

由地面观测的太阳红外光谱确定 大气某些成份的含量

王明星

(中国科学院大气物理研究所)

提 要

本文提出了一种由地面观测的太阳光谱确定某些大气成分含量的方法。这种方法不需要预先知道观测光谱的基线,从而可避开复杂的观测定标手续。以实验室测量资料和吸收气体的谱线资料为基础计算特定大气成分的透过率,并用当时的探空测量为基础对水汽吸收进行了订正。利用1978年10月在香港观测的太阳光谱计算了二氧化碳的混合比和垂直气柱内臭氧总含量,证明这种方法是可行的。

一、引 言

随着现代工业的飞速发展,大气污染问题引起了公众的普遍关注。除了人们可以直接觉察到的烟尘污染和近地层有毒气体的污染外,人们也越来越注意到,大气上层微量成分的变化可能对气候的变迁有影响。因此,大气中微量成分(特别是臭氧、二氧化碳以及与臭氧光化学过程有关的其他微量成分)的探测已成为目前全球大气监测研究的重要课题之一。

风云-G卫星的观测实验证明,卫星上的辐射观测是探测大气微量成分的一种有效方法。下面我们将证明利用地面观测的太阳光谱也能够确定某些微量成分的含量。在地面观测的太阳光谱中包含着丰富的大气结构和大气成分的信息,而且地面观测简单经济,所以,太阳光谱的观测分析仍是大气探测不可忽视的一条途径。

在红外太阳光谱中包含着许许多多大气吸收气体的吸收带,测量这些吸收带(及其吸收线)的位置,利用通常的光谱分析方法很容易判别大气中存在的成分。如果能定量地测量吸收带中某些波段的辐射强度就有可能推断出吸收气体分布的某些参数以及它的总含量。如果我们能够知道观测的太阳光谱的基线一即在没有大气衰减时所应观测到的太阳辐射曲线,并且能在观测光谱中找到一个只有一种大气成分有吸收的波段,则由太阳光谱推断该种成分的含量并不是十分困难的^[1,2]。但是,对于地面观测的红外太阳光谱来说,这两个条件都很难达到。为了知道观测光谱的基线,需要对观测仪器进行绝对定标,并要在观测过程中对仪器的稳定性进行监测以及对定天镜系统进行孔径订正(在观测过程中

仪器的有效接收孔径是随着定天镜的旋转而变化的)。这一系列标定手续极其复杂,精度要求也很高。在红外太阳光谱中各种吸收气体的吸收带相互重叠比较严重,为避免别的吸收气体的干扰,需要精心选择观测波段,把观测局限于一个很狭窄的光谱区间,这就大大减少了可利用的光谱信息,从而也就降低了推演结果的精度。而且,严格说来,在地面观测的红外太阳光谱中根本不存在只有一种吸收气体(除水汽外)有吸收的波段。

我们介绍的方法能够避开上面所说的两种困难而把观测光谱的基线与吸收气体的含量一起反演出来。我们用 1978 年 10 月在河北省香河地区观测的太阳光谱进行了实验,证明这种方法是可行的。这次观测的太阳光谱主要是 8—14 微米红外大气窗区。这个窗区中有臭氧 9.6 微米吸收带,二氧化碳 15 微米吸收带的一部分以及水汽和气溶胶引起的连续吸收。我们假定:晴朗天气(水平能见度 30 公里)对吸收带区来说气溶胶的衰减可以忽略,而利用实验室测量的光谱资料和当时探空资料对水汽吸收进行订正。利用订正后的波数为 850—1055 厘米⁻¹以及 760—710 厘米⁻¹两个波段的光谱求出二氧化碳混合比和臭氧分布的参数及其总含量。

