

温度压强对CO₂吸收光谱的影响*朱湘飞¹⁾ 林兆祥^{1)†} 刘林美¹⁾ 邵君宜¹⁾ 龚威²⁾

1)(中南民族大学电子信息工程学院, 武汉 430074)

2)(武汉大学测绘遥感信息工程国家重点实验室, 武汉 430079)

(2014年3月24日收到; 2014年4月24日收到修改稿)

为了提高差分吸收CO₂探测激光雷达的反演精度, 本文采用可调谐半导体激光吸收光谱技术, 利用双光路差分实验系统, 在不同温度和压强下精确探测了CO₂吸收谱线(1.572 μm附近)的精细结构, 分析了吸收光谱谱型的变化差异, 获得了5个温度(287K, 297K, 311K, 315K, 324K)的压力增宽系数和吸收截面, 推算出了CO₂的温度相关指数. 这些参数是对现有数据库的补充和完善, 确保差分吸收CO₂探测激光雷达的精确反演, 从而提高其探测能力.

关键词: 大气光学, 激光雷达, CO₂吸收光谱, 双光路差分

PACS: 42.68.Ca, 42.25.Bs, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.63.174203

1 引言

近几十年来, 人类活动和工业生产导致了大气中温室气体浓度的急剧增加, 特别是CO₂的大量增加, 将影响全球的气候, 制约人类的生存和发展^[1,2]. 在众多CO₂浓度的监测方法中^[3-5], 差分吸收激光雷达(differential absorption lidar, DIAL)因其具有高时空分辨率和高精度的探测能力被广泛关注, 并在诸多技术领域开展了应用研究: 美国国家航空航天局采用低轨道星载差分吸收激光雷达进行CO₂浓度测量, 开展了全球和区域的碳循环研究^[6]; 日本研究机构采用种子注入的光学参量振荡器(optical parametric oscillator, OPO)技术, 采用差分技术测量大气CO₂浓度^[7]; 欧洲航天局采用机载1.6μm窄带激光探测, 以路径积分的差分吸收方法测量CO₂光学厚度^[8].

由差分吸收CO₂探测激光雷达数据反演方法可知, CO₂的吸收截面、温度相关指数和压力展宽系数等参数对其反演精度和探测能力影响较大^[9]. 已有研究表明, 不同的测量方式和测量仪器对这

些参数的测量结果存在差异, 如Bragg等采用声光法测量的CO₂在波长为1.315 μm处的吸收截面为 $0.54 \times 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{mol}$ ^[10], 郭承就等用吸收光谱法测量的吸收截面为 $0.23 \times 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{mol}$ ^[11], 相差50%左右; Joly等2007年用吸收光谱法测量的2.0 μm波长的压力自展宽系数^[12]与Régalia-Jarlot等2005年测量的压力自展宽系数^[13], 相差2%左右. 不同的测量条件对于CO₂吸收谱线的测量存在很大的影响, 如吕晓静等在不同压强条件下测量了CO₂的吸收谱线, 实验结果及模拟计算表明, 在气体压强从 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 变化到 $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 过程中, 吸收谱线的半高宽由0.05 nm变化到0.32 nm^[14]. 若直接应用现有数据库给出的参数对数据反演, 将存在一定的误差, 如Joly等在2.0 μm分别用Hitran数据库数据和他们测量的相关数据对CO₂激光雷达进行了数据反演, 结果显示, 用Hitran数据库数据反演的误差达到20ppm以上, 用测量数据反演误差为5ppm左右^[12].

目前国外通常根据各自激光雷达的特点和探测区域的具体情况来对相关参数进行实验室探测研究^[6-8]; 国内相关激光雷达多采用Hitran数据库

* 国家自然科学基金(批准号: 41127901)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lin_zhaox@126.com

或者参考国外相关文献进行参数确定^[15,16]. 由于不同区域经纬度和大气成分的差异, 特别是环境温度和压强将直接影响这些参数的数值; 现有文献和数据库中的数据参数只对应于少数特定的测量方式和光谱线, 如果直接引用这些数据, 将影响激光雷达探测精度和探测能力. 拟研制的差分吸收 CO₂ 探测激光雷达所探测环境的气压和温度变化较大, 数据反演过程中不仅需要吸收峰值处的参数, 还需要考虑 CO₂ 吸收谱型的变化因素. 本文采用双光束差分实验系统, 精确测量 1572.018 nm 处 CO₂ 吸收谱线随温度和压强的展宽变化, 确保激光雷达数据反演精度, 具有重要意义.

