

常温下 CO_2 红外透过率的初步测定

王松皋 张广顺
云希俊 张 红*

(卫星气象中心)

提 要

本文给出了利用卫星气象中心的红外吸收实验装置在一定压强与光程范围内 CO_2 的红外透过率的初步测定结果,并将测得的数据与国外有关工作和经验公式作了比较。表明我们的实验结果是稳定的,可信的。由于仪器分辨率高,得到的经验系数具有更好的参考价值。

一、概 述

在研究地球的辐射平衡、目标物体的红外探测、导航、通讯与遥感地球资源等问题时,都需要详细的大气传输资料。气象卫星星载仪器的波段选择、数据反演和真实性检验,更离不开对大气辐射传输特性的详细了解和有关数据。此外,它对辐射的基本物理现象的研究也有重要作用。 CO_2 在大气浓度分布中具有均匀分布的特点,有很强的吸

收带,其红外吸收尤为重要。本文给出相当于大气低层的实验结果,测定它们在不同光程、不同气体浓度情况下的 CO_2 红外吸收。

目前,大气传输特性研究工作主要有两种方法:

1. 细致地确定辐射吸收成分的分子机理及它们与精确线型、线强与半宽的变化关系,包括吸收分子与其它分子之间的相互作用。在这些资料及吸收谱线的基础上,原则上可以计算出通过大气不同光程的各种吸收气体的辐射吸收。这是一种称为“分子光谱

*朱舜斌参加了本项工作。

学”的方法，亦即理论计算方法。

2. 直接从实验确定某个波段或波段组的吸收。实际上是得到吸收与诸如吸收气体浓度、吸收程长、压强和温度之间的经验表达式。这些公式可以直接用于预测大气的吸收，并可用于校核理论计算出来的大气透过率。这一途径我们称为“直接”方法。

本文所述采用的是直接方法。从理论上说，如果我们所用仪器的分辨率可以达到无限高，就应该得到给定气体成分在任意频率下精确的透过率。然而，实际仪器的分辨率是有限的，我们得到的是在一定分辨率下，一定波段范围内的平均透过率。这里给出的结果的分辨率是 4cm^{-1} 。

二、实验设备和主要实验结果

我们的主要实验设备在文献[1]中已叙述过。它包括，60SXR型傅里叶红外分光光度计 (FTIR) 及其处理系统，光程为 $0.75\text{—}20.25\text{m}$ 可调，窗口为KBr材料的小型吸收池；气源供给系统和测量系统。

吸收池是White型，具有共轭聚焦光学系统。图1给出其光路图。反射镜装在池内两端，实质上它是同焦点排列的3块球面镜，相隔的距离是它们的公共曲率半径。镜A和C是一块镜子的两半片，可以分别调节。镜B的曲率中心在A和C分镜部分的中点，以使A、C在B中互为共轭象。辐射交