二、二氧化碳混合比的计算

二氧化碳这类气体在大气中的混合比可以认为是不随高度变化的。这给我们解题时带来了一些方便。我们假定大气是平面平行大气,第 i 层大气中光路上的二氧化碳含量(用大气压—厘米为单位)可以写成

$$W_i = P_{\text{CO}_2} \cdot l_i = P_i \cdot l_i \cdot q \quad (1)$$

式中, P_i 是 i 层大气的气压, q 是二氧化碳体积混合比, l_i 是 i 层中的光路长。在计算光路长度时应考虑到大气的折射和地球曲率的影响。

在波数为 710—760 厘米⁻¹这一光谱间隔内,只有二氧化碳和水汽有吸收(忽略了气溶胶的衰减),大气透过率可以写成

$$\begin{aligned} T(v_i) &= T_H(v_i) \cdot T_c(v_i) \\ &= T_H(v_i) \cdot \exp\left(-\sum_{j=1}^N K_j P_j l_j q\right) \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $T_H(v_i)$ 指在波数 v_i 处水汽的透过率, K_j 是在第 j 层大气状态下二氧化碳的吸收系数。

实际观测光谱不可能是单色的,观测光谱透过率是在仪器分辨的光谱区间内大气单色透过率的加权平均

$$T_{\text{观测}}(v_i) = \frac{\int_{v_i-\delta}^{v_i+\delta} \sigma(v') T(v') dv'}{\int_{v_i-\delta}^{v_i+\delta} \sigma(v') dv'} \quad (3)$$

其中 $\sigma(v)$ 是仪器的光谱狭缝函数。对于目前的红外分光技术来说,确定仪器的光谱狭缝函数仍然是一项困难的工作。我们所用仪器的光谱狭缝函数也是不知道的。所以要用(2), (3)式计算观测透过率是不现实的,我们只好借助于实验室测量的资料。

一般说来,我们不能把观测透过率也写成(2)式那样的形式。但是,由于我们所处理

的波段水汽吸收的主要贡献是连续吸收,在仪器的光谱狭缝宽度(大约 2 厘米⁻¹) 范围内水汽吸收系数可视为常数,因此有

$$T_{\text{观测}}(\nu_i) = T_{H\text{观测}}(\nu_i) \cdot T_{C\text{观测}}(\nu_i) \quad (4)$$

其中下标 H 和 C 分别表示水汽和二氧化碳.

水汽透过率可以写成^[3]

$$T_{H\text{观测}} = \exp\left(-\sum_{j=1}^N K_{Hj} w_j\right) \quad (5)$$

其中, w_j 是第 j 层大气中的水汽含量, K_{Hj} 是在该层大气的条件下水汽的连续吸收系数. 对于我们处理的波段

$$K_{Hj} = K_H(P_0, T_0) \cdot \exp\left[6.08 \left(\frac{296}{T_j} - 1\right)\right] \quad (6)$$

$$K_H(P_0, T_0) = 4.18 + 5578 \times \exp(-7.87 \times 10^{-3} \nu) \quad (7)$$

在 710—760 波数范围内水汽还有一些较强的吸收线,它们的强度、半宽度和线中心波数如表 1 所示^[4]. 为计算简便起见,对于线吸收订正我们采用了三角形狭缝函数

$$\bar{T}_{HL} = \prod_{j=1}^N \left(\int \Delta(\nu') \cdot e^{-K'_{Hj} w_j \nu'} / \int \Delta(\nu') d\nu' \right). \quad (8)$$

式中 $\Delta(\nu')$ 是半宽为 2 厘米⁻¹ 的三角形光谱狭缝函数, K'_{Hj} 是水汽的线吸收系数

$$K'_{Hj} = \sum_{i=1}^m \frac{S_i}{\pi} \frac{\alpha_i}{(\nu - \nu_{0i})^2 + \alpha_i^2} \quad (9)$$

对于水汽,线强度 S_i 和半宽度 α_i 可以写成

$$S_i = S_{0i} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1.5} \frac{\exp(-E_i/KT)[1 - \exp(-\nu_{0i}/KT)]}{\exp(-E_i/KT_0)[1 - \exp(-\nu_{0i}/KT_0)]} \quad (10)$$

$$\alpha_i = \alpha_{0i} P \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

其中, ν_{0i} , S_{0i} , α_{0i} 是标准状态下吸收线的位置、强度和半宽度, E_i 是相应跃迁的低态能量(见表 1).