2 温度和压强对数据反演的影响

对于 DIAL, 为了尽量排除其他因素的影响, 需要两束波长稍有差别的发射激光束, 其中一束激光的波长在被探测组分吸收峰中心, 使其受到最大吸收, 记为 λ_{on} ; 另一束激光的波长在吸收峰附近的一个吸收谷处, 使其受到的吸收尽可能小, 记为 λ_{off} . 当两束激光束波长比较接近的时候, 被探测组分的平均密度可以表示为^[17]

$$N_g = \frac{1}{2[\sigma_g(\lambda_{\text{on}}) - \sigma_g(\lambda_{\text{off}})](R_2 - R_1)} \times \ln \frac{P(\lambda_{\text{off}}, R_2)P(\lambda_{\text{on}}, R_1)}{P(\lambda_{\text{on}}, R_2)P(\lambda_{\text{off}}, R_1)}, \quad (1)$$

其中 $\sigma_g(\lambda_{\text{on}})$ 和 $\sigma_g(\lambda_{\text{off}})$ 分别是 CO₂ 吸收峰值和谷值处的吸收截面, R_1, R_2 是激光雷达的探测高度 $P(\lambda, R)$ 是激光雷达测量到波长为 λ 时, 高度为 R 的信号功率. 由此可见, 被探测组分的密度与两通道回波信号之比和两波长处的吸收截面之差有关. 在激光雷达实际计算中, $\sigma_g(\lambda_{\text{on}})$ 远远大于 $\sigma_g(\lambda_{\text{off}})$, $\sigma_g(\lambda_{\text{off}})$ 通常忽略不计, 只需对 $\sigma_g(\lambda_{\text{on}})$ 进行测量.

因此, 吸收峰处的吸收截面是差分吸收激光雷达反演数据的一个重要参数. 吸收截面是一个随波长变化的量, 由 Voigt 拟合^[18], 有

$$\sigma(\nu) = S \frac{\ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{\Gamma_L}{\Gamma_D^2} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\ln 2 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma_D}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{\ln 2} \nu - \nu_0}{\Gamma_D} - t\right)^2} dt, \quad (2)$$

其中, S 为线强度, Γ_L 为 Lorentz 增宽, Γ_D 为 Doppler 增宽, ν 为激光频率, ν_0 为吸收中心频率.

吸收截面与 Lorentz 增宽和 Doppler 增宽有关, 而 Lorentz 增宽主要与压强有关, Doppler 增宽主要与温度有关:

$$\Gamma_L = \gamma_{\text{self}} P_{\text{self}} + \gamma_{\text{air}} P_{\text{air}}, \quad (3)$$

$$\Gamma_D = \frac{\nu_0 \left(\frac{2 \ln 2 k T}{M}\right)^{1/2}}{c} = \nu_0 (7.1623 \times 10^{-7}) \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2}, \quad (4)$$

其中 P 为压强, T 为温度, M 为分子量, ν 为频率, P_{self} 和 P_{air} 分别表示 CO₂ 和空气的分压, γ_{self} 为自展宽系数, γ_{air} 为空气展宽系数, 展宽系数 $\gamma(T)$ 与温度有关:

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) \left(\frac{T_0}{T}\right)^n, \quad (5)$$

(5) 式中 n 为温度相关指数, $T = 296$ K, $\gamma(T_0)$ 为 296 K 时的增宽系数, 两边取对数, 整理有

$$\ln \gamma(T) = -n \ln T + k, \quad (6)$$

式中 $k = n \ln T_0 + \ln \gamma(T_0)$, 为常数项. 由上式知取对数后, 温度和 Doppler 展宽成线性关系.

