

氧气 A 带吸收系数的温度依赖关系研究*

李晋华^{2)†} 王召巴¹⁾²⁾ 王志斌¹⁾²⁾ 张敏娟²⁾ 曹俊卿²⁾

1) (中北大学, 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 太原 030051)

2) (中北大学, 山西省光电信息与仪器工程技术研究中心, 太原 030051)

(2014 年 4 月 25 日收到; 2014 年 5 月 28 日收到修改稿)

氧气 A 带是理想的大气要素反演通道, 吸收系数是重要的参数之一, 它影响到反演结果的精度. 结合 HITRAN2012 数据库和大气温度廓线图, 分析氧气 A 带吸收系数的影响因素, 推出各因素与温度的依赖关系, 确定吸收系数随温度的变化. 结果表明, 氧气 A 带谱线半宽度受温度依赖系数影响较小, 而受温度影响较大. 线型因子随温度产生了两种变化, 在谱线半宽度以外的谱线位置上, 随温度的增大, 函数值减小, 而在中心频率到谱线半宽度的谱线位置上, 随温度的升高而增大. 谱线线强对温度具有强依赖关系. 利用逐线积分算法计算氧气 A 带吸收系数, 同时考虑了谱线半宽度的压力展宽效应和谱线线强及半宽度对温度的依赖关系, 得出氧气 A 带吸收系数对温度的依赖关系主要来源于线强的温赖关系, 尤其是中心频率处温度影响较大; 而 Lorentzian 线型函数的温赖关系不明显. 利用布鲁克光谱仪在 1 cm^{-1} 下测量 63 m 处氧气 A 带的吸收光谱, 与理论模型在同等条件下的透过率比较, 误差小于 0.83%, 验证了温度校正模型的正确性.

关键词: 氧气 A 带, 吸收系数, 温赖关系, 谱线强度

PACS: 42.68. Ca, 42.68. Ay, 52.25. Tx, 78.40. -q

DOI: 10.7498/aps.63.214204

1 引言

氧气 A 带实际是位于 762 nm 附近大量单一谱线的总和^[1]. 由于该谱带分布规则, 吸收气体惟一, 成为理想的大气要素反演通道, 被广泛应用于云顶高度反演^[2]、大气温压廓线获取^[3]、气溶胶廓线反演^[4,5]以及军事预警等方面^[6]. 氧分子的光谱结构呈现四种次偶极子转动分支, 不同的转动态都存在温度依赖关系, 且谱线线型是温度和压力的函数. 温度对氧气 A 带的影响主要来源于谱线线强及半宽度对温度的依赖关系. 实际大气吸收光谱中, 光谱带内, 线宽和线强分布不均匀, 且二者均具有温度依赖关系, 导致吸收谱线重叠, 造成吸收系数对温度依赖关系极端复杂. 目前, 基于大气中氧分子吸收的研究主要出于理论研究阶段. 王杨等^[7]利

用氧的二聚体 (O_4) 反演气溶胶消光系数垂直廓线; 车璐等^[8,9]研究了气体的温度、浓度和压强对波长调制光谱的影响; 而大气中氧分子吸收系数受温度影响的研究尚未见报道. 仅有 Hawks 等^[10]进行了初步的实验验证. 本文结合 HITRAN 数据库和逐线积分算法, 研究氧气 A 带线强及线宽随温度的变化情况, 分析吸收系数受环境变化的影响, 对基于大气衰减特性的光学厚度、被动测距等研究有一定的应用价值.