这样,便可由(5)–(11)式及表 1 所列的资料求出波数为 710—760 厘米⁻¹ 范围内任一通道的水汽总的透过率.

对于我们所使用的观测仪器,二氧化碳的透过率可以写成^[5]

$$T_{C\text{观测}}(\nu_i) = \exp\left(-\sum_{j=1}^N \beta_{\nu_j} (W_j P_{ej}^{\beta_{\nu_j}})^{1/\alpha_j}\right) \quad (12)$$

其中 β_{ν} , K_{ν} , l 是实验室确定的经验常数, P_{ej} 是第 j 层大气中二氧化碳的等效压力, $P_{ej} = P_j + 0.3 \times P_{\text{CO}_2,j}$, $W_j = P_j l_j q$.

为书写简便起见,我们把(12)式写成

$$T_c(\nu_i) = \exp(-K(\nu_i)q) \quad (13)$$

(4)式变成

$$T(\nu_i) = \exp(-K(\nu_i)q) \cdot T_H(\nu_i) \quad (14)$$

对于实际观测,观测光谱透过率定义为

表 1 710—760 厘米⁻¹范围内水汽吸收线参数

线中心位置 ν_0 cm ⁻¹	线强度 S cm ⁻¹ · g ⁻¹ /cm ⁻¹	低态能量 E cm ⁻¹	半宽度 α cm ⁻¹
711.036	3.9019×10 ⁻¹	920.213	0.045
713.487	4.57125	1340.896	0.053
713.792	3.57125	1899.004	0.062
714.128	3.18437×10 ⁻²	2042.293	0.036
718.434	7.80384×10 ⁻²	326.626	0.062
718.688	3.83579×10 ⁻¹	2550.874	0.027
721.402	4.96007×10 ⁻¹	2205.647	0.059
721.921	1.51447×10 ⁻²	2358.246	0.018
726.886	1.30285×10 ⁻²	1282.949	0.060
729.209	3.08186	1059.847	0.047
729.398	1.02839	1059.658	0.046
730.199	2.00387×10 ⁻²	1080.403	0.046
730.487	5.38994×10 ⁻¹	2533.794	0.054
730.918	3.60432	744.067	0.055
735.309	2.7578×10 ⁻¹	3439.271	0.034
740.577	7.40704	1581.345	0.054
742.170	1.27308×10 ⁻¹	3080.163	0.031
742.434	2.2651	1695.075	0.052
742.858	1.50455×10 ⁻²	1557.835	0.042
743.247	5.55528×10 ⁻²	2880.851	0.048
744.222	2.72804	1806.651	0.032
744.823	8.16758	1806.649	0.015
748.357	2.83055	882.893	0.056
751.424	8.63052×10 ⁻¹	2872.564	0.029
752.312	1.88813	2327.87	0.019
753.891	1.42519	1255.925	0.049
754.636	4.29873	1255.181	0.048
756.002	6.28276×10 ⁻¹	2327.839	0.015

表 2 计算 CO₂ 透过率所用的经验常数

通道中心波数	β	Kl	l
758	0.012	0.254	1.28
750	0.037	0.254	1.28
745	0.062	0.254	1.28
740	0.100	0.252	1.28
735	0.095	0.252	1.28
730	0.091	0.253	1.28
725	0.075	0.256	1.28
720	0.240	0.132	1.28
715	0.161	0.270	1.28
710	0.224	0.314	1.28

$$T(\nu_i) = \frac{D(\nu_i)}{D_0(\nu_i)} \tag{15}$$

其中 $D(\nu_i)$ 是任意单位在 ν_i 处仪器指针的偏转值, $D_0(\nu_i)$ 是指同样条件下若无大气衰减时应当读到的偏转值,是待求的量。在一个不太宽的光谱间隔内,我们可以用一个二次多项式来表示 $D_0(\nu_i)$, 即

$$D_0(\nu_i) = A + B(\nu_i - \nu_0) + C(\nu_i - \nu_0)^2 \tag{16}$$

其中 ν_0 是所研究波段中心附近的任一指定波数。所以我们有

$$D(\nu_i) = (A + B(\nu_i - \nu_0) + C(\nu_i - \nu_0)^2) \cdot \exp(-K(\nu_i)q) \cdot T_H \tag{17}$$

我们选取了 10 个光谱通道, 即有 10 个象 (17) 这样的方程, 现在我们的任务就是要解这个超定方程组求 A, B, C 和 q .