实验中测量到的吸收谱线的半高宽 Γ 包括 Doppler 展宽和 Lorentz 展宽, 根据经验公式^[19], 有

$$\Gamma_L = 7.78685 \Gamma - (46.0635 \Gamma^2 + 14.5752 \Gamma_D^2)^{1/2}. \quad (7)$$

由以上分析知道, 温度和压强会改变吸收截面, 从而影响差分吸收 CO₂ 探测激光雷达的数据反演结果. 本文根据拟构建的差分吸收 CO₂ 探测激光雷达的技术需求, 主要对 1572.018 nm 处的 CO₂ 吸收峰处进行相关测量和计算研究.

3 实验装置

实验原理图如图 1(a) 所示, 包括可调谐半导体激光器、10 m 光程吸收池、红外探测系统、波长计、法布里珀罗 (Fabry-Perot, F-P) 标准具和示波器等部分组成. 光源为 Toptica 公司生产的 DL-100 可调谐半导体激光器, 带宽为 18 MHz, 扫描范围可以达到 30 GHz; 吸收池的机械尺寸为 420 mm × 75 mm × 50 mm, 采用 White 型结构^[20], 通过多次反射可以达到 10 m 的光程长度; 波长计是 Bristol 公司生产的 821NIR, 测量精度可以达到 0.1 pm; F-P 标准具的自由光谱范围为 2 GHz; 红外探测器是 Hamamatsu 生产的 G6126 铟镓砷探测

器, 峰值响应灵敏度为 5×10^7 V/W; 数据采集设备为泰克公司的 DPO2024B 示波器, 通过采集软件直接将采集到的数据存储于计算机中。

半导体激光器输出的光经过光纤分成 4 路, 10% 的能量输入到波长计进行波长监测, 10% 的能量作为参考光直接输入到探测器, 10% 的能量经过 F-P 标准具作为波长标定以及检测激光器是否跳模, 剩下的 70% 的能量进入吸收池, 测量 CO₂ 的吸收谱线. 探测器的数据通过示波器读取, 获得图 1 (b) 所示的数据结果, 计算机控制示波器存储, 再进行必要的后期处理。

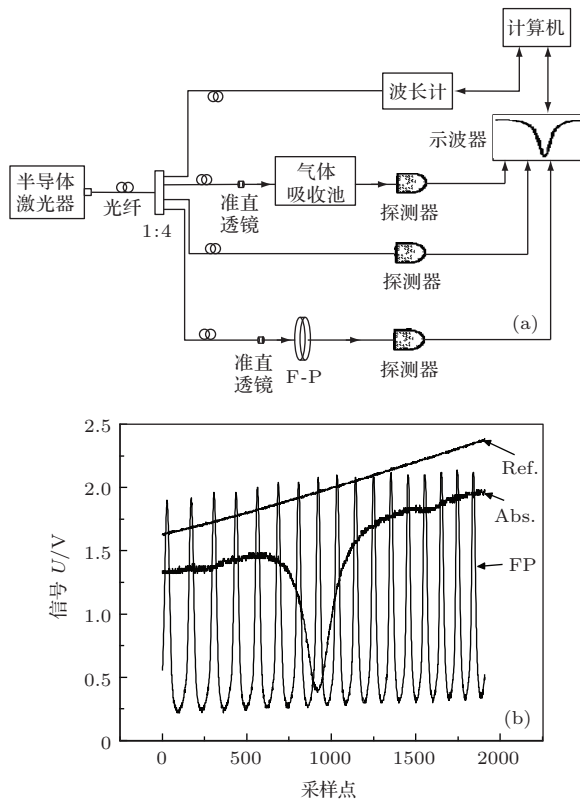


图 1 (a)CO₂ 吸收谱测量原理; (b) 测试结果 (其中 Ref. 表示参考光信号, Abs. 表示吸收光谱信号, FP 表示经过 F-P 标准具的信号)

4 实验结果和分析

4.1 吸收截面

根据双光路差分吸收光谱的测量原理可知, 光源发出一束强度为 I_0 的光, 经过一定光程的传输以后, 由于某些气体分子对其的选择性吸收, 在接收端测量得到的光强度为 I , I 和 I_0 之间的关系由 Lambert-Beer 定律得出 [21]

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-L\sigma(\lambda)c}, \quad (8)$$

