

用选支 CO 激光研究水汽的共振吸收

孔 琴 心 王 庚 辰

(中国科学院大气物理研究所)

提 要

用选支 CO 激光对大气中水汽的共振吸收特性进行了实验研究。本文简述了实验装置和实验方法,给出了水汽 ν_2 带中某些谱线的共振吸收系数、谱线半宽度以及压力加宽效应等实验结果。

一、引 言

水汽吸收光谱的特性不仅是大气分子光谱学的重要研究内容,而且对于水汽本身的遥测,乃至其它大气成份(包括污染气体)的监测也非常重要,但是,对大气中水汽分子光谱的研究却并不是一件容易的事,这一方面是由于水汽分子本身结构的复杂性,同时也由于在低层大气中所有水汽谱线都毫无例外地被大大加宽,以至使各谱线之间发生严重的重叠。因此,用一般的分光光谱技术对大气中水汽单个吸收谱线的线参数及其吸收特性进行实验研究是一件非常困难的事。这样,在类似的研究中不得不采用一些间接的方法^[1-3]。可调谐激光的出现为各类光谱实验提供了良好的单色光源,也为研究大气分子吸收光谱开辟了新的途径^[4,5]。我们用选支 CO 激光对大气中的水汽共振吸收进行了实验研究,本文简述了实验装置,给出了水汽对 CO 激光某些发射谱线的共振吸收系数、吸收线半宽度及加宽效应等实验结果,并进行了相应的分析讨论。

二、实验装置和实验方法

整个实验装置由激光光源、外光路系统、样品吸收池和接收放大记录系统组成。对各部分的详细描述见^[6]。

本实验采用 XZJ-1 型 CO 选支激光器作为光源,它由激光管、光栅调谐台和稳流电源组成。室温状态下,它在波长 5.2—6.3 微米间的可调谐线数约为 90 条,单支强线功率大于 1 瓦。外光路系统包括一块 KRS-5 晶体光束分裂器、斩波器,一台 6328 埃激光源和相应的转向镜、光阑等。样品池系多次反射吸收池,最大光程长度为 300 米。激光束经光束分裂器后,一小部分被反射作为监测光束,大部分透射并进入样品池构成测量光路。

6328 埃激光位于光束分裂器的另一侧, 用以导光. 测量光束和监测光束的接收器分别为浸没型铽化铟和热敏探测器, 来自接收器的信号分别经两台 13 周放大器放大后同时送入 x-y 记录仪.

对某一选定的谱线, 为了获得其单线吸收系数 $k(\nu)$ 值, 需要测量进入介质前和通过介质后的单色辐射强度 $I_0(\nu)$ 和 $I(\nu)$, 但是, 对这两个量直接进行测量不易测准, 所以本实验用双光束比值法来获得单线透过率值. 其具体做法是: 先将样品池抽真空, 测量给定激光线的监测光束强度和经过样品池的测量光束强度, 然后将样品充入样品池, 再重复测量监测和测量两路信号的强度, 之后经过相应的运算得到该谱线的透过率值, 进而按布盖—朗伯定律得到 $k(\nu)$ 值^[10]. 选用这种测量方法显然可以消除光源不稳定性, 仪器常数的变化等所引起的误差, 从而提高实验精度. 本实验中水汽样品的变化范围为 0.4—1.3 克/厘米³, 光程长度的变化范围为 12—300 米, 样品温度的变化范围为 21.0—23.0℃.

三、水汽吸收系数及其误差分析

在本激光器调谐波长范围内, 水汽的 ν_2 带有密集的吸收线. 实验研究表明, 水汽对本激光器的所有发射谱线都有不同程度的吸收效应^[6], 但对其中绝大多数发射谱线而言, 它们的发射频率和水汽的吸收线频率并不完全重合. 为获得水汽单线吸收的某些特性, 同时也为了简化资料处理过程, 提高实验精度, 我们选择了那些接近水汽共振吸收的 CO 激光发射线进行了测量, 这些谱线的选择原则是其发射频率和水汽吸收线的中心频率基本重合, 其中心频率间的偏差一般不大于水汽吸收线的半宽度, 并且在选定的频率处基本不存在大气中其它气体的共振吸收.

本实验中水汽的吸收系数 $k(\nu)$ 由下式得到:

$$T(\nu) = [I_1(\nu)/I_2(\nu)]/[I'_1(\nu)/I'_2(\nu)] = \exp[-k(\nu) \cdot p \cdot l] \quad (1)$$

这里 T 是透过率; I_1, I'_1 分别为不同时刻监测光路的信号强度; I_2, I'_2 分别为测量光路中光束经过真空池后和经过充气池后的信号强度; p 是样品分压; l 是光束通过样品的路径长度. 表 1 给出了在 5—6 微米范围内选择的 10 条 CO 激光发射线水汽共振吸收系数的测量结果.