2 理论依据

根据 HITRAN2012 数据库^[11], 氧气 A 带吸收系数为带内所有单条谱线的平均, 而单条谱线的吸收系数表示以频率单位为度量, 在离线中心 ν_0 距离为 $(\nu - \nu_0)$ 处的相对吸收系数. 设单条谱线为

* 国家自然科学基金科学仪器基础研究专款 (批准号: 61127015) 和国家重大国际 (地区) 合作研究项目 (批准号: 2012DFA10680, 2013DFR10150) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ljh4961@163.com

Lorentzian 线型, 氧气吸收系数为单条谱线吸收系数的总和.

$$k_\nu = \sum_{i=1}^{N_{\text{line}}} k_i(\nu) = \sum_{i=1}^{N_{\text{line}}} S_i f(\nu - \nu_i^0) = \sum_{i=1}^{N_{\text{line}}} \frac{S_i}{\pi} \frac{\alpha_i}{(\nu - \nu_i^0)^2 + \alpha_i^2}, \quad (1)$$

其中, k_ν 氧气吸收系数; $k_i(\nu)$ 第 i 条谱线的吸收系数; S_i 是第 i 条谱线的线强, $f(\nu - \nu_i^0)$ 为线型因子; ν_i^0 第 i 条谱线中心频率; α_i 为谱线半宽度 HWHM (half width at half maximum).

在带内任意频率 ν 处, 吸收系数与谱线强度、线型、半宽度以及谱线位置有关. 在某条大气路径上, 大气温度随高度及气压发生变化, 线强的温度依赖性随谱线而变, 谱线半宽度与温度和压力有依赖性, 故大气吸收系数将随温度和压力变化.

2.1 大气温度廓线

地球大气的组成和状态在水平方向上不均匀, 但在垂直方向上的物理性质差异更显著, 其明显特征是温度和压力随高度而变化. 将海拔高度进行分层处理, 卫星上辐射计测得大气辐射, 最小方差法求解线性化了的辐射传递方程依次反演出大气的各种参数^[12], 获得每一层上的温度随海拔分布关系, 如图 1 所示为太原地区 5 月 30 日下午 18 时温度随海拔高度的廓线图, 当前的大气温度变化在 200—300 K 范围内. 随海拔高度的升高, 大气压强减小, 温度降低, 大气分层处理后, 在每一层上呈线性, 在对流层温度随高度增加而降低, 到平流层温度开始缓慢回升. 实际大气温度变化范围在 230—320 K 范围内, 提取某时刻温度廓线参数可用

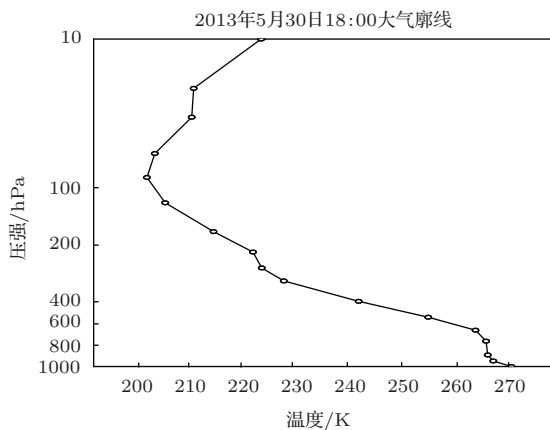


图 1 温压廓线

于修正氧气 A 带吸收系数的计算模型.

2.2 谱线参数的温赖关系

2.2.1 吸收谱线强度温赖关系

氧分子吸收谱线强度与温度存在一定依赖关系, 同时受同位素分子的影响, 它是吸收系数的积分, 且依赖于电子跃迁率、频率和低能态能量^[13]. 实际测试时, 线强与实际温度有关, 可以写作

$$S(T) = \int_0^\infty k(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3\nu}{3hcMQ(T)} \exp(-hcE''/kT) \times [1 - \exp(-h\nu/kT)] f(J'') |R_{ev}|^2. \quad (2)$$

标况下, 氧分子吸收谱线强度可在 HITRAN2012 数据库中查的.

$$S(T_0) = \frac{8\pi^3\nu}{3hcMQ(T_0)} \exp(-hcE''/kT_0) \times [1 - \exp(-h\nu/kT_0)] f(J'') |R_{ev}|^2. \quad (3)$$