其中 λ 是光谱的波长, $I(\lambda)$ 是探测到的光强, $I_0(\lambda)$ 是入射光强, L 为光程长 (cm), 如果浓度 c 的单位用 molecule/cm³ 表示, 则吸收能力用吸收截面 σ (单位 cm²/molecule) 来表示。

测量系统是双光路差分系统, 有两个探测器分别探测参考光和经过吸收池的光, 设参考光为 I_1 , 经过吸收池的光为 I_2 , 则有

$$I_1(\lambda) = I_{10}(\lambda) e^{-L_1\sigma_1(\lambda)c_1}, \quad (9)$$

$$I_2(\lambda) = I_{20}(\lambda) e^{-L_2\sigma_2(\lambda)c_2}. \quad (10)$$

将上两式求对数并相减, 可以得到

$$\begin{aligned} \ln \frac{I_1(\lambda)}{I_{10}(\lambda)} - \ln \frac{I_2(\lambda)}{I_{20}(\lambda)} \\ = L_2\sigma_2(\lambda)c_2 - L_1\sigma_1(\lambda)c_1. \end{aligned} \quad (11)$$

两个支路的光是由同一个激光光源分光而来, 所以有

$$I_{20}(\lambda) = mI_{10}(\lambda), \quad (12)$$

其中 m 为比例系数, 整理有

$$\begin{aligned} OD = \ln \frac{I_1(\lambda)}{I_2(\lambda)} \\ = L_2\sigma_2(\lambda)c_2 - L_1\sigma_1(\lambda)c_1 + \ln m. \end{aligned} \quad (13)$$

由 (13) 式知双光束实验系统测量到的光学厚度 (OD) 只与光程 L , 吸收截面 σ 和浓度 c 有关. 实验系统中 $L_1 \approx 0$, 因此 (13) 式右边的第二项是个约等于 0 的常数, 将其与常数项 $\ln m$ 合并成常数项 C , 如下式所示:

$$OD = \ln \frac{I_1(\lambda)}{I_2(\lambda)} = L_2\sigma_2(\lambda)c_2 + C. \quad (14)$$

(14) 式测量到的光学厚度只与吸收池里面的气体有关, 由 OD 反映出吸收截面的变化。

实验中首先把激光器的中心频率调节到 CO₂ 的吸收峰 (1572.018 nm) 处, 通过在压电陶瓷上加扫描的锯齿波电压实现激光波长 30 GHz 范围的周期性变化. 由双光路差分实验测量得到了在不同温度和压强情况下的吸收光谱数据, 分别代入 (14) 式, 得到吸收谱线在各个温度和压强下的光学厚度 OD. 图 2 (a) 所示为 287 K 时, 压强为 101.325 kPa 下纯 CO₂ 的吸收光谱图, 通过计算得到相应的光学厚度 (如图 2 (b)).

