

大气 Ring 效应差分截面的计算

韩冬^{1, 2, 3}, 陈良富^{1*}, 苏林¹, 陶金花⁴
李莘莘^{1, 3}, 余超^{1, 3}, 王子峰^{1, 3}

- 1 中国科学院遥感应用研究所, 遥感科学国家重点实验室, 北京 100101
- 2 青岛大学教育技术系, 山东 青岛 266000
- 3 中国科学院研究生院, 北京 100049
- 4 中国科学院大气物理研究所 北京 100029

摘要 基于差分吸收光谱算法, 使用卫星数据反演大气 NO_2 和 SO_2 等痕量气体柱浓度的时候, Ring 效应是影响反演结果精度的一个重要因素。Ring 效应是指: 受太阳表面大气消光效应影响, 产生称之为夫琅禾费线的暗线结构, 而由于太阳光在地球大气中传输引起非弹性散射, 导致观测到的夫琅禾费线变短, 这个结果可以近似地认为是对夫琅禾费线的填充。研究表明, 大气中的 N_2 和 O_2 分子的转动拉曼散射是导致 Ring 效应的主要原因。利用星载传感器 OMI/AURA 测量的太阳光谱和 N_2 和 O_2 分子的转动拉曼散射截面卷积, 除以原始太阳光谱, 再经过差分计算, 可以获得 Ring 效应的差分截面, 以用来反演痕量气体的浓度。计算的结果与利用辐射传输方程得到的结果比较, 相关系数 R^2 达到了 0.966 3, 表明二者基本是一致的。

关键词 Ring 效应; 转动拉曼散射; 卷积; 痕量气体; 反演; DOAS

中图分类号: O433.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)08-2137-04

引言

基于使用太阳光源的地球反射光谱, 可以利用差分吸收光谱算法 (differential optical absorption spectroscopy, DOAS)^[1] 从卫星探测的信号中解析痕量气体的浓度。1995 年, (global ozone monitoring experiment, GOME) 载荷搭载在第 2 颗欧洲遥感卫星 ERS-2 发射升空, 使得人类第一次获得了全球尺度对流层 O_3 , NO_2 , SO_2 等痕量气体柱浓度分布数据。随后类似的传感器如 (scanning imaging absorption spectrometer for atmospheric chartography, SCIAMACHY), (ozone monitoring instrument, OMI) 和 GOME2 相继发射升空, 并采用 DOAS 算法利用卫星数据实现了区域和全球尺度的痕量气体浓度分布监测^[2-7]。

使用 DOAS 方法反演大气痕量气体的柱浓度, Ring 效应^[8] 是影响反演结果的一个重要因素。Ring 效应是指受太阳表面大气中钾、钙等成分的消光效应影响, 到达大气顶的太阳光谱中含有多条称之为夫琅禾费线的暗线结构, 而由于太阳光在地球大气中传输会引起非弹性散射, 导致观测到的夫琅

禾费线变短, 这个结果可以近似地认为是对夫琅禾费线的填充。1962 年 Grainger 和 Ring 发表论文阐述了这种效应, 故称之为 Ring 效应。

实际上 1958 年前苏联天文学家 Shefov 首先观测到太阳散射光中的夫琅禾费线相对于直射光中的夫琅禾费线变短的现象。此后, 开展了一系列研究探讨形成这种效应的原因: 气溶胶产生的荧光, 转动拉曼散射 (rotational Raman scattering, RRS), 地表反射, 瑞利-布里渊散射与转动拉曼散射共同作用等, 都被认为是 Ring 效应产生的原因^[9]。最近的研究者比较一致地认为, 大气中的 N_2 和 O_2 分子产生的转动拉曼散射是产生 Ring 效应的根本原因^[9-13]。

无论是地基^[14] 还是星载设备^[15], 使用 DOAS 反演痕量气体的时候, 都会把 Ring 效应当作伪吸收的过程参与运算。Ring 伪吸收截面, 即 Ring 光谱的计算就成为 DOAS 计算中关键的内容。由于 O_3 的浓度远远高于 NO_2 和 SO_2 的浓度, 因此 O_3 的 DOAS 反演不需要考虑 Ring 效应。

计算 Ring 光谱最简单的方法是 1994 年 Fish^[10] 提出的。他假设在紫外-可见光波段, 转动拉曼散射的光是非结构化的, 因此可以直接使用差分入射参考光谱的相反数作为 Ring

