

基于振动拉曼散射的差分水 Ring 效应系数卷积 计算模型*

韩冬^{1)2)†} 陈良富²⁾ 李莘莘²⁾ 陶金花²⁾ 苏林²⁾ 邹铭敏²⁾³⁾ 范萌²⁾³⁾

1) (青岛大学师范学院, 青岛 266071)

2) (中国科学院遥感应用研究所, 遥感科学国家重点实验室, 北京 100101)

3) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2012年8月16日收到; 2012年12月19日收到修改稿)

利用被动差分吸收光谱算法反演水体上方尤其是海洋上方的大气痕量气体浓度时, 水体的振动拉曼散射导致对太阳光谱中夫琅禾费线的填充. 若不考虑这种类似大气 Ring 效应的水 Ring 效应, 会直接影响反演精度. 参考 OMI 传感器对大气 Ring 效应校正的卷积算法, 针对痕量气体 OCIO 的反演, 利用经过大气消光计算后的太阳 360—400 nm 入射光谱和对应波段的水体后向振动拉曼散射系数, 通过卷积差分计算, 得到了差分水 Ring 效应系数. 与 Vasilkov 模型计算得到的结果比较, 二者的相关系数 R 达到 0.9665.

关键词: 水 Ring 效应, 振动拉曼散射, 卷积, 被动差分吸收光谱算法

PACS: 93.85.Pq

DOI: 10.7498/aps.62.109301

1 引言

全球环境变化和环境污染监测的需求促进了大气污染气体遥感的发展. 欧洲在 1995 年 4 月发射的 ESR-2 卫星上搭载了首个基于差分吸收光谱技术^[1]的全球臭氧测量系统 (global ozone monitoring experiment, GOME), 开创了全球大气痕量成分探测的先河. 在取得 GOME 成功经验后, 欧洲在 2002 年 3 月发射的 ENVISAT 卫星上搭载了 SCIAMACHY (scanning imaging absorption spectrometer for atmospheric cartography) 传感器. SCIAMACHY 能够以垂直、临边和掩星等三种模式探测大气中 O₃, SO₂, NO₂, CO₂, CH₄ 等气体成分. 美国在 2004 年 7 月 15 日发射 EOS-Aura 卫星搭载了 OMI (ozone monitoring instrument), 主要测量 O₃, NO₂, SO₂, OCIO 等气体组分. 2011 年 10 月 NASA 发射最新的大气痕量气体探测传感器 OMPS (ozone mapper profiler

suite), 探测 O₃ 廓线的全球分布.

GOME, SCIAMACHY, OMI 等传感器的核心反演方法是被动差分吸收光谱算法 (differential optical absorption spectroscopy, DOAS), 从卫星平台探测地球表面反射的太阳光, 利用获取的高光谱数据解析大气中痕量气体的浓度^[2-7].

用 DOAS 方法反演大气痕量气体的柱浓度, Ring 效应是影响反演结果精度的重要因素. 由于太阳大气成分的吸收作用, 太阳光谱含有多条称为夫琅禾费线的暗线结构. 太阳光在地球大气中传输时, 由于 N₂, O₂ 分子的非弹性散射, 导致观测到的夫琅禾费线变宽变短的现象. 1962 年 Grainger 和 Ring^[8] 发表论文阐述了这种现象, 因此称之为 Ring 效应. 研究表明, 大气中的 N₂, O₂ 分子的转动拉曼散射是产生 Ring 效应的根本原因^[8-13]. 在使用 DOAS 反演过程中, Ring 效应被当作伪吸收效应, 作为填充因子^[14]或是伪吸收截面^[2]参与运算.

当卫星观测的下垫面是水体的时候, 比如海

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2006AA06A303)、中国博士后科学基金 (批准号: 20110490198) 和遥感科学国家重点实验室开放基金 (批准号: OFSLRSS201201) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: handong74@gmail.com

洋、湖泊等,特别是在低叶绿素浓度的水体中,水体的非弹性散射同样会导致对夫琅禾费线的填充.无论是水体中向下的光^[15],还是向上进入大气的光^[16],由于水的振动拉曼散射,产生类似大气 Ring 效应的现象,被称之为水 Ring 效应.