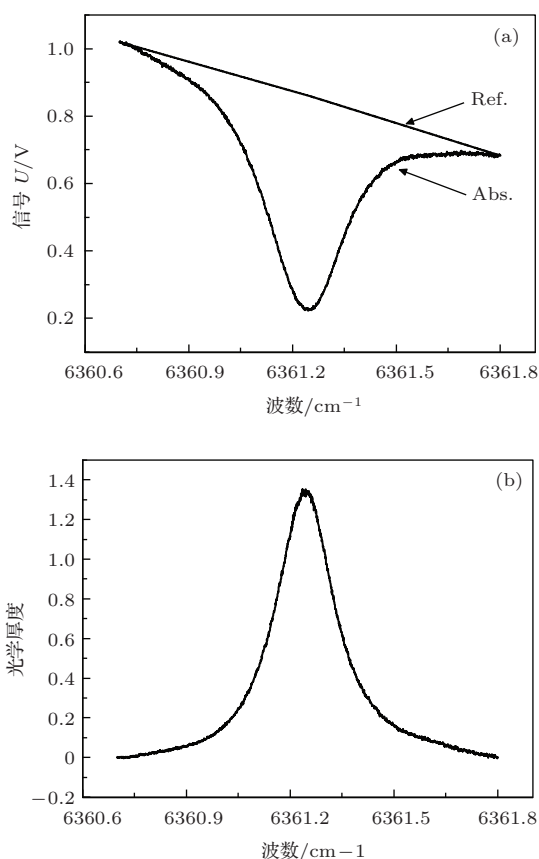


图2 (a) 287K, 101.325 kPa时的测量信号; (b) 相应光学厚度

由(14)式有

$$\sigma_2(\lambda) = \frac{OD(\lambda)}{Lc}, \quad (15)$$

其中 $OD(\lambda)$ 为测量到相应波长的光学厚度, L 为吸收光程长, c 为摩尔浓度, 根据实验条件 $L = 1000$ cm, $c = 42.44216$ mol/cm³, 把相关数据代入(15)式计算得到其吸收截面. 测量得到该条件下吸收峰值处的 $OD = 1.32744801$, 计算得到 CO_2 吸收截面为 5.70475×10^{-23} cm²/mol, 与 Hitran 数据库 7.2×10^{-23} cm²/mol 相比较, 在一个数量级以内.

根据不同温度和压强下的光学厚度, 通过计算得到的吸收截面如图3所示, 图3(a)是温度为287 K, 297 K, 311 K, 315 K, 324 K时各种压强的吸收截面, 从中可以看出吸收截面随压强的增大成指数形式连续减小; 图3(b)是不同压强时, 吸收截面随温度的变化, 从中看出吸收截面随温度升高线性增加, 线性系数随压强变化不明显.

4.2 谱线增宽

实验中测量了287 K, 297 K, 311 K, 315 K, 324 K温度下 CO_2 吸收谱线, 分析了半高宽和压强的变化规律. 为了测量 CO_2 的自增宽, 通过充入

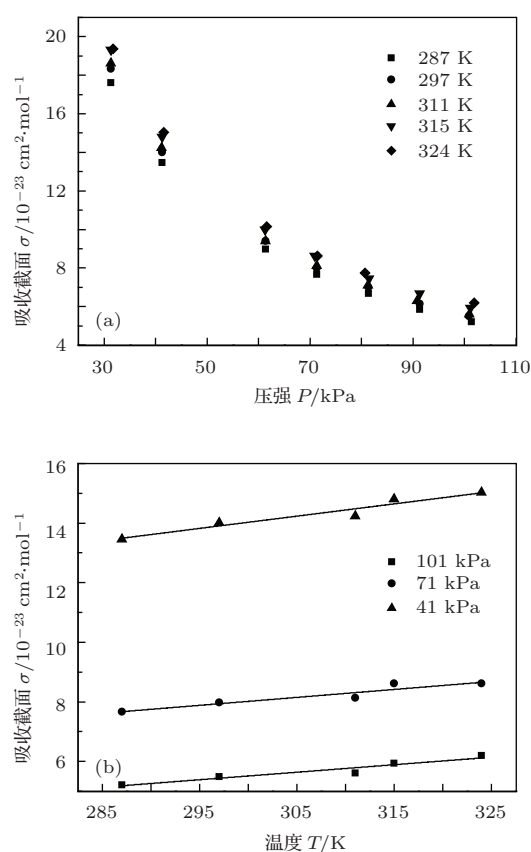


图3 (a) 不同温度下吸收截面与压强的关系; (b) 不同压强下吸收截面与温度的关系

纯 CO_2 来改变吸收池内部的压强; 为了测量 CO_2 的空气增宽, 通过充入空气来改变吸收池内部的压强, 测量得到不同压强下的吸收谱线, 计算得到相应的光学厚度. 图4所示为287 K时部分压强时的OD图, 图4(a)所示为通入纯 CO_2 改变压强, 图4(b)为通入空气改变压强, 随着压强的增大, 半高宽增宽. 测量计算该温度下各个压强时的半高宽如图5所示, 从图中可以看出, 自增宽和空气增宽随压强都是线性变化, 但是各自的斜率不一样, 因此自增宽系数和空气增宽系数也不一样.

