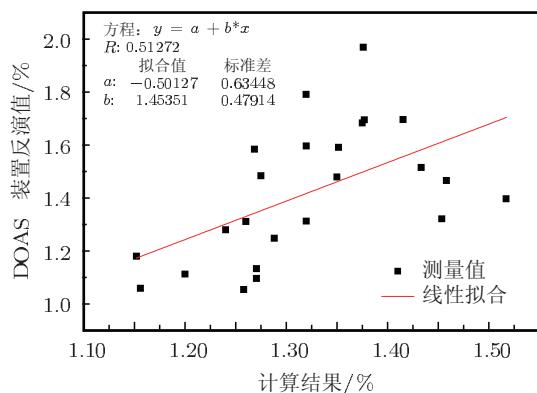


图 10 红外 DOAS 装置测量值与计算值的相关度分析

可以这样解释两者的差异: 1) 实验所用 DOAS 装置为自制, 受实验条件、制作工艺、数据采集技术等因素的限制, 实验设备还不够完善; 2) 天气预报值给出的温度和相对湿度是整个合肥市区域的平均变化情况, 因此计算值体现的是整体的平均水汽变化, 而测量值仅代表空气采集点处的水汽变化, 两者肯定有差别; 3) 所有测量实验均在合肥市科学岛完成, 该处三面环水, 温度、风力和风向对湖面的影响会直接影响到采集点水汽浓度的变化,

导致测量点水汽浓度与计算值存在一定差异; 4) 红外波段与紫外可见波段不同, 该波段很容易受到干扰, 任何热物体都辐射一定的红外光, 干扰测量, 这也是造成测量误差的原因之一; 5) 由于大气中近地面气压变化不大, 在实时计算水汽有效吸收截面时, 为简化计算, 我们都假定气压为 1 个标准大气压, 这也可能造成一定误差. 然而, DOAS 技术属于高精度气体测量技术, 仪器欠缺带来的误差远远小于环境因素带来的误差, 图 7 和图 8 中与 TE 公司 NDIR-60i 水汽测量值的对比就可以很好地证明这一点. 不过通过数据对比也可以得出, 环境大气中的水汽由于受温度、风力、风向等因素的影响, 区域差异性较大.

6 结 论

工作在紫外可见波段的传统 DOAS 技术对在此波段具有较强吸收的 SO_2 , NO_2 , HONO , 苯系物, O_3 等痕量气体具有较高测量精度, 而对在此波段没有吸收或仅有弱吸收的 CO_2 , H_2O , CH_4 , CO 等气体则无能为力. 为了弥补该空缺, 本文尝试使用红外 DOAS 方法反演环境大气中的水汽, 探索红外 DOAS 气体反演方法的关键点和难点, 为采用红外 DOAS 方法反演其他气体打下了基础. 考虑温度和气压的影响, 采用 Voigt 线型对 H_2O 在 1.50—1.53 μm 波段的吸收线进行了展宽, 获得了高分辨率的水汽标准吸收截面, 并与归一化的光谱仪仪器函数进行高斯卷积得到了水汽浓度反演所需的有效吸收截面. 将反演结果与 TE 公司生产的 NDIR-60i 测量结果进行了实时对比, 获得了较好的一致性, 两者具有较高的测量相关系数 (0.93347). 实验表明采用红外 DOAS 方法高精度反演环境大气中的水汽是可行的.

- [1] Shindell D T, Faluvegi G, Koch D M, Schmidt G A, Unger N, Bauer S E 2009 *Science* **326** 716
- [2] Gary K 2002 *Spectrochimica Acta Part A* **58** 2373
- [3] Ehret G, Kiemle C, Renger W, Simmet G 1993 *Appl. Opt.* **32** 24
- [4] Syed I, Edward V B 1989 *Appl. Opt.* **28** 3603
- [5] Heusinkveld B G, Adrie F G J, Albert A M H 2008 *Agricultural and Forest Meteorology* **148** 1563
- [6] Arroyo M P, Hanson R K 1993 *Appl. Opt.* **32** 6104
- [7] Fix A, Ehret G, Löhring J, Hoffmann D, Alpers M 2010 *Appl. Phys. B*, DOI: 10.1007/s 00340-010-4310-5
- [8] Schneider M, Romero P M, Hase F, Blumenstock T, Cuevas E, Ramos R 2010 *Atmos. Meas. Tech.* **3** 323
- [9] Greenblatt G, Orlando J, Burkholder J, Ravishankara A 1990 *J. Geophys. Res.* **95** 18577
- [10] Solomon S, Portmann R W, Sanders R W, Daniel J S, Madsen W, Bartram B, Dutton E G 1999 *J. Geophys. Res.* **104** 12047
- [11] Lee D S, Köhler I, Grobler E, Rohrer F, Sausen R, Gallardo K L, Olivier J G J, Dentener F J, Bouwman A 1997 *Atmos. Environ.* **31** 1735
- [12] Platt U, Perner D, Patz H 1979 *J. Geophys. Res.* **84** 6329