用标准大气中二氧化碳的混合比作为 q 的初值, 依据观测时同时进行的无线电探空资料, 计算二氧化碳和水汽的透过率, 代入 (17) 式就得到一个关于 A, B 和 C 的超定方程组. 用最小二乘法求解便得到 A, B, C 的初值 A_0, B_0 和 C_0 . 令 $A = A_0 + a', B = B_0 + b', C = C_0 + c', q = q_0 + q'$, 将 (13) 式作泰勒展开并略去二次小量得

$$D(\nu_i) = (A_0 + B_0(\nu_i - \nu_0) + C_0(\nu_i - \nu_0)^2) \cdot \exp(-K(\nu_i)q) \cdot T_H + T_0 a' + T_0(\nu_i - \nu_0) b' + T_0(\nu_i - \nu_0)^2 c' - q' K_0(\nu_i) X_0 \tag{18}$$

其中

$$X_0 = (A_0 + B_0(\nu_i - \nu_0) + C_0(\nu_i - \nu_0)^2) \cdot T_0$$

$$T_0 = \exp(-K_0(\nu_i)q) \cdot T_H$$

对于所选取的 10 个波段 (18) 式是关于 a', b', c' 和 q' 的超定方程组. 可求其最小二乘解. 从而得到 A, B, C 和 q 的新值, 利用新的 q 值计算二氧化碳的透过率, 并将 A, B, C 代替 (18) 式中的 A_0, B_0, C_0 . 再求 a', b', c', q' . 重复上述过程直到计算光谱与观测光谱拟合最好. 收敛判据是

$$\sum_{i=1}^{10} (D_i - D'_i)^2 \leq \sum_{i=1}^{10} \epsilon_i^2 \tag{19}$$

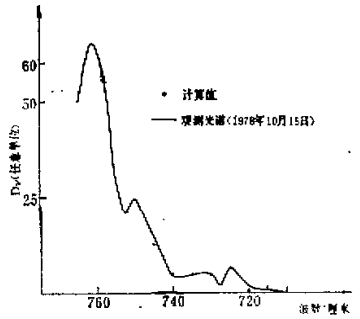


图 1 760—710 厘米⁻¹范围计算光谱与观测光谱的比较

表 3 计算的二氧化碳混合比

日 期	背 景 光 谱 参 数			CO ₂ 混合比 × 10 ⁴
	A	B	C	
10 月 12 日	83.6	2.5	-0.04	35.05
10 月 14 日	63.4	2.5	-0.06	34.29
10 月 15 日	96.4	1.57	-0.02	35.32
10 月 16 日	94.8	3.6	-0.08	34.38
10 月 25 日	67.07	1.2	-0.03	34.77
10 月 27 日	76.45	2.1	-0.03	34.86
平 均				34.86
标 准 差				0.42

其中, D_i 是观测光谱在指定波长的读数, D'_i 是计算的指定波长处的偏转值, ϵ_i 是观测光谱读数在 10 个选定波长的观测误差。

由于使用较多的通道, 有效地平滑了观测随机误差, 所以上述迭代过程容易收敛。

对 1978 年 10 月 12, 14, 15, 16, 25, 27 日的观测光谱计算的结果如表 3 所示。图 1 是计算的光谱与观测光谱拟合情况的实例。

由于仪器的定标问题没有解决, 每天开始观测时的调整很难完全一致, 所以不同日期的背景光谱曲线差别较大 (A, B, C 各不相同)。尽管如此, 所求得的二氧化碳混合比却是相当稳定的。这一结果表明了这种方法的优点。