为了得到各个温度下的压力增宽系数, 测量了各个温度下不同压强的吸收谱线, 测量其半高宽, 拟合如图6所示, 图6(a)所示为各种温度下的自增宽随压强的变化, 图6(b)为各种温度下的空气增宽随压强的变化. 从图6中看出半高宽随压强线性增宽, 计算拟合曲线的斜率, 就是相应温度下的压力自增宽系数和空气增宽系数, 具体数值在表1中列出.

通过查阅 Hitran 数据库中的相关参数, 在287 K时, $\gamma_{self} = 0.102$ cm⁻¹/atm, $\gamma_{air} = 0.0752$ cm⁻¹/atm, 与测量得到的误差分别为0.902%和1.562%.

表1 不同温度下增宽系数

温度/K	$\gamma_{\text{self}}/(\text{cm}^{-1}/\text{atm})$	$\gamma_{\text{air}}/(\text{cm}^{-1}/\text{atm})$
287	0.102946	0.074119
297	0.099985	0.072603
311	0.097296	0.070395
315	0.096445	0.069709
324	0.095199	0.068654

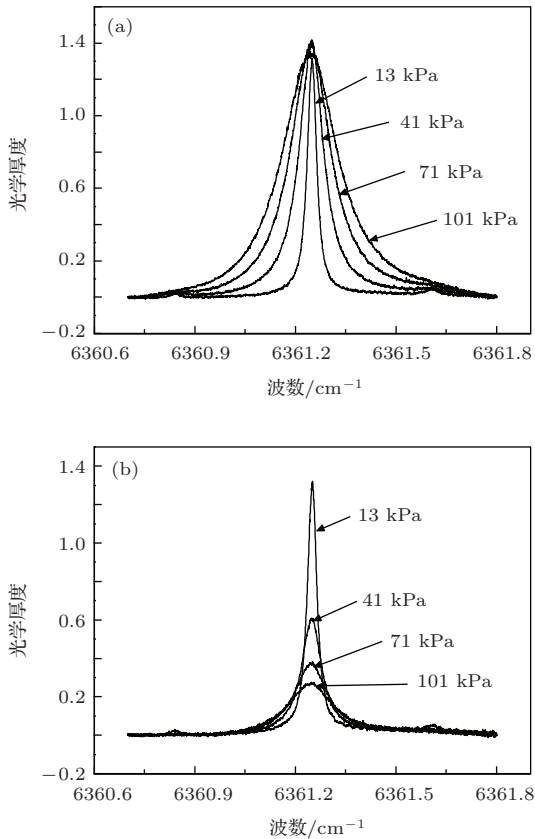


图4 287 K时不同压强下的光学厚度 (a) 通纯CO₂改变压强; (b) 通空气改变压强

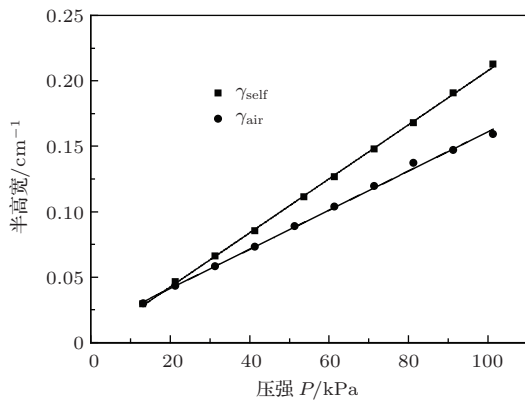


图5 287 K时自增宽、空气增宽与压强的关系

根据(6)式可知, 温度和自增宽系数都取对数以后, 存在线性关系. 将温度和自增宽系数取对数, 如图7所示, 根据拟合曲线算出温度相关指数 $n = 0.6436$, Hitran 数据库中给出为0.65, 误差为0.98%.