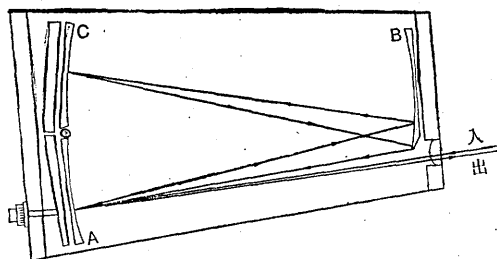


图1 吸收池光路示意图

替地在镜A和C中连续成象后横穿这个系统。横穿次数由镜A和C的曲率中心的位置决定，它们也位于镜B的表面。该吸收池的

光程长度按4次横穿的梯级变化，最少横穿次数为2。图1中表示了6次横穿的情况。

图2—3给出的曲线是从实验结果中抽出的部分曲线。

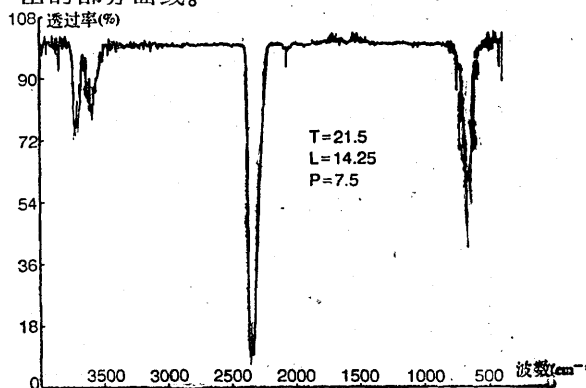


图2 CO_2 红外谱线分布一般形状

T: 温度($^{\circ}\text{C}$), L: 光程(cm), P: CO_2 压强(mmHg), 下同

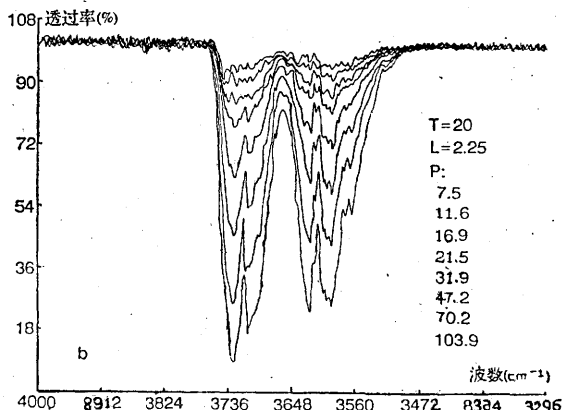
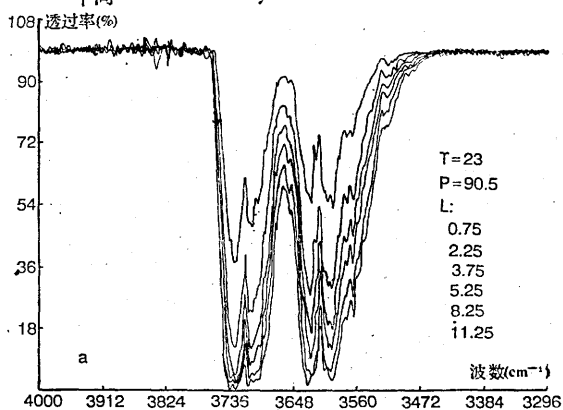


图3 2.7μ 附近透射率随光程 (a) 和压力 (b) 的变化

图中L及P顺序值与曲线自上至下一一对应

出的部分曲线。

图2是CO₂红外谱线分布的一般形式。我们测量波段范围是从500cm⁻¹到4000cm⁻¹。

图3a给出CO₂在2.7μ附近的透过率及其随光程长度的变化情况。由图可知,随光程长度的增加,吸收在不断增加,表现为透过率的减少。在2.7μ, 4.3μ和15μ 3个强吸收带中,4.3μCO₂带吸收最强,其次为15μCO₂带,2.7μCO₂带吸收最弱。它们的变化规律是相似的。

为分析方便,图3b给出透过率随气体压强的变化。显然,随着吸收气体压强增加,吸收也不断增加。

三、分析与讨论

虽然我们要得到的是经验公式,用理论结果也可以给出该关系的形式。定义在频率为ν处的吸收率为A_ν:

$$A_{\nu} = 1 - \frac{I_{\nu}}{I_0} = 1 - e^{-k_{\nu}w} \quad (1)$$

其中,I_ν为ν处样品透过的辐射强度;I₀是入射辐射强度;w为样品浓度;k_ν为ν处的吸收系数。

假定谱线呈Lorentz型,对强吸收线,近似有:

$$\int A_{\nu} d\nu = 2\sqrt{s\alpha w} \quad (2)$$

式中,s代表线强,α为半宽。

线强几乎与压强无关,而半宽与压强P和绝对温度T有关:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{P}{P_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}} = \beta P \quad (3)$$

其中α₀, P₀, T₀表示标准条件下的值,都是常数。

将(3)式代入(2)式有:

$$\int A_{\nu} d\nu = 2\sqrt{s\beta} \sqrt{wP} \quad (4)$$

在常温下,s和β都是常数,因而吸收随w和P而变化。其中P的单位是大气压(atm),w的单位是atm-cm。

假定弱吸收带由非重迭的强线组成,则可有

$$\int A_{\nu} d\nu = \sqrt{wP} \sum_i 2\sqrt{s_i \beta_i}$$

更一般地,我们可以采用下列形式:

$$\int A_{\nu} d\nu = cw^n P^k \quad (5)$$

式中,c,n和k由实验确定。

对于强吸收带,由于有重迭线,(5)式不能很好地反映结果,需要从实验结果总结出经验表达式。从图3a可以看出,压强不变时,增加吸收程长使透过率下降。图4a是波

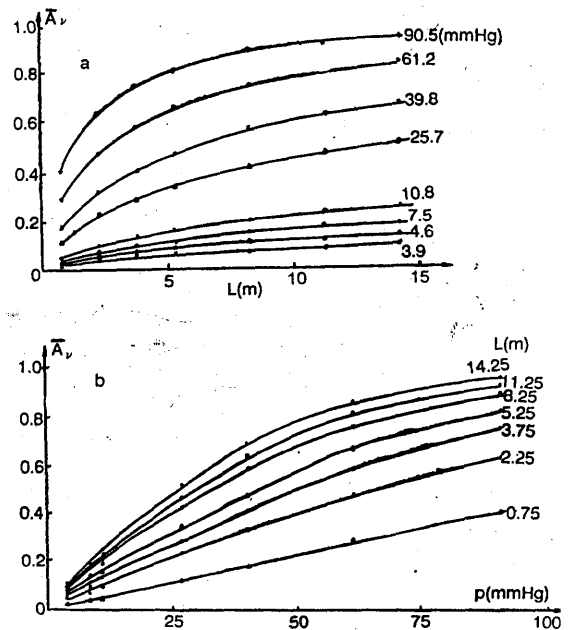


图4 (a):不同压强吸收随程长的变化
(b):不同程长吸收随压强的变化ν=3716cm⁻¹

数为3716cm⁻¹时吸收率在不同压强下随光程长度变化的曲线。它代表了变化的一般趋势。从图可以看出,当光程增加时,吸收亦增加,然而随光程程长的增加,吸收增加的速率变慢。令L表示吸收程长,上述现象可以写成:

$$dI/dL \propto -I_0/L$$

$$dA = -dI/I_0 \propto dL/L$$

积分后有, A∝lgL

当吸收程长不变时,可以得到一系列吸收随压强变化的曲线组(图3b)。图4b是波数为 3716cm^{-1} 时不同程长下,吸收随压强变化的曲线。由图可以看出,压强对吸收有类似的影响。因而,用类似的方法可以得到:

$$A \propto \lg P \quad (7)$$

把(6)式与(7)式组合起来,我们可以假定强吸收带的表达式为:

$$\int A_\nu d\nu = c + d \lg L + k \lg P \quad (8)$$

把后两项略加改变可以有:

$$\int A_\nu d\nu = c + d \lg PL + K' \lg P \quad (9)$$

按一般的做法,吸收浓度 $w = (273/T)PL$,在温度不变时,可以把 $273/T$ 并入常数项,整理后就得到文献中常用的形式^[2,3]:

$$\int A_\nu d\nu = C + D \lg w + K \lg P \quad (10)$$

式中常数 C , D 和 K 由实验确定。

考虑到 L 与 P 的影响是交错的,必要时可以取 $D = D(P)$,即不同压强范围 D 值不同。实际上在处理数据时也可以看出,不同的压强和光程范围下,经验常数值不同,即 C , D 和 K 有一定的 P 和 w 的适用范围。

在强吸收带的情况下,(5)式的不适应性可以用图(图略)表明,至少显示(5)式中的 $n \neq 1/2$ 。用其它的 n 值可能会有比较好的结果,但从我们的实验结果来看,用(10)

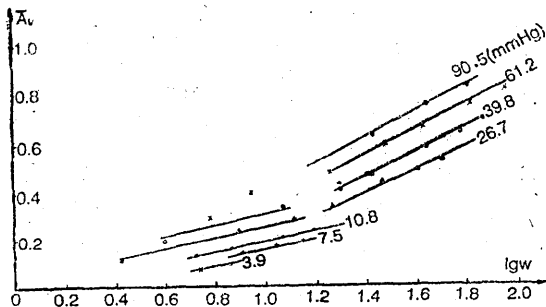


图5 波数为 3716cm^{-1} 时平均吸收率随 $\lg w$ 的变化

式进行数据处理要容易得多。

图5是 2.7μ 附近数据整理结果,可以看出有明显的规律性。图6是波数为 3716cm^{-1} 和 3609cm^{-1} 吸收随压强的变化结果。可以看出,两波数的斜率是一致的,区别的只是截距,这是由于误差所致。因此,在 2.7μ 附近 CO_2 的红外吸收规律可以很好地用(10)