收稿日期: 2009-08-18, 修订日期: 2009-11-22

基金项目: 国家 (863 计划) 重大项目 (2006AA06A303) 和中国科学院知识创新工程重大项目 (kzcx1-yw-06-01) 资助

作者简介: 韩冬, 1974 年生, 中国科学院遥感应用研究所在读博士研究生 e-mail: handong74@gmail.com

* 通讯联系人 e-mail: lfchen@irsa.ac.cn

光谱。但这个非结构化假设并不完全成立。

1987 年 Solomn^[11] 假设瑞利散射是极化的, 而转动拉曼散射是非极化的, 通过一个极化过滤器测量光谱的平行和垂直部分, 以获得 Ring 光谱。但是实际上, 转动拉曼散射的光是部分极化的。

1995 年, Fish 等^[10] 使用了包含转动拉曼散射的单次散射辐射传输模型计算了 Ring 光谱, 并与使用 Solomon 方法测量的结果进行了比较。

Sioris 等使用了逐线的辐射传输模型计算了 Ring 光谱^[9], 并指出所有 O₂ 分子的贡献相当于所有 N₂ 分子的一半, 而且由于其他气体的贡献很小, 可以忽略不计。为反演 NO₂ 的柱浓度, Vountas 等^[13] 使用了针对 GOME 传感器开发的包含转动拉曼散射的辐射传输模型 GOMETRAN-RRS 计算了 Ring 光谱, 并与其他模型进行了对比研究。

Chance^[12] 使用的方法是分别计算 N₂ 分子和 O₂ 分子的转动拉曼散射截面, 然后与太阳光谱卷积, 经过差分计算, 得到 Ring 光谱。卷积算法不需要辐射传输方程的复杂计算, 相对快捷简便, 因此使用较为广泛。目前, OMI 传感器卫星使用的就是这种算法^[15]。

我国的研究者在反演痕量气体的过程中, 一般使用 Chance 的程序计算得到 Ring 光谱^[14] 或是直接使用 Chance 提供的 Ring 光谱数据。但是, 最近张英华等^[16] 在地基散射光被动 DOAS 测量中, 提出了完全不同于以上各种方法的方法: 将直射光谱通过高通滤波, 对数, 低通滤波, 得到 Ring 光谱。

基于卷积算法的优点, 本文进一步对其进行优化: ①因为针对的是卫星遥感反演, 所以不再使用经过模拟计算的太阳光谱^[13], 而是直接使用卫星传感器测量得到的太阳光谱; ②简化转动拉曼散射截面的计算, 使用近似的 O₂ 转动拉曼散射截面作为计算的参量; ③忽略大气压力展宽的作用。通过以上逐步的简化计算, 得到了针对卫星遥感反演使用的差分 Ring 光谱截面, 与 Vountas 通过辐射传输模型计算的结果进行比较, 发现简化步骤后, 基本不影响计算精度, 获得了基本一致的结果。

1 差分吸收光谱算法

根据朗伯比尔定律, 一束波长为 λ 的直射太阳光 $I_0(\lambda)$ 经过介质光学厚度 τ , 其出射的辐射强度为 $I(\lambda)$ 。

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\tau] \quad (1)$$

经过光学厚度 τ 的大气介质, 消光作用来自于大气气体的吸收, 大气气溶胶的米散射和大气分子的瑞利散射。其中米散射和瑞利散射都是 λ^{-k} 的低阶函数 ($k \leq 4$), 随波长缓慢变化。而对于某种气体, 在特定的吸收波段, 则呈现高光谱的结构: 即吸收随波长变化剧烈变化。因此, 可以通过多项式 (2~5 阶) 拟合, 将消光作用随波长快速变化的部分和随波长缓慢变化的部分分开。其中需要说明的是, 分子的吸收本身就包含随波长快速变化的部分和随波长缓慢变化的部分, 因此, 对分子的吸收要做差分处理: 处理后的分子吸收截面叫做差分吸收截面。整个过程本质上是对特定气体分子的特

征提取。

经过上面的处理, (1) 式可变为

$$\log[I_0(\lambda)/I(\lambda)] = \sum SCD_i(\lambda) \cdot \sigma_i + P(\lambda) \quad (2)$$

其中 $P(\lambda)$ 是低阶多项式, $SCD_i(\lambda)$ 和 σ_i 分别是第 i 种吸收气体柱密度和差分吸收截面。在高光谱测量条件下, 通过最小二乘拟合, 就可以求出光程上的气体柱密度。

