

## 6 038~6 052 cm<sup>-1</sup>附近 CH<sub>4</sub> 低温吸收光谱研究

高伟<sup>1,2,3</sup>, 王贵师<sup>2,3</sup>, 陈卫东<sup>4</sup>, 张为俊<sup>2,3</sup>, 高晓明<sup>1,2,3\*</sup>

1. 中国科学院大气成分与光学重点实验室, 安徽 合肥 230031
2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所大气光学研究中心, 安徽 合肥 230031
3. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 安徽 合肥 230031
4. 法国滨海大学大气物理与化学实验室, 法国 敦刻尔克 59140

**摘要** 在 CH<sub>4</sub> 吸收光谱测量中, 特别是低温吸收光谱测量中, 分子吸收谱线的准确性测量十分重要, 尤其是将所得的测量参数运用到地球大气以及外星球的遥感探测和模拟。HITRAN 数据库中 CH<sub>4</sub> 给出的参数并不完整, 同时还很不准确。为了对 6 038~6 052 cm<sup>-1</sup> 波段的 CH<sub>4</sub> 低温吸收光谱进行测量, 该文采用窄线宽的二极管激光器作为光源, 结合自主设计的低温装置, 测量了 CH<sub>4</sub> 的低能级能量和转动量子数, 并与 HITRAN 2008 进行了对比, 同时模拟了线强随温度的变化。

**关键词** 可调谐半导体激光吸收光谱; 低温谱线; 谱线强度; 低能级能量

**中图分类号:** O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3180-05

### 引言

随着全球环境变化和工业化的高速发展, 环境污染造成的全球环境问题越来越突出, CH<sub>4</sub> 在全球环境变暖中的影响仅次于 CO<sub>2</sub>, 成为了第二大温室气体<sup>[1]</sup> 存在于地球大气中, 并且在太阳系中, 很多行星大气的主要成分都由甲烷完成。由于 CH<sub>4</sub> 的吸收严重地影响着地球和外星球的大气。因此, 在不同环境条件(例如: 温度, 压力)下, 准确的测量 CH<sub>4</sub> 吸收光谱参数, 对地球、外星球大气的遥感探测和模拟有着重要的应用价值。如, 地球大气层随着地球纬度的变化时, 其最低温度可达到 180 K, 对于其他外星球, 例如土星的卫星铁坦, 其平流层中最低可达到 ~71 K。然而 CH<sub>4</sub> 光谱数据在低温条件情况下还远不能满足实际应用的需求, 目前普遍使用的 HITRAN 2008<sup>[2]</sup> 数据库中 CH<sub>4</sub> 的谱线参数并没有很好的给出, 例如吸收跃迁的低能级能量  $E''$  和转动量子数  $J$ 。为此我们使用可调谐半导体激光直接分子吸收光谱技术<sup>[3]</sup> 对 CH<sub>4</sub> 低温吸收光谱进行了测量。分子吸收光谱技术属于非接触式测量技术, 具有受气体环境影响小, 响应速度快和可靠性高等优点。结合我们自主设计的低温装置, 对 6 038~6 052 cm<sup>-1</sup> 波段 CH<sub>4</sub> 低温吸收光谱进行了连续的温度测量。目前主要有直接样品冷却, 碰撞样品冷却等技术<sup>[4-10]</sup>, 在本

工作中, 我们采用直接样品冷却技术测量了 CH<sub>4</sub> 吸收谱线随温度的变化, 同时给出了低温时线强值, 低能级能量  $E''$  和转动量子数  $J$ , 并把所得的结果与 HITRAN 2008 数据库进行了对比。

### 1 测量及分析原理

频率为  $\nu$  的单色光透过吸收介质时, 一部分光强被介质吸收, 由于气体分子对光谱吸收具有选择性, 在没有饱和吸收的情况下, 其透过的光强满足 Beer-Lambert 法则<sup>[11]</sup>

$$I(\nu) = I_0 \exp[-k(\nu)L] \quad (1)$$

其中  $I_0$  和  $I$  分别为激光输入光强和透射光强,  $k(\nu)$  为吸收系数,  $L$  为吸收样品的光学长度。其积分吸收可表示为

$$A = \int k(\nu)Ld\nu = Px_{\text{abs}}S(T)L \quad (2)$$

其中  $P$  为总的压力,  $x_{\text{abs}}$  为吸收系列的摩尔分数,  $S(T)$  为温度  $T$  时的线强, 从而得到线强  $S(T)$  的计算公式

$$S(T) = \frac{A}{Px_{\text{abs}}L} \quad (3)$$

不同温度下线强  $S(T)$  的依赖关系式可以表示为

$$S(T_2) = S(T_1) \frac{Q(T_1)}{Q(T_2)} \exp\left[-\frac{hcE''}{k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \quad (4)$$

其中,  $h$  是普朗克常数,  $c$  是真空里的光速,  $k$  是玻尔兹曼常

收稿日期: 2011-03-14, 修订日期: 2011-07-12

基金项目: 中国科学院重大科研装备研制项目(YZ200818)资助

作者简介: 高伟, 1986年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: gwei06@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: xmgao@aiofm.ac.cn

数,  $Q(T)$  是分子配分函数,  $E''$  为低能级能量。

通常情况下, 吸收谱线的宽度包括洛伦兹加宽和多普勒加宽。洛伦兹加宽半宽  $\Delta\nu_L$  可以从实测谱线的半宽度减去多普勒加宽得到, 根据经验关系式<sup>[13,14]</sup>

$$\Delta\nu_L = 7.78685\Delta\nu - (46.0635\Delta\nu^2 + 14.5752\Delta\nu_D^2) \quad (5)$$

式中多普勒半宽度  $\Delta\nu_D$  为

$$\Delta\nu_D = 3.58117 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M} \quad (6)$$

式中,  $M$  为吸收气体的分子量,  $T$  为测量时的温度。

## 2 实验装置

实验装置如图 1 所示, 光源采用 1.65  $\mu\text{m}$  二极管激光器 (NTT Electronics Corporation), 由 LDC-3724 温度电流控制器 (ILXLightwave Inc) 控制, 激光束利用 1×2 光纤分束器分成 2 束, 其中 99% 一路光束经光纤准直器后传到样品池, 通过样品池的激光束汇聚到探测器 (New Focus Inc 2011FC-M), 输出电信号经数据采集后处理。1% 的一路光束接入到波长计 (Burleigh WA-1500) 中, 读取波长值, 其精度为  $\pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$ 。低温装置不锈钢样品池, 长 40 cm, 利用液氮对样品进行降温, 同时池内温度由控制低温装置的液氮流量来控制。样品池温度由分布在样品池中间和两端的 3 个热电偶来测得, 其精度为 0.5%, 样品池温度可从室温降低到 100 K, 其温度稳定性  $< \pm 1 \text{ K}$  (1 h)。一般情况下在温度达到预期温度 30 min 后进行实验, 以此使得样品气体的温度稳定。

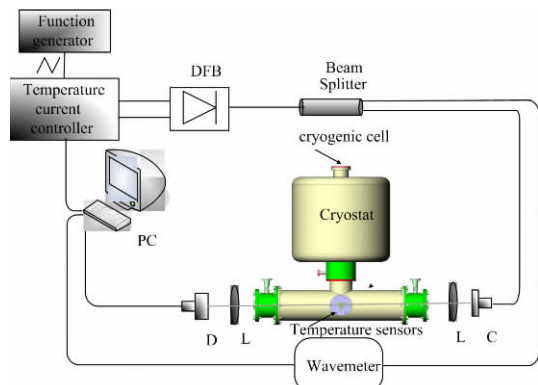


Fig 1 Experimental setup

## 3 实验结果及其分析

在信号拟合处理中, 我们把光谱信号在各温度下的多普勒半宽固定为由式 (6) 得到的数值, 然后采用 Voigt 线型对所得光谱数据进行拟合得到吸收面积和谱线宽度。图 2 中给出了温度为 176 K 时, 10.85 Torr  $\text{CH}_4$  在  $6042.25 \text{ cm}^{-1}$  处得吸收光谱采用 Voigt 线型拟合结果, 图 2 为对应的拟合残差, 其拟合残差值小于 0.5%。