由 (2), (3) 式可得

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \times \frac{\exp(-hcE''/kT) [1 - \exp(-h\nu/kT)]}{\exp(-hcE''/kT_0) [1 - \exp(-h\nu/kT_0)]}, \quad (4)$$

式中, $k(\nu)$ 是频率 ν 处的吸收系数, M 为氧分子的分子量, $Q(T)$ 为总的配分函数, T 为当前温度, T_0 为标况温度 296 K, E'' 为氧分子吸收谱线低能态能量, $h = 6.626176 \times 10^{-34}$ J·s 普朗克常数, $c = 2.99792458 \times 10^8$ m/s 光速, $k = 1.380662 \times 10^{-23}$ J/K 玻尔兹曼常数; J'' 角动量量子数, $f(J'')$ 是统计权重, $|R_{ev}|$ 电子振动跃迁距.

根据配分函数分解定理^[14], 氧气 A 带的结构表明在不同能态间的跃迁包括振动和转动跃迁, 配分函数主要为振动配分函数 $Q_v(T)$ 和转动配分函数 $Q_r(T)$:

$$Q(T) = Q_r(T) Q_v(T), \quad (5)$$

$$Q_r(T) = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2},$$

$$Q_v(T) = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_c/kT}}, \quad (6)$$

式中, I 为氧分子转动惯量, 与分子振动核间距有关; σ 为对称数因子, 反映分子的对称性, 同核双原子分子 $\sigma = 1$. 氧气 A 带惟一的吸收气体为氧

气, 丰度最大的同位素的振动配分函数 $Q_v(T)$ 在 230—320 K 温度范围内为 1, 故忽略振动配分函数^[15], 总配分函数近似为 $Q(T) = Q_r(T)$.

由 (6) 式, $\frac{Q_r(T_0)}{Q_r(T)} = \frac{T_0}{T}$ 代入 (4) 式得谱线强度与温度的依赖关系:

$$\begin{aligned}
 S(T) &= S(T_0) \frac{T_0}{T} \exp \left[-\frac{hcE''}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \\
 &\times \left(\frac{1 - \exp(-hcv/kT)}{1 - \exp(-hcv/kT_0)} \right) \\
 &= S(T_0) \frac{T}{T_0} \exp \left(-c_2 E'' \frac{T_0 - T}{TT_0} \right) \\
 &\times \left(\frac{1 - \exp(-c_2 v/T)}{1 - \exp(-c_2 v/T_0)} \right), \quad (7)
 \end{aligned}$$

其中, c_2 为第二辐射常数 ($c_2 = hc/k = 1.4388 \text{ cm}\cdot\text{K}$).

2.2.2 线型函数的温度依赖关系

不同的谱线加宽机理下所产生的谱线半宽度及线型函数因子不同. 谱线半宽度定义为从谱线中心 ν_0 算起, 谱线半功率点的频率, 即一条谱线最大吸收系数的二分之一处的谱线宽度的一半. 线型因子是以频率单位为度量, 在离线中心 ν_0 距离为 $(\nu - \nu_0)$ 处的相对吸收系数, 是归一化函数, 即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu - \nu_0) d\nu = 1. \quad (8)$$

在氧气 A 带, 谱线以洛伦兹加宽和多普勒加宽为主, 在大气底层 30 km 以内, 洛伦兹加宽占统治地位. 本文以洛伦兹线型为例说明. 洛伦兹半宽度随碰撞分子而变, 而碰撞分子与温度密切相关, 用以下公式表示半宽度的温赖关系:

$$\begin{aligned}
 \alpha_L(P, T) &= \alpha_L(P_0, T_0) \frac{P}{P_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-n} \\
 &= \gamma_{\text{air}} \frac{P}{P_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-n}, \quad (9)
 \end{aligned}$$

式中, P, T 分别是实际测量压强和温度, P_0, T_0 为 HITRAN 数据库标况下的压强和温度, γ_{air} 为 HITRAN 数据库标况下的空气展宽半宽度. 一般地, n 为 Lorentzian 加宽指数.