1984年, Sugihara 等^[17]首次提出,由于振动拉曼散射,水体受特定波长的光照时会对某些波长光散射信号探测产生贡献. 1988年, Stavn 和 Weigemann^[18]运用蒙特卡罗方法计算了水体中的振动拉曼散射,指出即使是最保守的估计,在水体中光学测量也不能忽略此影响. 1990年, Marshall 和 Smith^[19]测量了水的拉曼散射截面,并基于此发展了一个二流近似的海洋辐射传输模型,计算了水体的消光系数,表明包含拉曼散射的计算更为准确. 1993年, Haltrin 和 Kattawar^[20]发展了一个自洽二流近似海洋光学模型,包含了弹性散射和非弹性散射,其中非弹性散射包括振动拉曼散射和荧光,并给出了振动拉曼散射系数计算方法. 1998年, Bartlett 等^[21]使用测量方法研究了纯水和海水的拉曼散射,表明在紫外和可见光波段,纯水的拉曼散射系数是完全可以作为海水的拉曼散射系数的近似. 1998年,基于对振动拉曼散射系数的测量和计算, Sathyendranath 和 Platt^[22]在海色的研究中,给出了包含振动拉曼散射的海表面反射率模型,表明二阶振动拉曼散射的贡献大约是一阶的 1%. 2002年,在卫星遥感地面紫外辐射测量时, Vasilkov 等^[23]利用 Sathyendranath 和 Platt^[22]的模型对水 Ring 效应的填充因子进行计算,并使用 GOME 数据进行了比较验证. 2003年, Vasilkov 等的模型被 Vountas 等^[24]用于研究海水的振动拉曼散射对大气中 OCIO 浓度遥感反演的影响. 基于水的后向拉曼散射系数计算了反演中需要的水 Ring 效应的填充因子,并设计游泳池实验和使用 GOME 数据反演进行验证. 反演结果表明:在不同的气体浓度和观测角度条件下,如果不考虑水的后向拉曼散射,会导致 8.5%—36.3%的误差.

在计算大气 Ring 效应差分吸收截面时, Chance^[13]使用的方法是分别计算 N₂ 分子和 O₂ 分子的转动拉曼散射截面,分别与太阳光谱进行卷积,然后用太阳光谱归一化,经过差分计算,得到差分 Ring 光谱. 卷积算法^[13,25,26]不需要辐射传输方程的复杂计算,相对快捷简便, OMI 传感器卫星使用的就是这种算法^[27].

基于卷积算法的优点,本文将引入水 Ring

差分光谱的计算模型之中. 首先,经过针对高光谱反演大气痕量气体的辐射传输软件 SCIATRAN^[28]计算后,得到去除大气影响的参考入射光谱,其次计算水的后向振动拉曼散射系数,然后与入射光谱卷积,再除以入射光谱,最后经过差分计算,得到差分水 Ring 效应系数.

虽然在海洋上没有人为源的排放,痕量气体浓度不如在陆地上更为人们关注,但是由于海洋上的痕量气体浓度会被用来估算陆地平流层的浓度^[29],因此其反演也是非常重要的. 如果不考虑水的振动拉曼散射,不仅会影响海洋上的痕量气体浓度的准确性,而且会导致陆地平流层反演不准确.

2 差分吸收光谱算法

根据 Beer-Lambert 定律,一束波长为 λ 的太阳光 $I_0(\lambda)$ 经过介质光学厚度 τ , 受到大气消光作用, 其出射的辐射强度为 $I(\lambda)$ 可以表示为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\tau), \quad (1)$$

经过光学厚度 τ 的大气介质,消光作用来自于气体的吸收、气溶胶的米散射和大气分子的瑞利散射. 其中米散射和瑞利散射都是 λ^{-k} 的低阶函数 ($k \leq 4$) 随波长缓慢变化. 而对于某种特定气体,在其吸收波段,吸收随波长变化剧烈变化. 通过多项式 (2—5 阶) 拟合,可将气体吸收作用随波长快速变化的部分和随波长缓慢变化的部分分开. 整个过程本质上是提取特定气体分子的光学吸收特征^[30,31].