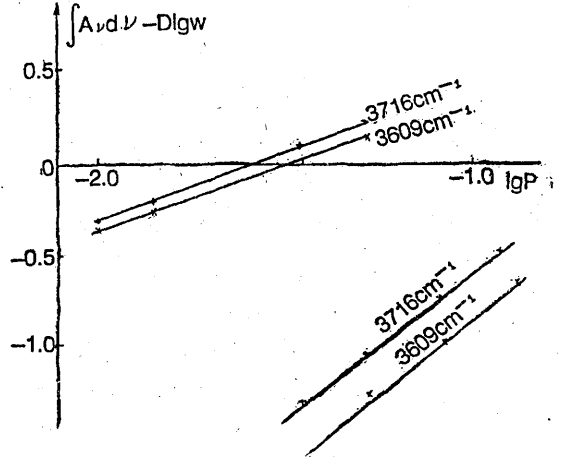


图6 2.7μ 附近压强的影响

式表示出来。对于 4.3μ 及 15μ 处都有类似的结果。

表1列出强吸收带的经验系数及其实验范围;表2是弱吸收带的经验系数,它们的实验压强范围是 $334-748\text{mmHg}$,吸收浓度的范围是 $74-890\text{atm-cm}$ 。

表1

波长	C	D	K	P(mmHg)	w(atm-cm)
2.7μ	1.06	0.96	0.72	6—40	4—20
	0.73	2.08	1.60	27—100	20—100
4.3μ	4.92	2.72	2.26	4—20	3—10
15μ	2.89	2.12	1.63	4—12	3—30
	1.25	2.12	0.74	12—50	3—30

表3是波数为 2075.4cm^{-1} 时的数据处理结果,可以看出在弱吸收带内用 $w^{1/2}$ 是很好。对其它波段的弱吸收也有类似的结果。

表 2

波长(μ)	4.8	5.2	9.4	10.4
c	0.447	0.072	0.104	0.038
k	0.24	0.66	0.56	0.36

表 3

P=0.984		P=0.932		P=0.826	
w / 2	$\bar{A}_v$	w / 2	$\bar{A}_v$	w / 2	$\bar{A}_v$
30.93	65.93	22.11	47.70	28.38	53.45
37.45	75.14	30.13	62.82	34.32	67.91
39.37	78.84	36.43	72.08	36.08	70.53
40.98	80.10	38.30	75.79	37.75	72.70
42.96	82.11	41.79	79.06	39.36	74.73
44.64	83.00	43.43	80.88	40.91	76.54

P=0.658		P=0.579		P=0.439	
w / 2	$\bar{A}_v$	w / 2	$\bar{A}_v$	w / 2	$\bar{A}_v$
25.32	51.27	17.43	33.56	20.70	39.24
30.62	59.44	23.77	44.36	25.03	46.36
32.19	62.17	30.21	54.72	26.31	48.05
33.68	64.58	31.61	56.60	27.54	50.21
35.12	66.55	32.96	58.43	28.71	51.87
36.53	68.89	34.25	60.12	29.84	53.90

P: 气压(atm) A_v : 吸收率(%),
w: 气体浓度(atm-cm)

我们实验结果与Burch早期结果[2, 3]比较可以看出, 对于吸收带的经验公式在形式上是一样的, 但是其系数不同。我们仪器采用的分辨率是 4cm^{-1} , 比他们所用仪器的分辨率高很多, 因此, 我们得到的系数应具有更好的参考价值。另外, 我们的强吸收带数据不能用(5)式并 $n=1/2$ 来处理, 可能也是仪器分辨率高所致,

四、结束语

本文给出了在一定压强与光程范围内 CO_2 的红外透过率的初步测定结果, 经数据处理得到一般的经验公式, 取得经验系数, 指出其实验范围。这些结果将与计算结果作出比较。今后, 我们将进行高分辨率试验以提高精度, 对红外吸收的细致结构进行了解; 也将做低分辨率试验以校核透过率计算方法及探讨影响精度的原因。

参考文献

- (1) 云希俊等, 气象, Vol.15, No.7, 1989.
- (2) J. N. Howard, et. al., JOSA, Vol. 46, No. 4, 1956.
- (3) D. E. Burch et. al., App. Opt, Vol.1, No.5, 1962.

A primary measurement: transmittance of infrared radiation of CO_2 at room temperature

Wang Songgao Zhang Guangshun Yun Xijun Zhaun Hong
(Satellite Meteorological Centre)

Abstract

With an experimental device developed recently, the infrared transmittance of CO_2 is measured. The primary results are obtained in certain ranges of pressures and optical paths. Compared with the similar research and empirical formulae, abroad, our results are reliable. The empirical coefficients are more reasonable because of higher resolution of our instrument.