三、臭氧总含量的确定

臭氧在大气中具有很复杂的分布廓线, 而且总含量及垂直分布随时间和地区的变化也很大。单由红外光谱测量不可能唯一地确定臭氧的分布廓线^{[8][9]}。

对长期观测资料的分析表明^[9], 在某一高度以上(约 30 公里左右), 大气臭氧的分布服从光化学平衡模式, 在这一高度以下直到对流层顶大气臭氧的分布可用高斯分布模式近似地描述, 在对流层中臭氧浓度近似为常量。本文的主要目的是计算臭氧总含量, 所以我们假定 35 公里以上臭氧总量为一常量(用气候平均值代替), 35 公里至 10 公里用高斯分布公式, 即高度 z 处的臭氧浓度 $O_3(z)$ 可写成

$$O_3(z) = O_3(z_1) \cdot \exp\left(\frac{z_1 - z_m}{h}\right)^2 \cdot \exp\left(-\left(\frac{z - z_m}{h}\right)^2\right) \quad (20)$$

其中, $O_3(z_1)$ 是高度 z_1 处臭氧的浓度, 可以用气候平均值来代替; z_m 是臭氧浓度最大处的高度; h 是分布廓线的宽度的一个度量; 10 公里至地面, 臭氧浓度为常数。由地面观测的太阳光谱有可能确定 z_m 和 h , 从而也就可用 (20) 式计算臭氧分布和总含量。

在地面观测的太阳光谱中, 950—1060 厘米⁻¹范围内有一个较强的臭氧吸收带。这个吸收带中有将近一万条吸收线密集于一狭窄的光谱间隔内, 所以要用逐线积分法计算大气臭氧的吸收将极为困难, 而且, 几条极为接近的谱线可能相互影响而使线中心的位置发生变化, 这给逐线积分法增加了困难, 并使计算结果的准确度降低。因此, 我们这里仍采用带模式法来计算臭氧的透率。

一定光谱间隔里, 大气臭氧的透过函数可以用下式表示^[9,10]

$$\tau = \exp[-W_e/\delta] \quad (21)$$

其中, δ 是平均线间隔, W_e 是等效宽度^[3],

$$W_e = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ 1 - \exp \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{S}{\pi} \frac{\alpha}{\alpha^2 + (\nu - \nu_0)^2} O_3(z) dz \right] \right\} d\nu \quad (22)$$

上式中 S 是光谱间隔内的平均线强, α 是平均半宽度; S 和 α 都是气压和温度的函数

$$S = S_0(T_0/T)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-1.439 \times E \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (23)$$

$$\alpha = \alpha_0 \frac{P}{P_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

选定波段上的 S_0 , α_0 和 E 由文献 [4] 和 [8] 给出。在 850—1060 厘米⁻¹ 范围里我们选取了 8 个通道, 对每一通道有

$$D(\nu_i) = D_0(\nu_i) \tau_{O_3}(\nu_i) T_H(\nu_i) \quad (25)$$

与第二节中的方法一样, (25) 式可改写成

$$D(\nu_i) = (A + B\nu_i + C\nu_i^2) \cdot \tau_{O_3}(\nu_i) T_{Hi} \quad (26)$$

仍用第二节中计算的水汽透过率 T_{Hi} , 并把 (21), (22) 两式代入 (26) 式就得到关于 A , B , C , z_m 和 h 的超定方程组。可用第二节所述的方法求其最小二乘解。利用这样求得的 z_m 和 h 可依据 (20) 式计算出臭氧的总含量和近似分布。

表 4 列出了由 10 月 12, 10 月 14, 10 月 15, 10 月 16, 10 月 25 和 10 月 27 日 6 天观测光谱计算的臭氧分布参数和总含量。