经过处理, (1) 式变为

$$\log \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = \sum_i SCD_i(\lambda) \cdot \sigma_i + \sigma_{\text{Ring}} \cdot SCD_{\text{Ring}} + P(\lambda), \quad (2)$$

其中 $P(\lambda)$ 是低阶多项式, $SCD(\lambda)$ 和 σ_i 分别是第 i 种吸收气体柱密度和差分吸收截面, σ_{Ring} 是差分 Ring 伪吸收截面, SCD_{Ring} 是差分 Ring 伪吸收浓度. 在高光谱测量条件下,通过最小二乘方法计算,可以求出光程上的气体柱浓度.

以污染气体 OCIO 的 DOAS 算法为例. 利用 363—393 nm 窗口或以其为中心的扩展窗口的高光谱探测,获得太阳辐射和反射到卫星传感器的辐射来反演整个光路的 OCIO 斜柱浓度,参与拟合的参量包括 OCIO, O₃ 和大气 Ring 效应的差分伪吸收截面. 结果中 O₃ 的浓度和 Ring 效应的伪浓度并不需要,引入这些参数是为了更好地去除影响,提高反演精度.

当卫星遥感反演下垫面为水体的时候, 由于水体的振动拉曼散射效应, 差分水 Ring 效应系数和大气 Ring 效应的差分伪吸收截面一样参与拟合 [32], 如 (3) 式所示.

$$R_{\text{FastVariation}} = \sum_i SCD_i(\lambda) \cdot \sigma_i + \sigma_{\text{Ring}} \cdot SCD_{\text{Ring}} + C_{\text{WaterRing}} \cdot L_{\text{WaterRing}}, \quad (3)$$

其中, $R_{\text{FastVariation}}$ 是卫星探测到的反射率倒数取自然对数后的差分快变部分, $C_{\text{WaterRing}}$ 是差分水 Ring 效应系数, $L_{\text{WaterRing}}$ 是差分水 Ring 效应拟合伪长度参数.

3 水的振动拉曼散射系数的计算

水体的振动拉曼散射是由于水本身产生的. 当海洋湖泊作为下垫面, 计算拉曼散射的时候, 我们以 I 类水体为考察对象, 忽略温度和盐度对拉曼散射的影响, 以及水体中叶绿素和有机质荧光的作用. 水体的拉曼散射过程可以描述为波长为 λ' 的光被水体吸收和再发射出波长为 λ 的光的过程. 水的 O—H 振动伸缩模 (3250, 3425, 3530, 3625 cm^{-1}) 是产生拉曼散射的主要原因. 再发射的过程 [20] 可以由 (4) 式表示:

$$b^{\text{R}}(\lambda' \rightarrow \lambda) = a^{\text{R}}(\lambda') f^{\text{R}}(\lambda' \rightarrow \lambda), \quad (4)$$

b^{R} 是水的拉曼散射系数, a^{R} 是水的拉曼吸收系数, f^{R} 是水的拉曼散射重分配函数.

水的拉曼吸收系数 a^{R} 计算由 (5) 式确定:

$$a^{\text{R}}(\lambda') = a_0^{\text{R}}(\lambda'_0) \left(\frac{\lambda'_0}{\lambda'} \right)^n, \quad (5)$$

其中

$$\begin{aligned} a_0^{\text{R}} &= (2.7 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}, \\ \lambda'_0 &= 488 \text{ nm}, \\ n &= 5.5. \end{aligned}$$

水的拉曼散射重分配函数 f^{R} 由 (6) 式确定:

$$\begin{aligned} f^{\text{R}}(\lambda' \rightarrow \lambda) &= \frac{10^7}{\lambda'^2} \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sum_{i=1}^4 (\alpha_i \sigma_i)} \sum_{i=1}^4 \alpha_i \\ &\times \exp \left[-\frac{\left(\frac{10^7}{\lambda'} - \frac{10^7}{\lambda} - \Delta v_i \right)^2}{2\sigma_i^2} \right], \quad (6) \end{aligned}$$

其中 $\alpha_i, \Delta v_i, \sigma_i$ 的数值见表 1.