洛伦兹加宽的线型因子为

$$f(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\alpha_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha_L^2}. \quad (10)$$

3 实验结果分析

根据太原地区大气温度廓线, 温度变化范围在 230—320 K 之间, 分析氧气 A 带谱线主要参数受温度的影响情况. 结合一定温度下的实验数据, 验证了校正模型的正确性.

3.1 谱线强度温赖关系分析

因玻尔兹曼因子所表示的能级布局不同, 使氧气 A 带谱线强度不同, 且通过因子 $h\nu/kT$, 吸收谱带的结构对温度具有强烈的依赖关系. 标况下氧 A 带单条谱线的线强在 HITRAN2012 数据库中获得, 由 (7) 式知, 氧气 A 带的谱线强度受温度及指数函数的影响较大. 式

$$1 - \exp(-c_2 v/T) / 1 - \exp(-c_2 v/T_0)$$

中 ν 在 12900—13200 cm^{-1} 之间, T 的取值范围为 230—320 K, 而

$\exp(-92.4227) \leq \exp(-c_2 v/T) \leq \exp(-63.1405)$, 在精度范围内取值为 1, 分母情况同分子, 强度主要受 $\exp \left(-c_2 E'' \frac{T_0 - T}{TT_0} \right)$ 的影响. 如图 2 所示, 为该指数项随温度变化情况, 温度变化强烈影响到该指数项的变化, 从而对谱线强度影响较大. 氧气 A 带含有多种氧分子同位素, 这些同位素在不同频率处的低态能量不同, 图 2 反映了不同频率处线强指数项随温度变化的趋势. 氧气 A 带谱线强度对温度的强依赖关系如图 3 所示, 随着温度的升高, 不同频率处线强呈指数状态快速变化, 且线强变化强度不同.

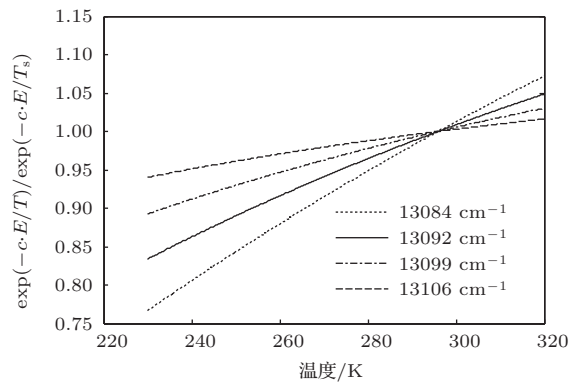


图 2 线强指数项随温度变化图

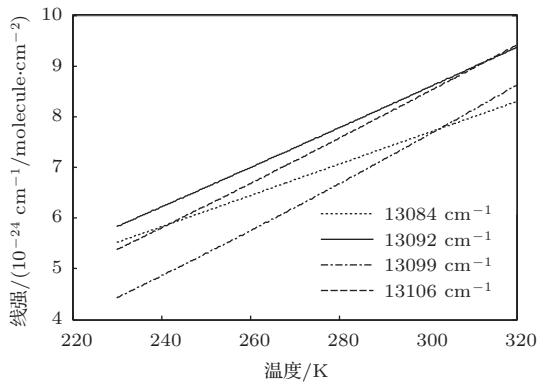


图3 线强随温度变化

3.2 线型函数的温赖关系分析

谱线半宽度作为谱线宽度的一种度量, 因谱线加宽机理的不同而产生谱线半宽度及线型因子的不同. 考察垂直高度 30 km 以内以碰撞加宽为主, 研究 Lorentzian 线型函数的温赖关系. 氧气 A 带内含多种氧同位素其振转跃迁不同, 不同转动线对应不同的谱线半宽度. (9) 式表明, 谱线半宽度随频率、压强和温度而变, 假设压强一定的前提下, 研究温度对谱线半宽度的影响. γ_{air} 和 n 为 296 K 时空气加宽半宽度和 Lorentzian 加宽指数, 随频率而变化, 在 HITRAN 数据库中可获得. 如图 4 所示, 加宽指数随频率变化从 0.63 变化到 0.74, 但绝大多数谱线的 n 为 0.63.