以污染气体 NO₂ 的 DOAS 算法主为例。利用可见光 425 ~ 450 nm 窗口或以其为中心的扩展窗口的高光谱探测量, 获得太阳辐射以及反射到卫星传感器辐射来反演整个光路的 NO₂ 斜柱浓度, 参与拟合的参量包括 NO₂, O₃ 和 H₂O 的差分吸收截面, 以及 Ring 效应的差分伪吸收截面。因为最小二乘拟合的结果 O₃、H₂O 的浓度和 Ring 效应的伪浓度都不需要, 因此 Ring 效应的差分伪吸收截面的数量级并不重要。

2 转动拉曼散射

根据量子力学和分子光谱学, N₂ 和 O₂ 分子的转动拉曼散射截面公式如下

$$Q_{N, J \rightarrow N', J'} = \frac{256\pi^5}{27(\lambda)^4} \nu^2 f_N b(N, N', J, J') \quad (3)$$

Q 为散射截面, N 为自旋角动量量子数, J 为转动角动量量子数, λ 为波长, f_N 为气体初始态占全部态的布居数比例, b 为 Placzek-Teller 系数, ν 为分子极化张量的各向异性常数。

$$\begin{aligned} \nu_{O_2}(\nu) &= 7.149 \times 10^{-26} + \\ &4.59364 \times 10^{-15} / (4.82716 \times 10^9 - \nu^2) \\ \nu_{N_2}(\nu) &= -6.01466 \times 10^{-25} + \\ &2.38557 \times 10^{-14} / (1.86099 \times 10^{10} - \nu^2) \end{aligned} \quad (4)$$

其中, ν 为波数。

布居数比例 f_N 的计算公式如下

$$f_N = (g_N/Z) (2J+1) \exp(-E_{rot}/kT) \quad (5)$$

E_{rot} 是转动能量, g_N 是核自旋统计权重, Z 为所有 f_N 之和。

对 N₂ 分子来说, 转动能量可以近似写为

$$E_{rot} = hc\{B[J(J+1)] - D[J(J+1)]^2\} \quad (6)$$

h 是 Planck 常数, c 为光速, B 为分子转动惯量, D 为离心扭曲常量。

N₂ 和 O₂ 计算所需的相关参数见表 1。

Table 1 Some parameters of N₂ and O₂ for calculation

分子	B/cm^{-1}	D/cm^{-1}	$g_N(N \text{ 为奇数})$	$g_N(N \text{ 为偶数})$
N ₂	1.989 574	5.76×10^{-6}	6	3
O ₂	1.437 7	5×10^{-6}	0	1

对于 N₂ 这样的双原子线性分子, 根据选择定律, 跃迁 $\Delta J = 0, \pm 2$, 则 Placzek-Teller 系数的计算公式如下

$$\begin{aligned} b_{J \rightarrow J+2} &= \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+1)(2J+3)} \\ b_{J \rightarrow J-2} &= \frac{3(J-1)}{2(2J-1)(2J+1)} \\ b_{J \rightarrow J} &= \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \end{aligned} \quad (7)$$

对于 O_2 分子来说, 情况略有不同, 需要根据 HUND (B) 规则考虑核自旋与转动的耦合关系, 跃迁的规则也会发生相应的变化, 计算公式也会有所不同, 结果产生所谓的三峰结构和自旋卫星线 (spin satellite lines)^[9]。但是, 研究表明^[9], 在计算 Ring 效应这个问题上, 三峰之间的距离非常近 ($< 0.02 \text{ cm}^{-1}$), 可以视为一条线; 卫星线强极弱, 可以忽略不记; 即忽略核自旋的影响, 只考虑纯转动拉曼散射。这样依然可以利用公式进行计算。计算后的 N_2 和 O_2 分子的转动拉曼散射截面见图 1。

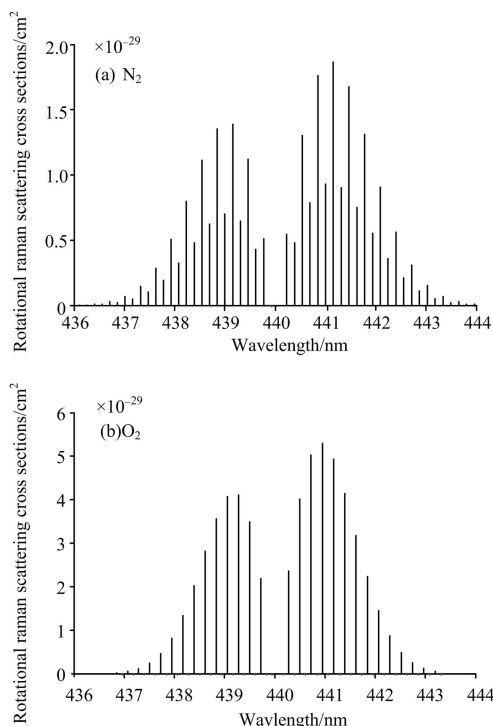


Fig 1 Rotational Raman spectra of N_2 (a) and O_2 (b) at 250 k, 440 nm The triplet and spin satellite lines of O_2 are ignored