表 1 拉曼频率重分配参数表

i	α_i	Δv_i	σ_i
1	0.41	3250	89.179
2	0.39	3425	74.317
3	0.10	3530	59.543
4	0.10	3625	59.543

当入射光的波长为 400 nm 时, 会产生 4 条形如高斯函数的拉曼散射重分配函数线, 分别对应水的 O—H 振动伸缩模 (3250, 3425, 3530, 3625 cm^{-1}). 利用 (6) 式将四条高斯线积分计算可得实际的拉曼散射重分配函数, 如图 1 所示. 针对大气中痕量气体二氧化氯的反演波段, 计算得拉曼散射重分配函数和水拉曼散射系数如图 2 和图 3 所示.

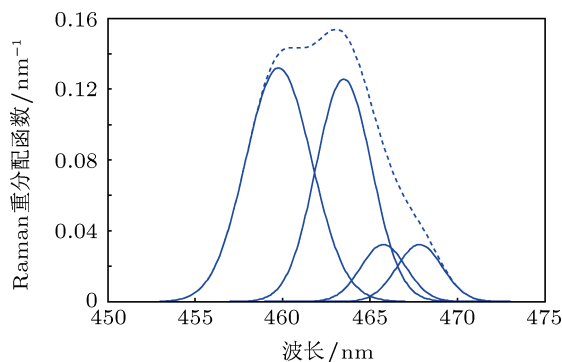


图 1 400 nm 的入射光产生的拉曼散射重分配函数 (实线为高斯函数形状的 4 个振动伸缩模重分配函数, 虚线为积分后实际呈现的重分配函数)

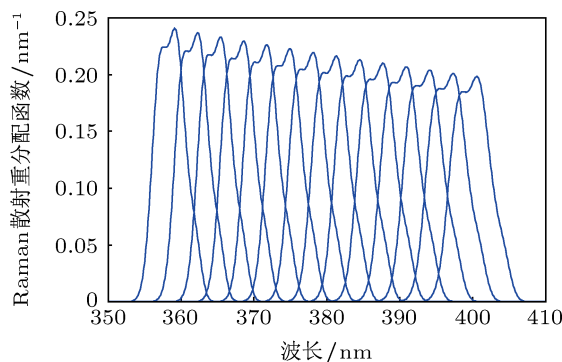


图 2 320—352.5 nm 的入射光产生的拉曼散射重分配函数, 间隔为 2.5 nm

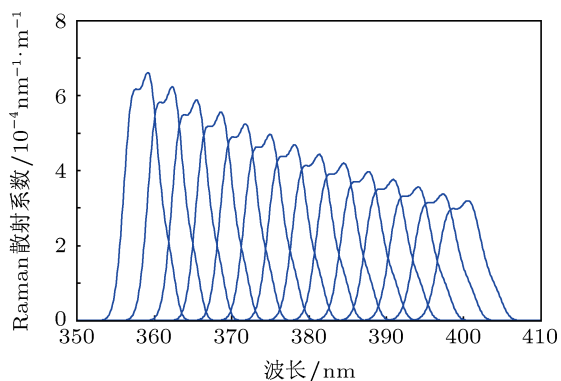


图3 320—352.5 nm 的入射光产生的水拉曼散射系数, 间隔为 2.5 nm

4 差分水 Ring 光谱的计算

根据 OMI 卫星传感器和痕量气体 OCIO 吸收波段的特点, 对 OCIO 的反演波段选择为 360—400 nm. 使用从辐射传输模型 SCIATRAN 中提取的太阳光谱, 如图 4(a) 所示. 通过大气的消光后到达下垫面的光谱为图 4(b), 大气的消光的过程由 SCIATRAN 计算得到.

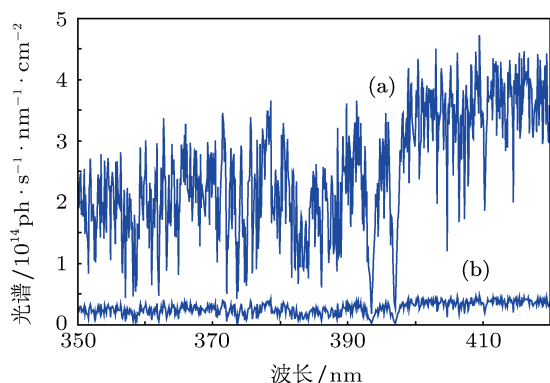


图4 太阳光谱 (a) 和通过大气的消光后到达下垫面的光谱 (b)

考虑水体拉曼散射对大气产生的影响属于后向散射, 因此得到后向拉曼散射系数的计算公式^[24]为

$$b_B^R(\lambda' \rightarrow \lambda) = C_B b^R(\lambda' \rightarrow \lambda), \quad (7)$$

其中后向参数 $C_B = 0.5$.