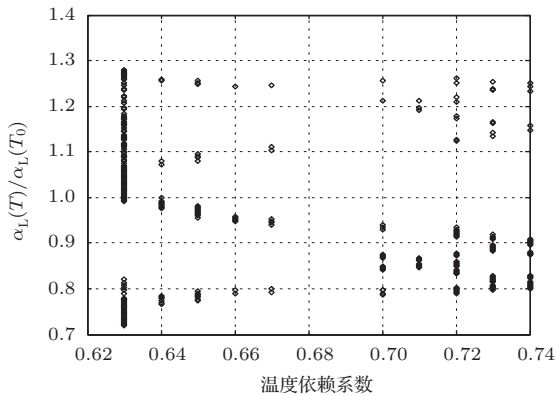


图4 谱线半宽度比随温赖系数的分布

在 230—320 K 范围内温度一定时, n 的变化引起半宽度值最大变化幅度为 2.87%. 由图 5(a) 可见, 加宽指数的变化只引起半宽度比波形的波动. 而温度的变化才是致使半宽度乃至吸收系数变化的主要因素之一. 大气实际温度范围 (230—320 K)

内, n 的变化 (0.63—0.74) 引起半宽度比的最大变化幅度为 2.34%.

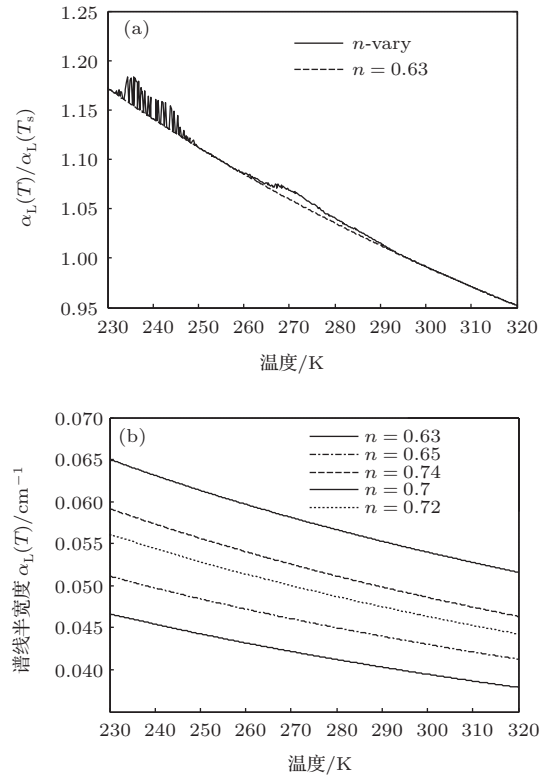


图5 谱线半宽度随温度变化 (a) 谱线半宽度与标况下比值随温度变化; (b) 谱线半宽度随温度变化

图 5(b) 是谱线半宽度在一定的加宽指数下随温度的变化曲线. 加宽指数一定时, 温度在 230—320 K 范围内的变化引起谱线半宽度的最大变化幅度为 29.1%; 最小变化幅度为 18.7%. 以上数据说明, n 值随频率的变化对谱线半宽度的影响较小, 而大气温度的变化起着更重要的作用.