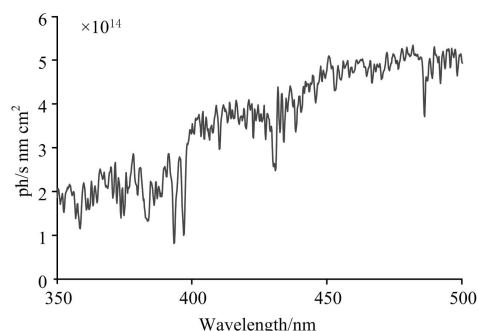


Fig 2 Solar spectrum measured by OMI/AURA on February 6, 2008

3 Ring 光谱的计算

计算完 N_2 和 O_2 分子的转动拉曼散射截面, 在文献[13]中, 提出大气中的压力展宽是可以忽略的。因此, 省略压力展宽的计算之后, 考虑大气中含有 80% 的 N_2 和 20% 的 O_2 , 利用转动拉曼散射截面与地球大气顶端的太阳光谱卷积就可

获得 Ring 光谱。地球大气顶端的太阳光谱, 本文采用的是 2008 年 2 月 6 日的 OMI/AURA 的可见光通道测量的光谱数据, 这样更有利于得到有针对性的痕量气体反演所需的差分 Ring 光谱。太阳光谱如图 2 所示; 卷积后, 除以原始太阳光谱, 再经过 3 次多项式差分后得到差分 Ring 光谱, 如图 3 所示; 卷积差分 Ring 光谱标准化后与 Vountas 利用辐射传输模式计算得到的结果比较, 如图 4 所示; 二者的相关性如图 5 所示, 相关系数 $R^2 = 0.9663$ 。

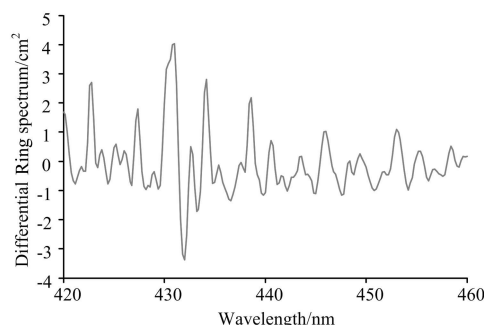


Fig 3 Solar spectrum (Fig 2) convolved with rotational Raman cross sections, with a cubic polynomial subtracted off, to create differential Ring spectrum

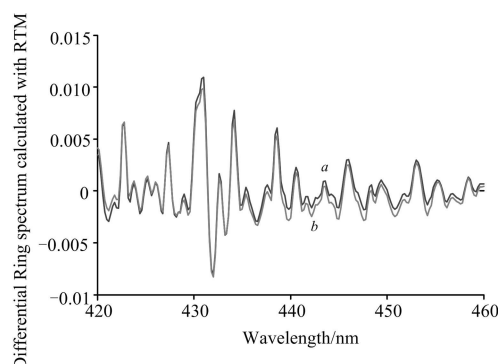


Fig 4 Comparison of differential Ring spectrum calculated with RTM a and derived in this study after normalization b

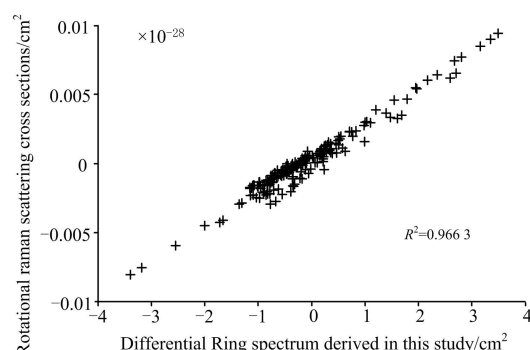


Fig 5 Scatter diagram of differential Ring spectrum calculated with RTM versus derived in this study