计算水体 Ring 光谱公式如下:

$$R(\lambda) = \pi F_0(\lambda) \otimes b_B^R(\lambda' \rightarrow \lambda)', \quad (8)$$

其中 $R(\lambda)$ 为水体 Ring 光谱, $F_0(\lambda)$ 为太阳光通过大气的消光后到达下垫面的光谱, \otimes 为卷积符号, $b_B^R(\lambda' \rightarrow \lambda)'$ 是由 $b_B^R(\lambda' \rightarrow \lambda)$ 计算得到的归一化后向拉曼散射系数. 卷积计算后, 水体 Ring 光谱除以

原始光谱 $F_0(\lambda)$, 经过三次多项式差分后得到差分水 Ring 光谱, 如图 5 所示. 卷积差分水 Ring 光谱标准化后与 Vasilkov 模型 (低叶绿素浓度, 0.1 mg/m^3) 计算得到的结果比较, 如图 6 所示, 二者的相关性如图 7 所示, 相关系数 $R = 0.9665$.

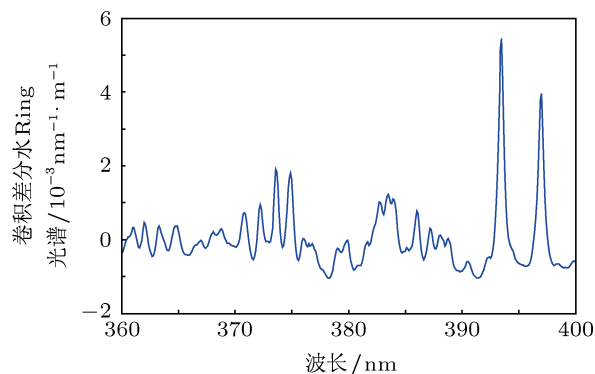


图5 差分水 Ring 光谱

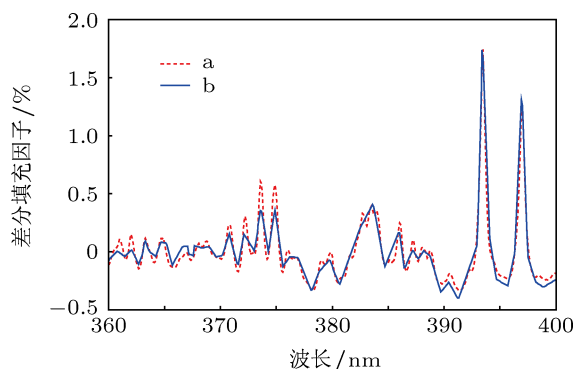


图6 根据 Vasilkov 模型标准化后卷积差分水 Ring 光谱 (a) 和 Vasilkov 模型^[23] 差分水 Ring 光谱 (差分填充因子)(b) 比较