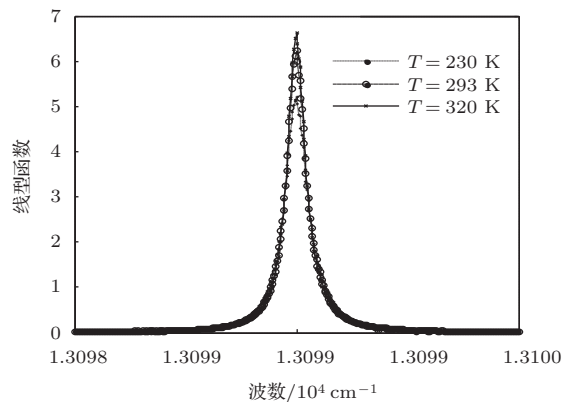


图6 线型函数随温度变化

根据 (10) 式, 线型函数跟谱线半宽度以及带内

频率有关. 取中心频率为 13000 cm^{-1} , 大气压强为 1013.325 hPa . 不同温度下线型函数值的变化情况如图 6 所示, 函数值出现两种变化. 在中心波长处, 线型函数变化最快, 变化幅度为 34.5%, 在中心频率附近随着温度的升高, 线型函数值增大, 因受频率差及半宽度相关参数的影响增大的幅度变小.

3.3 温度对吸收系数的影响

氧气 A 带吸收系数主要受到线强和线型函数的影响, 根据前面分析, 实际大气中, 因氧气 A 带含不同同位素, 在不同频率处有不同线宽、线强, 且各线宽和线强对温度的依赖关系不同, 使吸收谱线发生重叠, 最终造成吸收系数对温度依赖关系极其复杂, 随频率发生明显的变化. 利用逐线积分方法计算出氧气 A 带不同温度下的吸收系数^[16] 如图 7 所示. 大气温度分别取 200 K, 250 K 和 300 K, 在中心频率附近随着温度的升高, 吸收系数增大, 两翼则增大幅度变小. 吸收系数谱线随温度的变化与谱线强度随温度的变化类似, 谱线强度比线型加宽因子更能影响到吸收系数.

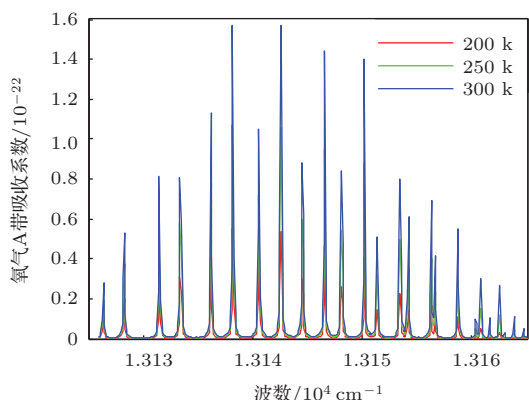


图 7 氧气 A 带 R 分支吸收系数随温度变化曲线

3.4 吸收系数对比分析

为验证温度校正后吸收系数模型的正确性, 用实验数据证明. 实验数据来自山西太原地区, 大气温度为 19°C 标准大气压下, ABB 公司 SQG770G 为光源, 功率为 10 W, 在水平方向采集 63 m 处的光谱数据, 采用分辨率 1 cm^{-1} 的布鲁克光谱仪 VER-TEX 70, 光谱仪输入端采用口径大小为 10 cm 的望远镜, 多次测量获得氧气 A 带的吸收光谱. 将原始光谱经拟合基线计算出带平均透过率^[17], 进而计算出其吸收系数. 在同等条件下, 温度校正前,

理论计算吸收系数曲线实测曲线如图 8 所示, 逐线积分法计算温度校正后的吸收系数与实测吸收系数曲线如图 9 所示. 蓝色曲线为理论计算吸收系数值, 而红色为实测吸收系数曲线. 二者均存在曲线中心频率的偏移. 图 8 强吸收部分处相关系数为 0.2605, 误差为 21.1%,

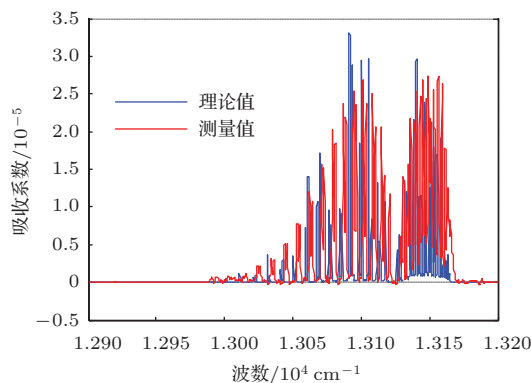


图 8 实测与温度校正前的吸收系数曲线

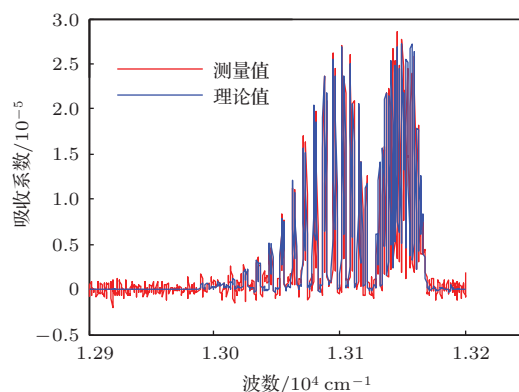


图 9 实测与温度校正后的吸收系数曲线

因未考虑氧分子吸收受周围环境影响, 使吸收系数的中心频率发生严重偏移, 导致理论计算与实测值的相关性大大降低, 误差增大. 图 9 中强吸收部分相关系数为 0.9552, 误差为 0.83%, 理论模型经温度校正后, 与实测温度一致, 提高了二者的相关性, 大大减小了测量误差, 证明了模型温度校正的正确性和必要性.

4 结 论

结合 HITRAN2012 数据库, 根据吸收系数计算方法, 建立了温度校正模型. 针对谱线加宽机理, 以 Lorentzian 线型为例, 分析了氧气 A 带谱线半宽

度对温度的依赖程度,表明谱线半宽度受温度依赖系数影响较小,而受温度影响较大.线型因子不仅与谱线位置有关,而且依赖于谱线半宽度,在中心频率到谱线半宽度的谱线间的谱线位置上,随温度的升高增大幅度较大.吸收系数对温度依赖的第二个因素为谱线线强,它对温度的依赖主要表现在指数部分 $\exp\left(-c_2 E'' \frac{T_0 - T}{TT_0}\right)$,具有强依赖关系.利用逐线积分算法计算氧气 A 带吸收系数,得出氧气 A 带吸收系数对温度的依赖关系主要来源于线强的温赖关系,尤其是中心频率处温度影响较大;而 Lorentzian 线型函数的温赖关系不明显.结合实验测得光谱数据计算出吸收系数与理论计算值相比,验证了温度校正模型的正确性.该结论为利用氧气 A 带进行光学厚度反演、云顶检测、军事目标分析和主、被动测距等提供依据.

参考文献

- [1] Bréon F M, Bouffiés S 1996 *Journal of Applied Meteorology* **35** 69
- [2] Moroney C, Davies R, Muller J P 2002 *Geoscience and Remote Sensing* **40** 1532
- [3] Huitson C M, Sing D K, Vidal-Madjar A, Ballester G E, Lecavelier desEtangs A, Désert J M, Pont F 2012 *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **422** 2477
- [4] Zhang Y, Duan M Z, Lv D R 2012 *Remote Sensing Technology and Application* **27** 208 (in Chinese) [张岩, 段民征, 吕达仁 2012 遥感技术与应用 **27** 208]
- [5] Kacelenbogen M, Vaughan M A, Redemann J, Hoff R M, Rogers R R, Ferrare R A, Holben B N 2010 *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **10** 27967
- [6] Vincent R A 2011 *M. S. Dissertation* (Air Force Inst. of Tech. Wright-Patterson AFB OH Graduate School of Engineering and Management)
- [7] Wang Y, Li A, Xie P H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 180705 (in Chinese) [王杨, 李昂, 谢品华 2013 物理学报 **62** 180705]
- [8] Che L, Ding Y J, Peng Z M 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 067801
- [9] Che L, Ding Y J, Peng Z M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 127803
- [10] Hawks M R, Vincent R A, Martin J, Perram G P 2013 *Applied Spectroscopy* **67** 513
- [11] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, Barbe A, Chris Benner D, Bernath P F, Wagner G 2013 *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **130** 4
- [12] Ru J f, Xun Y L 1996 *Chinese Journal Of Quantum Electronics* **13** 378 (in Chinese) [汝剑飞, 荀毓龙 1996 量子电子学 **13** 378]
- [13] Wark D Q, Mercer D M 1965 *Applied Optics* **4** 839
- [14] Gao Z D, Guo G L 2004 *Introduction to statistic thermodynamics* (Beijing:Peking University Press) p134 (in Chinese) [高执棣, 郭国霖 2004 统计热力学导论 (北京: 北京大学出版社) 第 134 页]
- [15] Zou M M, Fang Y H, Xiong W, Shi H L 2009 *Acta Optica Sinica* **29** 1701 (in Chinese) [邹铭敏, 方勇华, 熊伟, 施海亮 2009 光学学报 **29** 1701]
- [16] Cheng S Y, Xu L, Gao M G, Jin L, Li S, Feng S X, Liu J G, Liu W Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 124206 (in Chinese) [程巳阳, 徐亮, 高闽光, 金岭, 李胜, 冯书香, 刘建国, 刘文清 2013 物理学报 **62** 124206]
- [17] Li J H, Wang Z B, Chen Y Y, Zong P F, Zhang P F 2013 *Laser & Infrared* **43** 1142 (in Chinese) [李晋华, 王志斌, 陈媛媛, 宗鹏飞, 张鹏飞 2013 激光与红外 **43** 1142]

Study on the temperature dependence of oxygen A-band absorption coefficient*

Li Jin-Hua^{2)†} Wang Zhao-Ba¹⁾²⁾ Wang Zhi-Bin¹⁾²⁾ Zhang Min-Juan²⁾ Cao Jun-Qin²⁾

1) (North University of China, Key Laboratory of Instrumentation Science and Dynamic Measurement, Ministry of Education, Taiyuan 030051, China)

2) (North University of China, Engineering Technology Research Center of Shanxi Province for Opto-Electronic Information and Instrument, Taiyuan 030051, China)

(Received 25 April 2014; revised manuscript received 28 May 2014)

Abstract

Oxygen A-band is an ideal inversion channel. Absorption coefficient is one of the important parameters, its precision determines the accuracy of inversion result. The influence factor for the absorption of oxygen A-band is analyzed using HITRAN2012 database and temperature profiles of atmosphere. The temperature dependence is deduced for each influence factor, and then for the absorption coefficient. It is found that the influence of temperature on the coefficient is poor for HWHM (half width at half maximum) of the spectral line, but the HWHM of the line is greatly influenced by the temperature. The linetype function has two changes during the variation of temperature: The function value decreases with increasing temperature beyond the HWHM; it, however, slowly increases from the center frequency to HWHM of the line. The line intensity is strongly dependent on the temperature. Using the line by line integral algorithm, the absorption of oxygen A-band is calculated. The temperature dependences are considered to come from the pressure broadening effect, spectral line intensity, and HWHM. A conclusion is given that the temperature dependence of absorption of oxygen A-band comes from line intensity, and especially the center frequency. While, the temperature dependence of the linetype function with Lorentzian is not obvious. Finally, the absorption of oxygen A-band is measured at 63m using BRUKER spectrometer with 1 cm^{-1} . The error is less than 0.83% as compared with that in theoretical model under the same condition. The correctness of the temperature calibration model is thus verified.

Keywords: oxygen A-band, absorption coefficient, temperature dependence, line intensity

PACS: 42.68. Ca, 42.68.Ay, 52.25.Tx, 78.40.-q

DOI: 10.7498/aps.63.214204

* Project supported by the Special Fund for Basic Research on Scientific Instruments of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61127015), and the Major International Joint Research Program of China (Grant Nos. 2012D-FA10680, 2013DFR10150).

† Corresponding author. E-mail: ljh4961@163.com