根据式(1)和本实验所采用的测量方法, 可以认为所得共振吸收系数的误差主要来自透过率测量误差、样品误差以及样品中其它组分的干扰所造成的误差. 本实验中, 水汽的分压是根据大气中实有相对湿度计算得到的, 其确定误差所引起的透过率误差约为 2%; 样品压力在 $\leq 50\text{mmHg}$ 范围内是用油压计测量的, 其精度约为 $\frac{1}{15} \text{mmHg}$, 当样品压力 $> 50\text{mmHg}$ 时, 使用水银压力计测量, 其精度约为 1mmHg , 这样, 由于样品压力测量误差引起的透过率测量误差约为 1%; 记录系统所引起的透过率误差不大于 1%, 由于实验中光程长度可以精确测定, 它引起的透过率误差可忽略不计, 因此可以认为, 本实验中透过率的测量误差约为 4%. 在非饱和吸收情况下, 由透过率测量的相对误差 $\Delta T/T$ 所引起的吸收系数的相对误差 $\Delta k/k$ 可由下式给出:

表 1 CO 激光谱线的水汽共振吸收系数

共振吸收波长 $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ (厘米 $^{-1}$)	激光波长 ν_{CO} (厘米 $^{-1}$)	k_{H} (厘米 2 /克)	计算波长 ν_{CO} (厘米 $^{-1}$)	k_{H} (厘米 2 /克)
1876.610	1876.630	20.20	1876.629	20.51
1817.780	1817.752	35.20	1817.722	29.66
1805.320	1805.282	39.63	1805.285	57.66
1796.910	1796.913	127.94	1796.928	163.31
1788.400	1788.397	54.54	1788.398	65.40
1754.080	1754.078	34.00	1754.055	31.89
1746.280	1746.298	336.66	1746.300	212.00
1738.450	1738.405	93.89	1738.410	78.00
1656.290	1656.260	129.42	—	—
1640.655	1640.743	66.60	1640.752	58.86

$$\Delta k/k = \Delta T/T \ln T \quad (2)$$

可以看到,在同样条件下,当透过率 T 大时,吸收系数的精度会明显降低,本实验中光程的变化范围就是根据样品分压值和获得合适的透过率值而选择的。由式(2)得知,当透过率为 50% 时,其测量误差所引起的吸收系数的相对误差约为 11%。

为了获得实际大气条件下的水汽共振吸收效应,并使测量结果能够直接用于实际大气,本实验中选择了实际大气做为样品,这样,原则上大气中某些其它组分也会对测量结果产生一定的影响,但是考虑到本实验波区范围内的主要吸收气体是水汽^[7],同时考虑到所选择的 CO 激光线都处在水汽共振线中心附近,因此其它气体对所选择谱线吸收效应的贡献便相对减小。对大气气体分子吸收线位置的仔细分析表明,在离表 1 中所列 CO 激光谱线中心 ± 1.0 厘米 $^{-1}$ 范围内,除水汽外,只有一些 N_2O 的吸收线,但考虑到实际样品中 N_2O 的含量一般要比水汽小 4—5 个量级,所以它的干扰完全可忽略不计。

大气样品中的固态气溶胶粒子对测量结果也会有影响,计算表明,在中等大气浑浊度情况下,样品中的气溶胶粒子对这些谱线的衰减视波长不同而变化于 0.073/公里—0.063/公里之间^[8],即它对所得 $k(\nu)$ 值的贡献一般小于 1%。

为比较起见,表 1 中还给出了根据资料^[9]推算得到的相应计算值,可以发现,水汽吸收系数的计算值和实测值之间存在着不同程度的差别,类似的实验也得到了同样的结果^[10]。我们认为造成这种差别的主要原因是计算波长和实测波长的差别,由于所使用的 f 常数的不同,这种波长差别有时可达 0.1 厘米 $^{-1}$ ^[11]。

四、水汽吸收随压力的变化特征

根据单线吸收理论,在线中心,压力加宽效应会导致吸收的减小,而在线翼部,则有相反的变化特征。图 1 给出了大气中水汽共振吸收随压力变化的特征曲线。可以看到,对于所选择的 5 条 CO 激光线而言,尽管它们都处于相应的水汽吸收线中心附近,但其吸收随压力的变化特征却很不相同。5 条线中,1876.630 厘米 $^{-1}$ 和 1746.298 厘米 $^{-1}$ 两条 CO 激光线的吸收随压力的变化具有线中心变化的特征,即在低压时吸收较强,在总压为

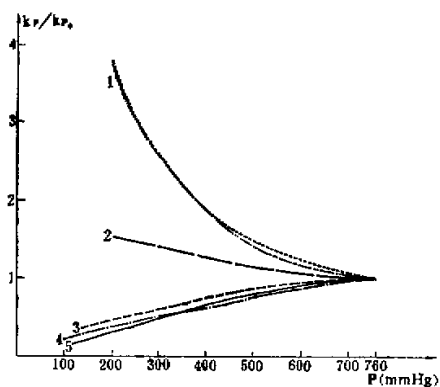


图1 水汽共振吸收随压力的变化
(1.1876.630 厘米⁻¹, 2.1746.298 厘米⁻¹, 3.1788.397 厘米⁻¹,
4.1656.260 厘米⁻¹, 5.1796.913 厘米⁻¹.)