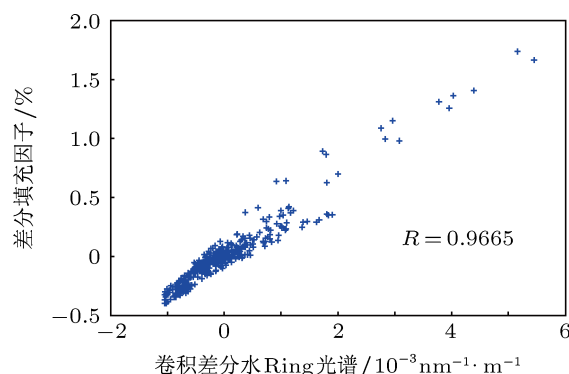


图7 Vasilkov 模型差分水 Ring 光谱 (差分填充因子) 和卷积差分水 Ring 光谱相关分析

5 结论和展望

在近紫外和可见光波段, 利用高光谱卫星遥

感反演大气痕量气体的浓度, DOAS 方法是一种非常重要和有效的手段. 当下垫面是水体, 尤其是海洋的时候, 会发生水体的非弹性散射导致对夫琅禾费线的填充. 如果不考虑这种类似大气 Ring 效应的水 Ring 效应, 会导致反演准确性的下降. 基于大气 Ring 效应卷积算法的优点, 本文将其引入差分水 Ring 光谱的计算之中. 使用经过辐射传输软件 SCIATRAN 计算大气消光后的水体入射光谱

和水体后向振动拉曼散射系数, 计算得到差分水 Ring 效应系数, 与 Vasilkov 模型 (低叶绿素浓度, 0.1 mg/m^3) 计算得到的结果比较, 二者的相关系数 R 达到 0.9665. 在今后的工作中, 希望进一步探讨在不同的大气和水体条件下, 差分水 Ring 效应系数对反演精度的影响程度; 以及考虑大气 Ring 效应与水 Ring 效应参数相关性对气体浓度反演的影响.

- [1] Platt U, Perner D, Paetz H 1979 *J. Geophys. Res.* **84** 6329
- [2] Burrows J P, Weber M, Buchwitz M, Rozanov V, Ladstätter-Weissenmayer A, Richter A, DeBeek R, Hoogen R, Bramstedt K, Eichmann K U, Eisinger M, Perner D 1999 *J. Atmos. Sci.* **56** 151
- [3] Richter A, Wittrock F, Weber M, Beirle S, Kühl S, Platt U, Wagner T, Wilms-Grabe W, Burrows J P 2002 *J. Atmos. Sci.* **62** 778
- [4] Martin R V, Chance K, Jacob D J 2002 *Geophys. Res.* **107**
doi:10.1029/2001JD001027
- [5] Velders G J M, Granier C, Portmann R W, Pfeilsticker K, Wenig M, Wagner T, Platt U, Richter A, Burrows J P 2001 *J. Geophys. Res.* **106** 12643
- [6] Sierk B, Richter A, Rozanov A, von Savigny C H, Schmoltner A M, Buchwitz M, Bovensmann H, Burrows J P 2006 *Envir. Monit. Ass.* DOI: 10.1007/s10661-005-9049-9
- [7] Veeffkind J P, Haan de J F, Brinksma E J, Kroon M, Levelt P F 2006 *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* **44** 1239
- [8] Grainger J R, Ring J 1962 *Nature* **193** 762
- [9] Vountas M, Rozanov V V, Burrows J P 1998 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **60** 943
- [10] Sioris C, Evans W F J 1999 *Appl. Opt.* **38** 2706
- [11] Fish D J, Jones R L 1995 *Geophys. Res. Lett.* **22** 811
- [12] Solomon S, Schmeltekopf A L, Sanders R W 1987 *J. Geophys. Res.* **92** 8311
- [13] Chance K, Spurr R J D 1997 *Appl. Opt.* **36** 5224
- [14] Bucselo E J, Celarier E A, Wenig M O, Gleason J F, Veeffkind J P, Boersma K F, Brinksma E J 2006 *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* **44** 1245
- [15] Kattawar G W, Xu X 1992 *Appl. Opt.* **31** 6491
- [16] Gordon H R 1999 *Appl. Opt.* **38** 3166
- [17] Sugihara S, Kishino M, Okami N 1984 *J. Oceanogr. Soc. Jpn.* **40** 397
- [18] Stavn R H, Weidemann A D 1988 *Appl. Opt.* **27** 4002
- [19] Marshall B R, Smith R C 1990 *Appl. Opt.* **29** 71
- [20] Haltrin V I, Kattawar G W 1993 *Appl. Opt.* **32** 5356
- [21] Bartlett J S, Voss K J, Sathyendranath S, Vodacek A 1998 *Appl. Opt.* **37** 3324
- [22] Sathyendranath S, Platt T 1998 *Appl. Opt.* **37** 2216
- [23] Vasilkov A P, Joiner J, Gleason J, Bhartia P 2002 *Geophys. Res. Lett.* DOI 10.1029/2002GL014955
- [24] Vountas M, Richter A, Wittrock F, Burrows J P 2003 *Atmos. Chem. Phys.* **3** 1365
- [25] Han D, Chen L F, Su L, Tao J H, Li S S, Yu C, Wang Z F 2010 *Spectroscopy and Spectral Analysis* (in Chinese) [韩冬, 陈良富, 苏林, 陶金花, 李莘莘, 余超, 王子峰 2010 光谱学与光谱分析 **30** 2137]
- [26] Han D, Chen L F, Su L, Tao J H, Li S S, Yu C, Zhang Y, He B H 2011 *Sci. China Earth Sci.* **54** 1407
- [27] Chance K 2002 *OMI Algorithm Theoretical Basis Document* (Volume IV): *OMI Trace Gas Algorithms* (ATBD-OMI-04, Version 2.0) <http://ozoneaq.gsfc.nasa.gov/doc/ATBD-OMI-04.pdf>[2012-8-16]
- [28] Rozanov A V, Rozanov V V, Buchwitz M, Kokhanovsky A A, Burrows J P 2005 *Adv. Space Res.* **36** 1015
- [29] Boersma, K F, Eskes H J, Veeffkind J P, Brinksma E J, van Der A R J, Sneep M, van den Oord G H J, Levelt P F, Stammes P, Gleason J F, Bucselo E J 2007 *Atm. Chem. Phys.* **7** 2013
- [30] Zhou B, Chen L M, Hao N 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1529 (in Chinese) [周斌, 陈立民, 郝楠 2006 物理学报 **55** 1529]
- [31] Qi F, Liu W Q, Zhou B, Li Z B, Cui Y J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1307 (in Chinese) [齐锋, 刘文清, 周斌, 李振壁, 崔延军 2003 物理学报 **52** 1307]
- [32] Vountas M, Dinter T, Bracher A, Burrows J P, Sierk B 2007 *Ocean Sci.* **3** 429