表 4 计算的臭氧分布参数和臭氧总量

日 期	奥 氧 垂 直 分 布 参 数		臭氧总含量(标准厘米数)
	z_m (公里)	h (公里)	
10 月 12 日	18.20	11.90	0.292
10 月 14 日	18.15	11.95	0.292
10 月 15 日	18.06	11.98	0.297
10 月 16 日	17.99	12.01	0.298
10 月 25 日	17.79	12.09	0.306
10 月 27 日	17.79	12.11	0.305
平 均			0.298 ± 0.05

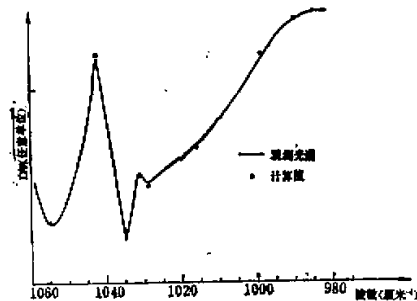


图 2 9.6 微米范围观测光谱与计算值的比较

四、讨 论

由多波段吸收光谱测定大气微量成分还是一个正在研究的课题。如果测量光谱经过绝对定标则问题将大为简化;但是对于以太阳为光源的观测,绝对定标极为复杂。为了避开绝对定标,本文采用了“非线性最小二乘逼近”法。从所得结果来看,这种方法是可行的。但是,我们没有用其它方法的观测资料与之比较,计算结果的精度是无法确定的。所计算的二氧化碳混合比都略高于“标准大气”里给出的值,但差别不大,每日结果之间的差别也

很小, 六天的平均结果为 34.86×10^{-3} (标准偏差为 0.42×10^{-3}), 比“标准大气”给出的值大 1.86×10^{-3} 。如果考虑大气气溶胶的消光作用, 结果会更好一些。

臭氧的问题更复杂一些, 因为在红外波段, 臭氧吸收系数随大气状态(随高度)变化而变化, 而我们所用的臭氧分布模式只是一种近似, 所以, 这样求得的总含量仍然只能是“等效总含量”, 它和真实总含量的差别与所用的臭氧分布模式和臭氧真实分布之间的差别有关。这是很难从理论上加以估计的, 因为我们不知道臭氧的实际分布。这是利用红外波段遥测大气成分的主要困难所在。根据 1978 年 10 月中 6 天观测资料的计算, 臭氧总含量为 0.298 ± 0.05 厘米 N. T. P., 1978 年 12 月初香河地区 Dobson 臭氧仪的观测值约为 0.32 厘米 N. T. P. (10 月份无 Dobson 观测)。这使我们相信本文所提出的方法能够较好地确定臭氧总含量, 而所求得的臭氧分布参数则只有参考意义, 因为臭氧分布极为复杂, 变化也较大, 而我们所采用的臭氧分布模式只是很粗略的近似。

参 考 文 献

- [1] 曾庆存, 大气红外遥测原理, 科学出版社, 1974.
- [2] Chang Y. S. et al., *J. Q. S. R. T.*, **19**, 589, 1978.
- [3] Selby J. E. A. et al., AFGL-TR-76-0258.
- [4] McClatchey R. A. et al., AFCRL-TR-73-0096.
- [5] 王明星, 大气气体吸收的实验室研究(尚未发表).
- [6] Chang Y. S. et al., *J. Q. S. R. T.*, **18**, 481, 1977.
- [7] Norpstrom R. J., *Appl. Opt.*, **16**, 1477, 1977.
- [8] Prabhakara C., *J. of Atmos. Science*, **27**, 689, 1970.
- [9] Prabhakara C., *Monthly Weather Review*, **97**, No. 4, 1969.
- [10] Houghton J. T., *The Physics of Atmospheres*, Cambridge University Press, 1977.

DETERMINATION OF MINOR ATMOSPHERIC COMPOSITIONS BY THE USE OF GROUND-OBSERVED SOLAR SPECTRUM

Wang Ming-xing

(Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

A method for the determination of some minor atmospheric compositions using solar infrared spectrum is discussed in this paper. The method has avoided the use of pre-determined background spectrum. The method has been tested by the determination of the mixing ratio of CO₂ and total ozone using the solar spectrum observed at Xianghe in 1978.