4 结 论

本文使用卫星传感器 OMI 直接测量的太阳光谱, 简化

计算的转动拉曼散射截面, 并且忽略大气压力展宽的作用, 经过卷积、差分, 得到了针对卫星遥感反演痕量气体使用的差分 Ring 光谱截面, 并与 Vountas 通过辐射传输模型计算的结果进行了比较, 获得了比较一致的结论。卷积算法简便快捷, 但是比较缺乏物理理论的支持, 而且在卷积的光谱区

间并未考虑波长变化的影响。这都是下一步开展研究工作的方向。

致谢: 感谢德国不来梅大学环境物理研究所的 Marco Vountas 博士提供的辐射传输模式计算的 Ring 光谱。

参 考 文 献

- [1] Platt U, Perner D, Paetz H. *Journal of Geophysical Research*, 1979, 84(10): 6329.
- [2] Burrows J P, Buchwitz M, Eisinger M, et al. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1999, 56: 151.
- [3] Richter A, Wittrock F, Weber M, et al. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 2002, 62(3): 778.
- [4] Martin R V, Chance K, Jacob D J. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107(D20): ACH 9-1.
- [5] Velders G J M, Granier C, Portmann R W, et al. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106(D12): 12643.
- [6] Sierk B, Richter A, Rozanov A, et al. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 120(1-3): 65.
- [7] Veefkind J P, Haan de J F, Brinksma E J, et al. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 2006, 44(5): 1239.
- [8] Grainger J R, Ring J. *Nature*, 1962, 193: 762.
- [9] Sioris C, Evans W F J. *Applied Optics*, 1999, 38: 2706.
- [10] Fish D J, Jones R L. *Geophysical Research Letters*, 1995, 22: 811.
- [11] Solomon S, Schmeltekopf A L, Sanders R W. *Journal of Geophysical Research*, 1987, 92: 8311.
- [12] Chance K, Spurr R J D. *Applied Optics*, 1997, 36: 5224.
- [13] Vountas M, Rozanov V V, Burrows J P. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 1998, 60: 943.
- [14] WANG Ping, CHEN Hong bin, LÜ Da ren(王 萍, 陈洪滨, 吕达仁). *Chinese Journal of Atmospheric Sciences(大气科学)*, 2003, 27(6): 1067.
- [15] Chance K. 2002. OMI Algorithm Theoretical Basis Document (Volume IV): OMI Trace Gas Algorithms. ATBD-OMI-F04, Version 2.0. http://www.knminl/omi/documents/data/OMI_ATBD_Volume_4_V2.pdf.
- [16] ZHANG Ying hua, XIE Pin hua, SI Fu qi, et al(张英华, 谢品华, 司福祺, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2009, 29(2): 413.

Study for Differential Cross Section of Ring Effect

HAN Dong^{1, 2, 3}, CHEN Liang-fu^{1*}, SU Lin¹, TAO Jiu hua⁴, LI Sheng shen^{1, 3}, YU Chao^{1, 3}, WANG Zi feng^{1, 3}

1. State Key Laboratory of Remote Sensing Science, Jointly Sponsored by the Institute of Remote Sensing Applications of Chinese Academy of Sciences and Beijing Normal University, Beijing 100101, China
2. Education Technology Department, Qingdao University, Qingdao 266000, China
3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
4. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

Abstract The Ring effect is a significant limitation to the accuracy of the retrieval of trace gas constituents in atmosphere, while using satellite data with differential optical absorption spectroscopy technique. The Ring effect refers to the filling in of Fraunhofer lines, known as solar absorption lines, caused almost entirely by rotational Raman scattering. The inelastic component of the molecular scattering results in a net increase in radiance in the line because more radiation is shifted to the wavelength of an absorption line than shifted from this wavelength to other wavelengths. The rotational Raman scattering by N₂ and O₂ in the atmosphere is the main factor that leads to Ring effect. Basically, the Ring effect is considered as a pseudo absorption process in retrieval of trace gas constituents in atmosphere. The solar spectrum measured by OMI/AURA is convolved with rotational Raman cross sections of N₂ and O₂, divided by the original solar spectrum, with a cubic polynomial subtracted off, to create differential Ring spectrum. This method has been suggested in order to obtain an effective differential Ring cross section for the DOAS fitting process. The differential Ring spectrum could be used to improve the accuracy of the retrieval of the trace gases concentration. The results in this paper have been in basic agreement with the corresponding results calculated with RTM, and the R^2 Statistic is 0.9663.

Keywords Ring effect; Rotational Raman scattering; Convolve; Trace gases; Retrieval; DOAS

* Corresponding author

(Received Aug. 18, 2009; accepted Nov. 22, 2009)