A convolution algorithm of differential coefficients of liquid water based on vibrational Raman scattering*

Han Dong^{1)2)†} Chen Liang-Fu²⁾ Li Shen-Shen²⁾ Tao Jin-Hua²⁾
Su Lin²⁾ Zou Ming-Min²⁾³⁾ Fan Meng²⁾³⁾

1) (Normal College of Qingdao University, Qingdao 266071, China)

2) (State Key Laboratory of Remote Sensing Science, Jointly Sponsored by the Institute of Remote Sensing Applications of Chinese Academy of Sciences and Beijing Normal University, Beijing 100101, China)

3) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 16 August 2012; revised manuscript received 19 December 2012)

Abstract

Inelastic vibrational Raman scattering by liquid water is one significant limitation to the accuracy of the retrieval of trace gas constituents in atmosphere over waters, particularly over clear ocean waters, while using satellite data with differential optical absorption spectroscopy technique (DOAS). The effect which is similar to the Ring effect in atmosphere results in the filling-in of Fraunhofer lines, which is known as solar absorption lines. The inelastic component of the liquid water scattering causes a net increase of radiance in the line because more radiations shift to the wavelength of an absorption line than from this wavelength to other wavelengths. The solar spectrum transmitting atmosphere is convolved with vibrational Raman scattering coefficient of liquid water, divided by the original computed spectrum, with a cubic polynomial subtracted off, to create differential water Ring spectrum. This method is suggested in order to obtain an effective differential water Ring coefficient for the DOAS fitting process, which could be used to improve the accuracy of the retrieval of the trace gases concentration. The method does not rely on radiative transfer model of water, which would be time-consuming and depending on lot of parameters. Therefore, it is very fast and convenient.

Keywords: water Ring effect, vibrational Raman scattering, convolution, DOAS

PACS: 93.85.Pq

DOI: 10.7498/aps.62.109301

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA06A303), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 20110490198), and Open Fund of Laboratory for Remote Sensing Science, Institute of Remote Sensing Applications of Chinese Academy of Sciences and Beijing Normal University, China (Grant No. OFSLRSS201201).

† Corresponding author. E-mail: handong74@gmail.com