- [13] Si F Q, Xie P H, Dou K, Zhan K, Liu Y, Xu J, Liu W Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2867 (in Chinese) [司福祺, 谢品华, 窦科, 詹铠, 刘宇, 徐晋, 刘文清 2010 物理学报 **59** 2867]
- [14] Buchwitz M, Rozanov V V, Burrows J P 2000 *J. Geophys. Res.* **105** 15231
- [15] Gerilowski K, Tretner A, Krings T, Buchwitz M, Bertagnolio P P, Belemezov F, Erzinger J, Burrows J P, Bovensmann H 2011 *Atmos. Meas. Tech.* **4** 215
- [16] Krings T, Gerilowski K, Buchwitz M, Reuter M, Tretner A, Erzinger J, Heinze D, Burrows J P, Bovensmann H 2011 *Atmos. Meas. Tech.* **4** 2207
- [17] Hao N, Zhou B, Chen L M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1529 (in Chinese) [郝楠, 周斌, 陈立民 2006 物理学报 **55** 1529]
- [18] Sun Y W, Liu W Q, Wang S M, Huang S H 2011 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **10** 31 (in Chinese) [孙友文, 刘文清, 汪世美, 黄书华 2011 光谱学与光谱分析 **10** 31]
- [19] Sun Y W, Liu W Q, Zeng Y, Wang S M, Huang S H 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 28
- [20] Sun Y W, Liu W Q, Wang S M, Huang S H, Yu X M 2011 *Chin. Opt. Lett.* **3** 9
- [21] Rothman L S, Jaquemart D, Barbe A 2005 *Journal of Quantive Spectroscopy & Radiative Transfer* **96** 139
- [22] Hannelore K R, Geert K M 2011 *MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules* // www.atmosphere.mpg.de / spectral-atlas-mainz (2011.10.11)
- [23] Harold S L, Satoru S, Louis J D, Alberto M G 1999 *US Patent* 5886348
- [24] Wagner W, Pruss A 2002 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31** 387

Measurement of atmospheric water vapor using infrared differential optical absorption spectroscopy*

Sun You-Wen¹⁾ Liu Wen-Qing^{1)†} Xie Pin-Hua¹⁾ Chan Ka-Lok²⁾ Zeng Yi¹⁾
Xu Jin¹⁾ Li Ang¹⁾ Si Fu-Qi¹⁾ Li Xian-Xin¹⁾

1) (*Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

2) (*School of Energy and Environment, City University of Hong Kong, Hong Kong, China*)

(Received 23 November 2011; revised manuscript received 31 December 2011)

Abstract

In this paper, we present a method of measuring atmospheric water vapor concentration by using infrared differential optical absorption spectroscopy (DOAS). The experimental setup is converted from a self-made non-dispersive infrared multi-gas analyzer. In the process of DOAS retrieval, the reference absorption cross section is calculated by applying the Voigt broadening method to the absorption lines from HITRAN database. The influences of temperature, pressure and instrument function are also taken into account in the calculation. A validation study of the water vapor measurement is performed by comparing the results measured by a non-dispersive infrared analyzer. The results show good agreement with each other (correlation coefficient = 0.93347). It indicates that the infrared DOAS technique has the potential applications to other gases measurements which have no or weak absorption within the UV region, e.g. CO₂, CH₄, CO, N₂O, etc.

Keywords: environmental pollution measurements, infrared technology, infrared DOAS, water vapor measurement

PACS: 07.88.+y, 42.87.-d, 42.72.Ai, 33.20.Ea

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA063006), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 40805015), and the Excellent Youth Scientific Foundation of Anhui, China (Grant No. 10040606Y28).

† E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn