

CO₂-4.3 μm 谱带轮廓的研究

董师润* 李正直 许国探

(苏州大学物理系)

摘要——本文在修正的 Elsasser 谱带模型的基础上,提出了计算 CO₂-4.3 μm 谱带透过率的近似公式,它可适用于其他双原子分子和线形分子的基频吸收谱带的分析与计算,并导出了谱带半宽度与温度之间的定量关系式。实测了 CO₂-4.3 μm 带的吸收光谱,利用快速傅里叶变换技术对测量光谱进行了消卷积处理,以消除仪器函数影响。实验结果与理论计算基本符合。

低分辨 CO₂ 光谱的实验室研究的主要工作是建立了谱带总吸收与宏观参数之间的经验公式^[1,2]。也有一些作者在高气压长光程条件下,通过对谱带头外缘的测量来拟合精细结构的线型形状^[3,4]。1979 年以来, T. G. Adiks 等对 CO₂ 的二次吸收系数的温度特性进行了实验上的研究^[5,6]。而如何通过扣除仪器函数的影响,对光谱轮廓的分布及其温度性质作出更为深入的讨论,则是大气红外光学的一个有意义的课题。

本文试图对 CO₂-4.3 μm 这一基频谱带进行理论上的分析、计算和实验上的测量,并讨论轮廓参数的温度依赖关系,从而获得更为详尽的光谱信息。

一、基频谱带的半宽度

在单谱线吸收的情况下,谱线半宽度是反映温度性质的重要参量,这里,我们采用谱带半宽度作为描述谱带的温度关系的轮廓参数。

图 1 是 CO₂-4.3 μm 带的对数透过率的实验曲线。我们定义:在对数透过率曲线中, P 支和 R 支各自半峰值之间的波数间隔为谱带半宽度 Δν_w。由于当温度升高时, P 支和 R 支峰值附近轮廓趋向平坦,而且这区域吸收最大,信噪比较低,因此, P、R 支的峰值位置不易确定,而半峰值处轮廓斜率较大,其位置的确定应有较高的精度。

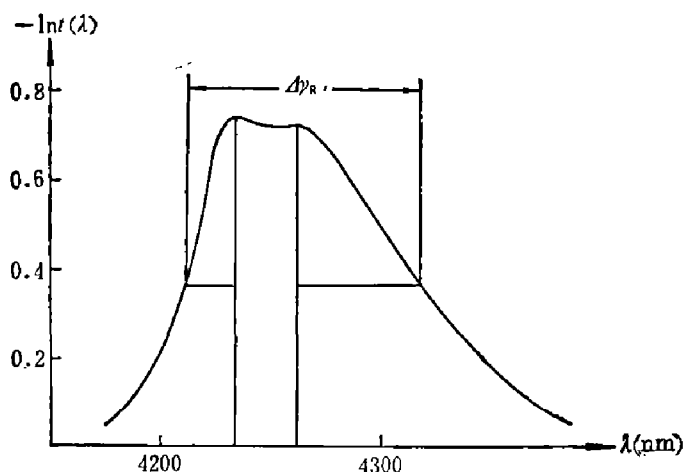


图 1 CO₂-4.3 μm 带的对数透过率实验曲线

本文 1983 年 9 月 13 日收到。

* 现在镇江船舶学院工作

对于碰撞加宽的谱线,对数透过率可以近似地由下式表示:

$$-\ln t'(\nu) = \omega \sum k_J(\nu) = \omega \sum \frac{S_J}{\pi} \cdot \frac{\alpha_J}{(\nu - \nu_J)^2 + \alpha_J^2}, \quad (1)$$

式中 ω 是吸收体数量, S_J 、 α_J 和 ν_J 分别是转动量子数为 J 的谱线的线强度、半宽度与中心波数位置。

基频谱带的 S_J 在幅值上正比于各转动能级上的粒子数的热分布^[4], 即有:

$$S_J \doteq S_v (2J+1) e^{-BhcJ(J+1)/KT} / Q_r, \quad (2)$$

式中 S_v 是表征谱带强度的常数, Q_r 是配分函数, B 是低能级转动常数。

在标准状态下, α_J 由下面半经验公式表示^[3]:

$$\alpha_m^0 = 0.050 + 0.12e^{-0.16|m|} + 0.0042|m| e^{-Bhc m(m-1)/KT},$$

m 在 R 支表示 $J+1$, 在 P 支表示 $-J$, α_m^0 的变化范围为 $0.16 \sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$, 它比 S_J 平缓, 可用其平均值 $\alpha_0 = 0.092 \text{ cm}^{-1}$ 代替。一般情况下, 平均半宽度 α 的大小与压强和温度有关, 可用下述经验公式表示:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{P}{P_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2},$$

P_0 与 T_0 分别是标准状态下的压强和温度。

在这基础上, 我们采用修正的 Elsasser 谱带模型, 把谱带看作是由一系列等间隔、等宽度、但有不同线强度的谱线集合而成。

由于谱线间隔 $d = 1.56 \text{ cm}^{-1}$, 大于 α_0 , 故在 $P < P_0$, $T > T_0$ 时, 在一级近似下, 谱线重迭影响可忽略, 线型函数不影响各转动谱线峰值位置, 所以, 轮廓的分布取决于 S_J 的分布。

下面, 我们通过对 S_J 的分析, 来探求谱带半宽度 $\Delta\nu_w$ 与 T 的关系。

令式(2)对 J 的导数为零, 可求出具有最大线强度 S_M 的谱线的量子数 J_M :

$$J_M = \sqrt{\frac{KT}{2Bhc}} - \frac{1}{2} \doteq 0.59\sqrt{T/B} - \frac{1}{2}. \quad (3)$$

如半峰值对应的量子数为 J_H , 则有

$$(2J_H+1)e^{-BhcJ_H(J_H+1)/KT} = \frac{1}{2}(2J_M+1)e^{-BhcJ_M(J_M+1)/KT}.$$

整理上式, 得到

$$e^{-\frac{hcB}{KT}[(J_M+\frac{1}{2})^2 - (J_H+\frac{1}{2})^2]} = 2 \frac{J_H + \frac{1}{2}}{J_M + \frac{1}{2}}.$$

令 $x = (J_H + \frac{1}{2})\sqrt{B/T}$, 代入上式, 解出 $x \doteq 1.135$ (另一解 $x = 0.19$ 不合物理意义, 已舍去), 因此有

$$J_H = 1.135\sqrt{T/B} - \frac{1}{2}. \quad (4)$$

根据 $\Delta\nu_w$ 的定义:

$$\Delta\nu_w = \{\nu_R - \nu_P\}_{J=J_H} = 4B \left(J_H + \frac{1}{2} \right) = 4.54\sqrt{BT} \doteq 2.84\sqrt{T}, \quad (5)$$

此式即为低分辨光谱反映温度信息的基础。

二、光谱轮廓的近似计算

在大气传输问题的研究中, 往往需要进行谱带轮廓的计算, 找到简捷而便于计算的近似公式, 很有必要。

在推导谱带透过率的近似表达式的过程中, 对吸收系数

$$K(\nu) = \sum_J \frac{S_\nu}{Q_r} (2J+1) e^{-BhcJ(J+1)/KT} \cdot \frac{\alpha}{\pi [(\nu-\nu_J)^2 + \alpha^2]}$$

作了如下近似:

谱线的中心位置, 在 P 支, $\nu_J = \nu_0 - 2BJ$, 在 R 支, $\nu_J = \nu_0 + 2BJ$, 统一记为 $\nu_n = \nu_0 + 2Bn$; 在 R 支, n 取正整数, 在 P 支, n 取负整数; $Q_r \doteq KT/Bhc$; 在作了这些近似后, 可以得到

$$\begin{aligned} K(\nu) &\doteq \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{S_\nu hc |2Bn|}{KT} e^{-hc(2Bn)^2/4BKT} \cdot \frac{\alpha}{\pi [(\nu-\nu_n)^2 + \alpha^2]} \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{S_\nu hc |\nu_n - \nu_0|}{KT} e^{-hc(\nu_n - \nu_0)^2/4BKT} \cdot \frac{\alpha}{\pi [(\nu-\nu_n)^2 + \alpha^2]} \circ \end{aligned}$$

注意到在所考虑的波数域中, 在谱线半宽度 α 远小于谱线间隔 d 时, 线强度的变化比线型函数的变化平缓得多, 所以可写出下述近似公式:

$$K(\nu) \doteq \frac{S_\nu hc |\nu - \nu_0|}{KT} e^{-hc|\nu - \nu_0|^2/4BKT} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\alpha}{\pi [(\nu - \nu_n)^2 + \alpha^2]} \circ \quad (6)$$

根据复变函数的残数理论, 可以推出以下恒等式:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(x-n)^2 + y^2} = \frac{\pi \operatorname{sh}(2\pi y)}{y [\operatorname{ch}(2\pi y) - \cos(2\pi x)]} \circ$$

令 $x = (\nu - \nu_0)/d$, $y = \alpha/d$, $d = 2B$, 代入式(6)右边的累加号内, 得到

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\alpha}{(\nu - \nu_0 - nd)^2 + \alpha^2} = \frac{1}{d} \cdot \frac{\operatorname{sh}(2\pi\alpha/d)}{\operatorname{ch}(2\pi\alpha/d) - \cos[2\pi(\nu - \nu_0)/d]} \quad (7)$$

合并(6)(7)两式,

$$\begin{aligned} K(\nu) &\doteq K^*(\nu) \\ &= \frac{S_\nu hc |\nu - \nu_0|}{KT} e^{-hc|\nu - \nu_0|^2/4BKT} \times \frac{1}{d} \\ &\quad \times \frac{\operatorname{sh}(2\pi\alpha/d)}{\operatorname{ch}(2\pi\alpha/d) - \cos[2\pi(\nu - \nu_0)/d]}, \end{aligned} \quad (8-a)$$

从而, 由式(8-a)和式(1), 可以求得光谱透过率的解析表达式为

$$t'(\nu) \doteq e^{-\omega K^*(\nu)} \circ \quad (8-b)$$

当吸收气体是 CO_2 时, $d = 4B$, 这是因为在 CO_2 线形对称分子中, 氧原子的核自旋等于零, 服从玻色统计, 在基态振动态中 J 为奇数的反对称能级不出现的缘故。

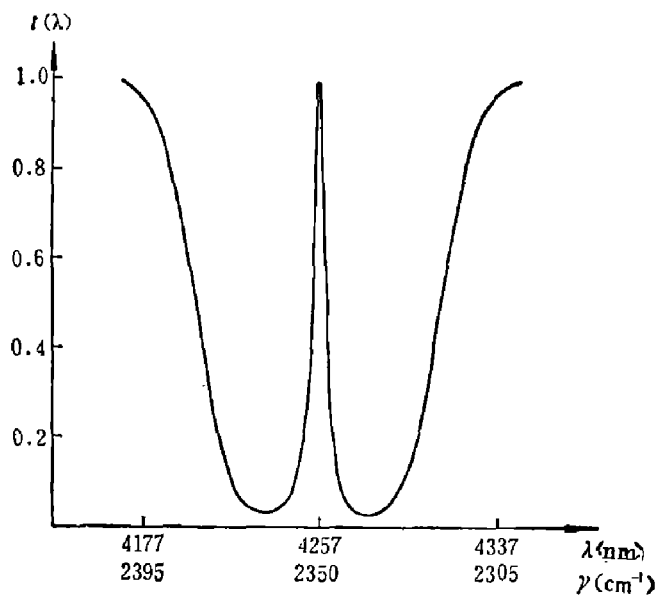


图 2 按公式(8-b)计算的 $t'(\nu)$ 曲线

图 2 是按公式(8-b)计算的 $t'(\nu)$ 曲线, 数值计算的离散值取在各转动线的中心位置, T

取 288 K。由此求出的对数透过率的半宽度 $\Delta\nu_w = 48.4 \text{ cm}^{-1}$ ，而按式 (5)， $T = 288 \text{ K}$ 时，求得 $\Delta\nu_w = 48.3 \text{ cm}^{-1}$ ，符合较好。

按式 (8) 得到的谱带轮廓的理论曲线与实际轮廓有些差异。这主要是由于式 (8) 是在刚性转子模型的基础上推导的，而实际轮廓存在振转之间的相互作用，最低振动态和第一振动态的转动常数 $B_{v''}$ 和 $B_{v'}$ 稍有不同，谱线间隔也不再是恒量，应添加有关修正项， P 支谱线间隔将大于 R 支谱线间隔，而且当 J 增大时， R 支在高频端是收敛的， P 支在低频端却是发散的，这就使实际轮廓不完全对称。但我们经过具体计算，可以证明，由刚性转子模型得到的 $\Delta\nu_w$ 与考虑了振转相互作用得到的 $\Delta\nu_w$ 相比，相对误差为 $(B_{v''} - B_{v'})/B_{v''}$ 。对 CO_2 而言，这一误差仅为 0.77%，而 $\Delta\nu_w$ 的测量，受计算离散步长和仪器读测精度的限制，上述误差小于实验误差。所以，在理论上用刚性转子模型处理是可行的。式 (8) 提供了一个简捷的计算公式，与逐线累加的计算方法相比，它大大节省了计算轮廓参数的机时，且能适用于其他双原子分子和线形多原子分子。

三、吸收光谱的实验测量

测量系统的光路简图如图 3 所示。

单色仪系统是法国 Jobin-Yvon 公司的 H-25 型红外光栅单色仪，光源为硅碳棒，探测器采用中科院上海技术物理研究所研制的 TGS 热释电器件。

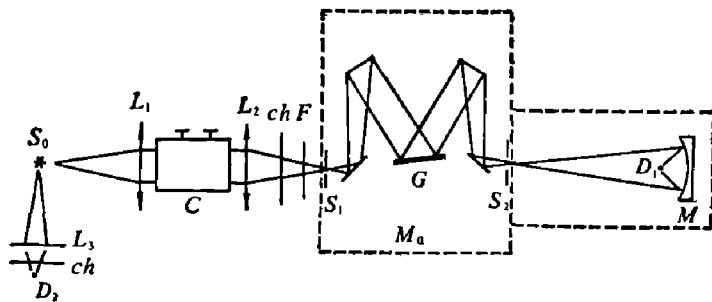


图 3 测量系统的光路简图

S_0 —光源； C —吸收池； L_1, L_2 —透镜； D —探测器； ch —斩波器； F —滤光片； M_0 —单色仪

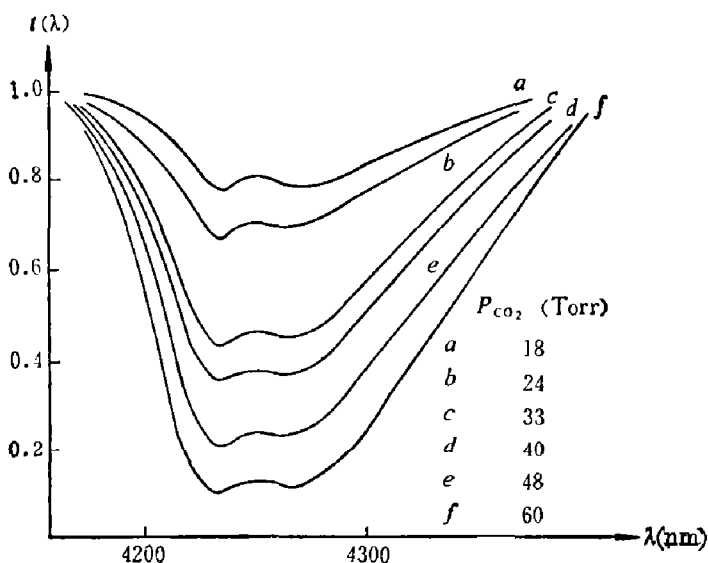


图 4 自加宽的测量结果

器采用中科院上海技术物理研究所研制的 TGS 热释电器件。

H-25 型单色仪系统是单光路工作的，光源的辐射强度与光学元件的透过率有一定的分布，光路中的空气影响也不能忽略，为消去这些影响，需要进行两次读测。第一次把吸收池抽成真空，以记录的 $I_0(\nu)$ 作为零线，第二次充入待测气体，测出 $I(\nu)$ 。 $I(\nu)/I_0(\nu)$ 才是所测谱带的表观透过率。在实验中，须保持前后两次读测条件不变。

由于总吸收与吸收气体数量 ω 及等效压强 P_e 有关，故取不同的 ω, P_e 值进行多次测量，洛仑兹线型是不涉及大量数字计算的唯一的线型形式，且较为接近大气的实际情况，所以，我们选择的实验条件，既要满足洛仑兹加宽为主的条件^[7]，又要满足谱线近似不重迭的要求。样品温度均取 288 K。

图 4 和图 5 分别是自加宽和

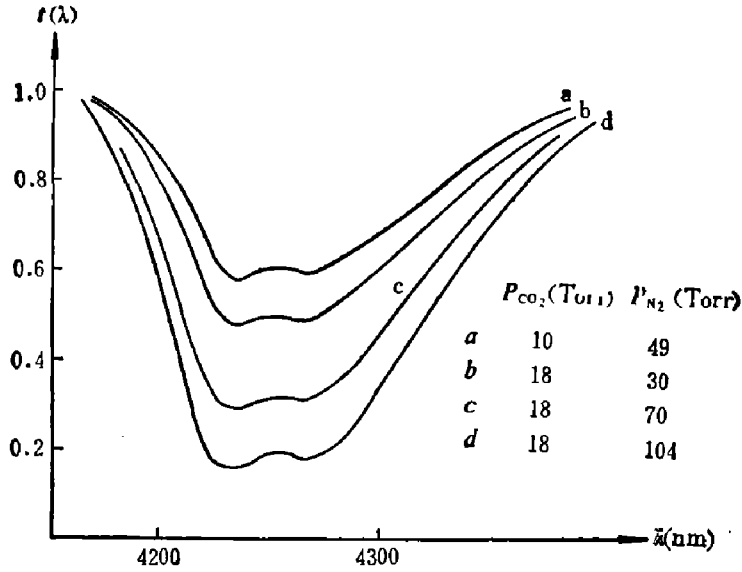


图5 N_2 加宽的测量结果

N_2 加宽的测量结果 (由于 H-25 单色仪系统是按波长读测的, 所以这里的光谱透过率以波长记录, $\Delta\nu \doteq \Delta\lambda/\lambda_0^2$)。

四、数据处理与结果分析

测量得到的表观透过率 $t(\lambda)$ 是真实透过率 $t'(\lambda)$ 与单色仪仪器函数 $g(\lambda)$ 的卷积^[8]:

$$t(\lambda) = t'(\lambda) * g(\lambda) = \int t'(\lambda') g(\lambda - \lambda') d\lambda'. \quad (9)$$

在使用常规光源的红外光谱测量中, 往往需要增大狭缝宽度来获得足够高的信噪比, 当出射缝与入射缝宽度相等时, 仪器函数可以由缝函数描述^[9]。

$$g(\lambda) = \begin{cases} \frac{1}{D^{-1}W} \left(1 - \frac{|\lambda|}{D^{-1}W}\right) & |\lambda| \leq D^{-1}W, \\ 0 & |\lambda| > D^{-1}W. \end{cases}$$

式中 W 是出射缝及入射缝的几何宽度, D 是仪器的线色散, $D^{-1}W$ 也称光谱缝宽, 在 CO_2 气体样品的测量中, $D^{-1}W = 300 \text{ \AA}$ 。

我们采用快速傅里叶变换技术进行消卷积处理, 去掉仪器函数的影响。

若令 $T(u)$ 、 $T'(u)$ 和 $G(u)$ 分别为 $t(\lambda)$ 、 $t'(\lambda)$ 和 $g(\lambda)$ 的傅氏变换, 式(9)的傅氏变换为

$$T(u) = T'(u) \cdot G(u),$$

从而有

$$t'(\lambda) = \mathcal{F}^{-1}\{T'(u)\} = \mathcal{F}^{-1}\{T(u)/G(u)\}. \quad (10)$$

为了进行数值计算, 需对上式离散化。以仪器函数为例, 若时域的抽样间隔为 h (这里的时域代表波长变化域, 下文中的频域系指相应的傅氏变化域。)截断函数是矩形, 包含的样本点为 N , 则有

$$g(\lambda) = \sum_{k=0}^{N-1} g(kh) \delta(\lambda - kh),$$

$$G(u) = \sum_{n=0}^{N-1} G\left(\frac{n}{Nh}\right) \delta\left(u - \frac{n}{Nh}\right).$$

式(10)可化成离散逆傅氏变换:

$$t'(kh) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \left\{ T \left(\frac{n}{Nh} / G \left(\frac{n}{Nh} \right) \right) \right\} e^{j2\pi nk/N} \quad (k=0, 1, \dots, N-1),$$

$\{t'(kh)\}$ 即为真实轮廓的离散解。

在实际运算中,还采取以下措施来保证运算得到收敛结果。

(1) 选择尽可能小的抽样间隔来减小抽样引起的“混迭效应”^[10]。

(2) 矩形函数的频谱存在较大旁瓣,造成漏谱误差,为了减小这种附加的高频分量,又要防止截断函数在频域中非零分量的过分加宽,采用汉宁(Hanning)窗函数^[11]作截断函数,它的表达式是

$$x(k) = 0.5 + 0.5 \cos \left(\frac{2\pi k}{N} \right) \quad (k=0, 1, \dots, N-1)。$$

(3) 因为

$$G(u) = \text{sinc}^2(D^{-1}Wu),$$

在 $u \geq (D^{-1}W)^{-1}$ 时, $G(u)$ 趋近于 0, 在频谱相除时, 高频噪声将得到很大放大, 引起频谱失真和内部发散。G. K. Wertheim 曾提出对响应函数进行平滑的方案^[11], 把它移用到光谱数据处理, 用 $G'(u)$ 代替 $G(u)$:

$$G'(u) = (1-A^{-1})G(u) + A^{-1}, \quad (11)$$

式中 A 是大于 1 的常数。

(4) 测量数据还用五点三次平滑公式进行了光滑处理, 以减小测量随机误差的影响。

计算是利用 DJS-130 计算机进行的, 图 6a、6b、是两组消卷积前后的透过率曲线。

表 1-a、1-b 列出了八组消卷积前后的 $\Delta\nu_k$ 和 $\Delta\nu_{k'}$ 值, 以及由 $\Delta\nu_{k'}$ 依式(5)推算的温度, 表 1a 和表 1b 分别列出自加宽和 N_2 加宽的轮廓参数。消卷积后谱带

半宽度平均缩小 14%, 由 $\Delta\nu_{k'}$ 求出的温度与实际温度的平均误差为 6%。

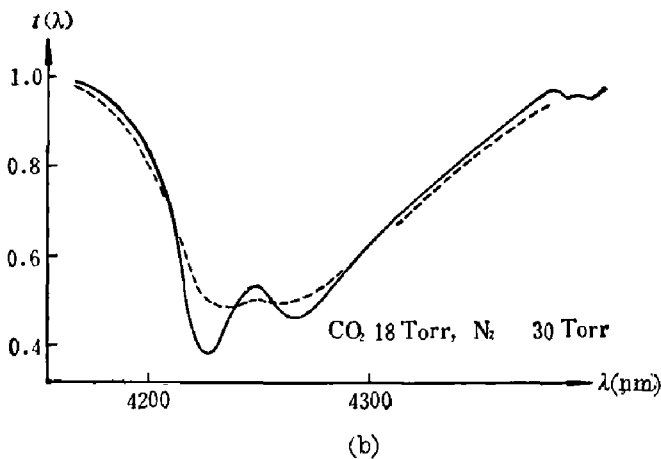
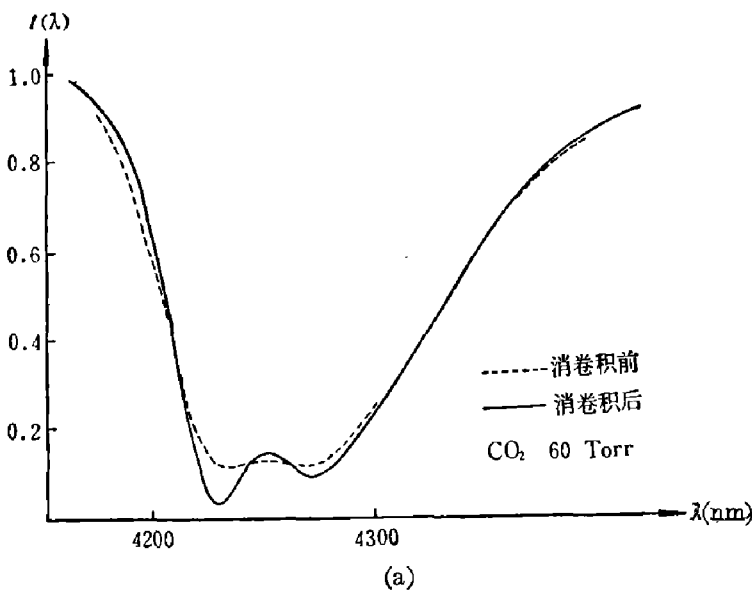