200mmHg 时,其吸收系数分别为 1 个大气压时相应值的 3.5 倍和 1.5 倍。随着压力的增加,由于谱线的加宽使得这两条线的吸收系数也逐渐减小,所不同的只是其吸收系数减小的速率不一样。5 条线中另外三条线的吸收则不同程度地按线翼吸收特性变化,即它们的吸收都是随压力的增加而增大。对实验资料的分析表明,造成这种变化特征的原因有

表 2 CO 激光线和邻近水汽线的频率差别

ν_{CO} (厘米 ⁻¹)	水汽邻近吸收线和 CO 激光线的频率差别(厘米 ⁻¹)			
1876.630	+0.020 (.16×10 ⁻²²)	+0.040 (.30×10 ⁻²⁴)	-0.170 (.73×10 ⁻²⁴)	-0.450 (.45×10 ⁻²⁴)
1796.913	+0.003 (.14×10 ⁻²⁰)	-0.107 (.15×10 ⁻²³)	+0.363 (.18×10 ⁻²³)	+0.393 (.30×10 ⁻²³)
1788.397	-0.003 (.48×10 ⁻²¹)	+0.047 (.39×10 ⁻²²)	-0.143 (.36×10 ⁻²⁴)	-0.203 (.11×10 ⁻²¹)
1746.298	+0.018 (.11×10 ⁻²⁰)	-0.062 (.35×10 ⁻²⁴)	-0.192 (.16×10 ⁻²³)	+0.498 (.57×10 ⁻²⁰)
1656.260	-0.030 (.81×10 ⁻²¹)	-0.240 (.77×10 ⁻²³)	-0.710 (.14×10 ⁻²⁰)	-0.810 (.27×10 ⁻²¹)
1876.630	+0.480 (.26×10 ⁻²²)	+0.670 (.41×10 ⁻²³)		
1796.913	+0.523 (.96×10 ⁻²³)	+0.633 (.87×10 ⁻²¹)	+0.813 (.41×10 ⁻²⁰)	+0.883 (.15×10 ⁻²⁰)
1788.397	+0.707 (.10×10 ⁻²³)			
1746.298	-0.812 (.17×10 ⁻¹⁹)	+0.366 (.18×10 ⁻²³)	-0.942 (.19×10 ⁻²¹)	
1656.260	+0.910 (.20×10 ⁻²¹)			

二,其一是邻近吸收线的影响,其二是 $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ 的实际位置和其理论值有差别,致使 ν_{CO} 实际上落在相应水汽线的翼部. 为了估计邻近水汽线对测量结果的相对贡献,表 2 给出了所选定的 5 条激光线及其邻近水汽吸收线的位置差别 ($\Delta\nu = \nu_{\text{CO}} - \nu_{\text{H}_2\text{O}}$),括弧中为标准状况下相应水汽线的强度[厘米⁻¹·厘米²·克分子⁻¹].可以发现,位于 1876.610 厘米⁻¹ 处的水汽吸收线是一条比较孤立的强吸收线,在它两侧 1 厘米⁻¹ 范围内只有强度比它小 4—5 个量级的弱吸收线. 计算表明,这些线对位于 1876.630 厘米⁻¹ 处的激光线的吸收贡献不大于 1%. 因此,CO 激光 1876.630 厘米⁻¹ 线的吸收可认为主要是由于 1876.610 厘米⁻¹ 水汽单线中心吸收所致. 这条线吸收系数随压力的变化很接近于单线中心吸收随压力变化的理论计算结果(见图 1). 对于其它四条线而言,它们两侧都有较强的邻近水汽线(见表 2),这些邻近线无疑会对测量结果产生影响,但计算表明这种影响都不超过 20%,也就是说,这种邻近线的影响不可能对相应线的吸收系数随压力的变化起主导作用. 因此可以认为,这些线吸收系数随压力的变化特征实际上反映了激光线和相应水汽线位置的实际差别要比其标称值大. 这样,根据图 1 可以认为,激光线 1876.630 厘米⁻¹ 基本处于相应水汽吸收线的中心,激光线 1746.298 厘米⁻¹ 约位于相应水汽吸收线的半宽度的边缘,而其它三条激光线则位于相应水汽线的半宽度以外.