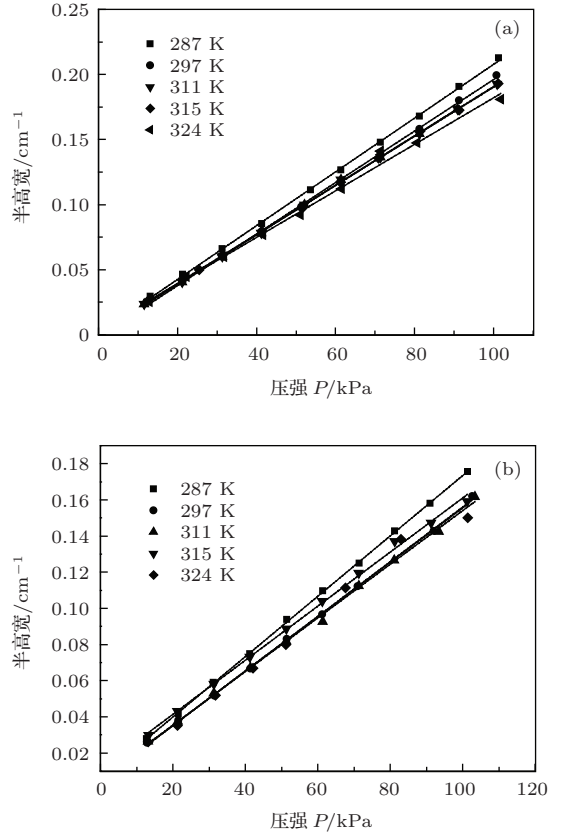


图6 半高宽与压强的关系 (a) 自增宽; (b) 空气增宽

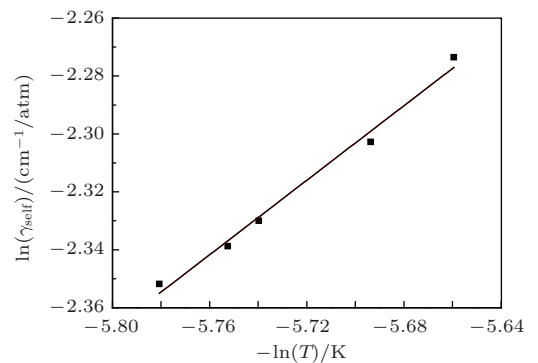


图7 自增宽系数与温度的关系

5 结论和讨论

本文通过差分吸收实验系统精确测量了CO₂在1572.018nm处的吸收谱线, 分析了吸收谱线

型随温度和压强的变化关系, 测量得到了不同温度和压强下 CO₂ 吸收谱线线型和半高宽. 根据测量结果, 计算出了各温度下的压力增宽系数以及温度相关指数, 与 Hitran 数据库对比, 所测量得到的温度相关指数更加精细, 从小数点后两位提高到了四位, 满足高精度近红外差分吸收 CO₂ 探测激光雷达数据反演的需求. 同时测量得到的 CO₂ 吸收光谱线, 可以提供详细的吸收谱型信息, 为提高 CO₂ 探测激光雷达反演精度提供了更加明确的温度和压力补偿的数据参数. 本文所涉及的研究方法和系统也可应用于 CH₄, SO₂ 等其他气体的吸收谱线的测量工作.