图 6 消卷积前后的透过率曲线

五、讨 论

1. 从表 1 看出, 实验得到的温度值多数偏高, 即 $\Delta\nu_{k'}$ 值偏大, 这主要是由于消卷积过

表 1-a 自加宽的轮廓参数

| | $\omega(\text{atm}\cdot\text{cm})$ | $P_0(\text{atm})$ | $\Delta\nu_k(\text{cm}^{-1})$ | $\Delta\nu_{k'}(\text{cm}^{-1})$ | $T(\text{K})$ |
|---|------------------------------------|-------------------|-------------------------------|----------------------------------|---------------|
| 1 | 0.30 | 0.041 | 58.7 | 48.0 | 286 |
| 2 | 0.41 | 0.056 | 57.2 | 51.3 | 326 |
| 3 | 0.50 | 0.068 | 57.2 | 50.3 | 312 |
| 4 | 0.75 | 0.103 | 57.3 | 49.5 | 304 |

表 1-b N_2 加宽的轮廓参数

| | $\omega(\text{atm}\cdot\text{cm})$ | $P_0(\text{atm})$ | $\Delta\nu_k(\text{cm}^{-1})$ | $\Delta\nu_{k'}(\text{cm}^{-1})$ | $T(\text{K})$ |
|---|------------------------------------|-------------------|-------------------------------|----------------------------------|---------------|
| 5 | 0.12 | 0.081 | 58.7 | 49.0 | 298 |
| 6 | 0.22 | 0.070 | 57.7 | 50.8 | 320 |
| 7 | 0.25 | 0.126 | 56.7 | 48.4 | 290 |
| 8 | 0.25 | 0.171 | 57.2 | 49.4 | 303 |

程中为防止发散而采取的平滑措施,降低了峰值,从而造成 $\Delta\nu_{k'}$ 偏大的单向误差,如用 $\delta\nu$ 表示 $\Delta\nu_{k'}$ 的偏差, δT 表示 T 的偏差,可以证明, $\frac{\delta T}{T} = 2 \frac{\delta\nu}{\Delta\nu_{k'}}$, 即温度相对偏差是半宽度偏差的二倍。如能找到比式(11)更为合适的平滑方案,将有助于提高消卷积的运算精度,提高低分辨光谱轮廓参数反映温度信息的准确性。

2. 本文提出的谱带轮廓的分析方法,可推广到其他大气分子,如 CO , N_2O 的基频谱带的研究。本文部分内容适用于孤立谱线的强度分布属于洛仑兹分布,或以洛仑兹分布计算时引进误差小于实验误差的情况。对于多普勒加宽为主的谱线,应采用多普勒分布,或佛克脱(Voigt)分布线型。

3. 快速傅里叶变换消卷积方法可用于扣除仪器函数的影响,是低分辨红外光谱数据处理的有效工具。

参 考 文 献

- [1] Burch D. E. et al., *Appl. Opt.* **1** (1962), 759.
- [2] Burch D. E. and Williams D., *Appl. Opt.* **1** (1962), 587.
- [3] Winters B. H. et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **4** (1964), 527.
- [4] Burch D. E. et al., *J. Opt. Soc. Amer.* **59** (1969), 267.
- [5] Adiks T. G., *Opt. Spectrosc.* **46** (1979), 29.
- [6] Adiks T. G., *Opt. Spectrosc.* **47** (1979), 170.
- [7] Zissis G. I. and Wolfe W. L., *Infrared Handbook, office of Naval Research, Washington, DC*, 1978, 5~10.
- [8] Torkinton P., *Appl. Spectrosc.* **34** (1980), 189.
- [9] 董师润等, *红外研究*, **1** (1982), 1:39.
- [10] Brigham E. O., *快速傅里叶变换*, 上海科学技术出版社, 1979, p. 118, p. 160.
- [11] Wertheim G. K., *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **6** (1975), 239.

STUDY OF THE SPECTRAL BAND CONTOUR OF CO₂ IN 4.3 μm REGION

DONG SHIRUN, LI ZHENZHI, XU GUOLIANG

(Department of Physics, Suzhou University)

ABSTRACT

The contour of CO₂ band in 4.3 μm region is calculated by an approximate method, and the quantitative relation between band-half-width and temperature is discussed. The band is measured and the influence of instrument function of the infrared monochromator is eliminated by F. F. T. deconvolution with computer. The experimental results are basically in conformity with the relation advanced in this paper.