五、水汽吸收线的半宽度

对于水汽来讲,由于其吸收线的密集和压力加宽效应等原因,使得对其吸收线半宽度的测定工作变得比较复杂,即使是激光线和水汽线完全重合,也需要仔细考虑水汽邻近线的重叠等. 对于单线吸收和按照 Lorentz 线型公式,在某一压力 P 时的吸收系数 k_P 和在标准状况下的相应值 k_{P_0} 之比可由下式表示

$$k_P/k_{P_0} = (P/P_0)(1 + b^2)(P^2/P_0^2 + b^2)^{-1} \quad (3)$$

而 α_0 可由下式给出

$$\alpha_0 = S_0/\pi k_{P_0}(1 + b^2) \quad (4)$$

其中 $b = \Delta\nu/\alpha_0$, S_0 , α_0 是标准状况下水汽吸收线的强度和半宽度. 根据实验得到的 k_P/k_{P_0} 和 k_{P_0} 值,按公式(3)和(4)推算得到的 b 和 α_0 值由表 3 给出,推算中 S_0 取自[12]. 为比较起见,半宽度的相应理论值 $\alpha_0^{[12]}$ 也列在表 3 中. 可以清楚发现,对于 1876.610 厘米⁻¹ 水汽线,其半宽度的测量值 α_0 和理论值 α_0' 有较好的一致性,这显然是由于这条线基本上是无重叠单线共振吸收的缘故. 而其它四条水汽线的半宽度的测量值和

表 3 一些水汽吸收线的半宽度

$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ (厘米 ⁻¹)	b	α_0 (厘米 ⁻¹)	α_0' (厘米 ⁻¹)
1876.610	0.3545	0.077	0.072
1796.910	1.4596	0.036	0.063
1788.400	1.1688	0.040	0.070
1746.280	0.6266	0.028	0.053
1656.290	1.9871	0.018	0.057

理论值却有较大的差异, 这说明在水汽线之间严重相互重叠情况下和在非线中心吸收情况下, 由于对激光线的吸收具有较复杂的变化特征, 因此, 用激光测定水汽重叠吸收线的半宽度具有较大的不确定性。

六、结 论

用可调谐激光器研究大气水汽分子的吸收特性得到了满意的结果。为保证精度, 在确定水汽吸收系数的实验中, 应当合理地选择光程长度和样品浓度。同时由于水汽吸收线的密集和压力加宽等效应的影响, 对测量结果也要进行合理的订正。在用实际大气做样品研究水汽吸收时, 其它气体和气溶胶粒子对吸收系数测量结果的影响不大于 1%。对于单个谱线而言, 其压力加宽效应随激光线和水汽线的相对位置而变, 并与邻近水汽线的条数、位置和强度有关。本实验中, 在基本无重叠单线共振吸收情况下, 对水汽吸收线半宽度的测量得到了很好的结果。本实验结果表明, 合理选择激光波长和精确了解吸收线的位置是利用可调谐激光测量水汽吸收特性及其线参数工作中的关键性问题。

参 考 文 献

- [1] Benedict, W. S. et al., *Canadian Journal of Phys.*, **34**, 830, 1956.
- [2] Kaplan, L. D. and Eggers, D. F. Jr., *J. Chem. Phys.*, **25**, 876, 1956.
- [3] Madden, R., *J. Chem. Phys.*, **35**, 2083, 1961.
- [4] McCubbin, T. K. Jr. and Mooney, T. R., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, Vol. 8, pp. 1255—1264, 1968.
- [5] Kelley, P. L. et al., *Optical and Quantum Electronics*, Vol. 8, pp. 117—144, 1976.
- [6] 孔琴心、张文、王庚辰, 大气科学, 第七卷, 第一期, 1983.
- [7] Goody, R. M., *Atmospheric Radiation*, 1, Theoretical Basis, Clarendon Press, Oxford, 1964.
- [8] McClatchey, R. A. et al., AD-753075, 1972.
- [9] Rice, D. K., AD-749823, 1972.
- [10] Long, R. K. et al., AD-760140, 1973.
- [11] Mantz, A. W. et al., *J. Molecular Spectroscopy*, Vol. 35, No. 2, 1970.
- [12] McClatchey, R. A. et al., AFRL-TR-73-0096, 1973.

A STUDY ON RESONANCE ABSORPTION OF WATER VAPOR BY USING A LINE-TUNABLE CO LASER

Kong Qinxin Wang Gengchen

(Institute of Atmospheric Physics, Academia Sinica)

Abstract

An experimental study is carried out on the resonance absorption properties of water vapor by using a line-tunable CO laser. The experimental equipment and method are briefly described. The resonance absorption coefficients, the half-widths, and the pressure broadening effect for some lines in water vapor ν_2 band have been obtained by experiments.