参考文献

- [1] Barron E J, Washington W M 1985 *Geophysical Monograph Series* **32** 546
- [2] Finzi A C, Moore D J P, DeLucia E H, Lichter J, Hofmockel K S, Jackson R B, Kim H S, Matamala R, McCarthy H R, Oren R, Phippen J S, Schlesinger W H 2006 *Ecological Society of America* **87** 15
- [3] Zhang Y C, Shao S S, Tan K, Hu H L, Hong G L, Zhao Y F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 987 (in Chinese) [张寅超, 邵石生, 谭锟, 胡欢陵, 洪光烈, 赵曰峰 2006 物理学报 **55** 987]
- [4] Wang Z Y, Li H Y, Zhou S K 2001 *Physics* **3** 0 (in Chinese) [王振亚, 李海洋, 周士康 2001 物理 **3** 0]
- [5] Zhao P T, Zhang Y C, Wang L, Hu S X, Su J, Cao K F, Zhao Y F, Hu H L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 335
- [6] Mao J, Kawa S R 2004 *Appl. Opt.* **43** 914
- [7] Nakamichi S, Kawaguchi Y, Fukuda H, Enami S, Hashimoto S, Kawasaki M, Umekawa T, Morino T, Suto H, Inoue G 2006 *Physical Chemistry Chemical Physics* **8** 364
- [8] Amediek A, Fix A, Ehret G, Durand Y 2009 *Atmospheric Measurement Techniques Discussions* **2** 1487
- [9] Humlíček J 1982 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **27** 437
- [10] Bragg S L, Lawton S A, Wiswall C E 1985 *Optics Letters* **10** 321
- [11] Wu C J, Yuan Y Q, Cao B L, Ma Z J, Gong Z B 2003 *High Power Laser and Particle Beams* **15** 9 (in Chinese) [郭承就, 袁恽谦, 曹百灵, 马志军, 龚知本 2003 强激光与粒子束 **15** 9]
- [12] Joly L, Gibert F, Grouiez B, Grossela A, Parvitte B, Durry G, Zéninari V 2008 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109** 426
- [13] Régalia-Jarlot L, Zéninari V, Parvitte B, Gossel A, Thomas X, Heyden P V D, Durry G 2006 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **101** 325
- [14] Lv X J, Wen C S, Li N 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 234205 (in Chinese) [吕晓静, 翁春生, 李宁 2012 物理学报 **61** 234205]
- [15] Cai X C, Hu Y H, Tao X H, Hu G L, Zhao N X, Lei W H 2007 *Laser Technology* **31** 515 (in Chinese) [蔡晓春, 胡以华, 陶小红, 胡桂兰, 赵楠翔, 雷武虎 2007 激光技术 **31** 515]
- [16] Hong G L, Zhang Y C, Hu S X 2004 *Journal of Infrared and Millimeter Waves* **23** 384 (in Chinese) [洪光烈, 张寅超, 胡顺星 2004 红外与毫米波学报 **23** 384]
- [17] Ma X, Lin H, Ma Y Y, Gong W 2013 *Acta Optica Sinica* **32** 17 (in Chinese) [马昕, 林宏, 马盈盈, 龚威 2013 光学学报 **32** 17]
- [18] Dsmtroder W (translated by Ji Y) 2012 *Laser Spectroscopy (Vol. 1)* (Beijing: Science press) p33 (in Chinese) [戴姆特瑞德 W 著 (姬扬译) 2012 激光光谱学 (第1卷)(北京: 科学出版社) 第33页]
- [19] Bragg S L, Kelley J D 1987 *Appl Opt* **26** 506
- [20] Shen C, Zhang C, Ni J Z 2013 *Infrared* **33** 1 (in Chinese) [沈超, 张玉钧, 倪家正 2013 红外 **33** 1]
- [21] Lu T X, Lu Z Q 2006 *The Theory and Application of Laser Spectroscopy* (Hefei: University of Science & Technology of China press) p133 (in Chinese) [陆同兴, 路秩群 2006 激光光谱技术原理及应用 (合肥: 中国科学技术大学出版社) 第133页]

Influence of temperature and pressure on absorption spectrum of around 1.6 μm for differential absorption lidar*

Zhu Xiang-Fei¹⁾ Lin Zhao-Xiang^{1)†} Liu Lin-Mei¹⁾ Shao Jun-Yi¹⁾ Gong Wei²⁾

1) (*College of Electronics and Information Engineering, South-central university for nationalities, Wuhan 430074, China*)

2) (*State Key Laboratory of Information Engineering in Surveying, Mapping and Remote Sensing, Wuhan University, Wuhan 430079, China*)

(Received 24 March 2014; revised manuscript received 24 April 2014)

Abstract

In order to improve the inversion precision of CO₂ lidar, the fine structure in CO₂ absorption spectrum (at around 1.572 μm) has been detected accurately, with tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technique in a double beam differential system. Differences between absorption spectra were analyzed. The five kinds of pressure-broadened coefficients and absorption cross sections are obtained respectively at 287, 297, 311, 315 and 324 K. The temperature-dependent exponents of CO₂ are also calculated, these parameters would be a series of corrections and supplements for the existing database. These results may help improve the detection capability of CO₂ lidar.

Keywords: atmospheric optics, absorption spectrum of CO₂, lidar, the differential system of double optical path

PACS: 42.68.Ca, 42.25.Bs, 78.30.-j

DOI: [10.7498/aps.63.174203](https://doi.org/10.7498/aps.63.174203)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41127901).

† Corresponding author. E-mail: lin_zhaox@126.com