### 3.1 $\text{CH}_4$ 低温光谱

实验中, 在样品池温度空间分布均匀的条件下, 我们分别记录了在温度 198 K, 压力 12.4 Torr 和温度 176 K, 压力

10.85 Torr 这两组  $\text{CH}_4$  在 1.65  $\mu\text{m}$  附近的低温吸收光谱并给出了对比, 如图 3 所示。在室温条件下,  $\text{CH}_4$  吸收光谱不容易分辨, 谱线间混合效应比较严重。在低温条件下, 测得的结果显示,  $\text{CH}_4$  吸收光谱的线宽随着温度的降低而减小, 在较低温度下, 谱线容易分辨, 因此可以获得更为准确的  $\text{CH}_4$  光谱数据。

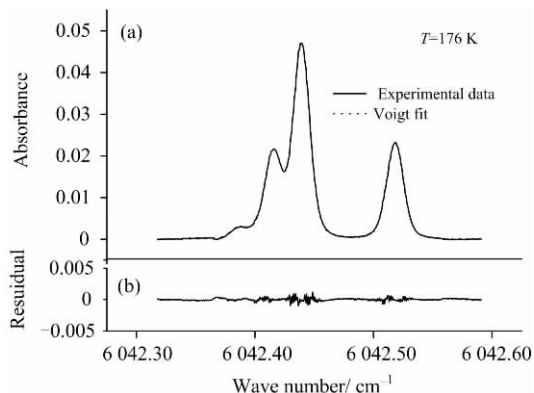


Fig 2 Voigt fitting and residual of  $\text{CH}_4$  spectrum at  $6042.25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T=176 \text{ K}$ ,  $P=10.85 \text{ Torr}$

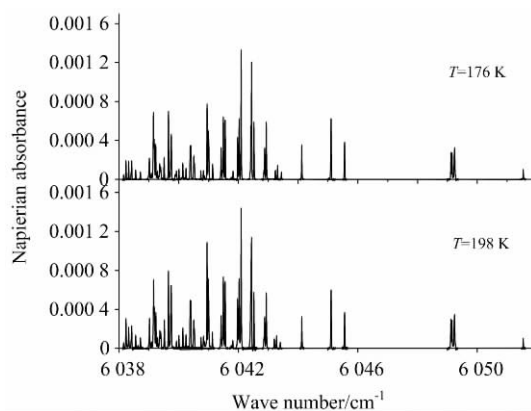


Fig 3 Comparison of the absorption spectra of  $\text{CH}_4$  between 176 and 198 K

### 3.2 低能级能量 $E''$ 和转动量子数 $J$ 的测定

通过  $\text{CH}_4$  分子的低温吸收光谱, 我们测量得到  $\text{CH}_4$  分子谱线的低能级能量  $E''$  和转动量子数  $J$ 。在低温条件下,  $\text{CH}_4$  吸收光谱的线宽随着温度的降低而减小, 采用双低温的光谱获得了  $\text{CH}_4$  光谱的线强值, 然后根据式 (4), 计算其低能级能量  $E''$ 。在得到其低能级能量  $E''$  后, 根据  $E'' = B_0 J(J+1)$  计算出其转动量子数  $J$ 。表 1 中给出了在 176 和 198 K  $\text{CH}_4$  的谱线位置和线强值, 同时给出了计算得出的低能级能量  $E''$  和转动量子数  $J$ , 并与 HITRAN 2008 结果进行了对比。结果表明, 在低温条件下, 光谱的重叠现象降低, 谱线更易分辨, 增加了吸收谱线参数测量的准确性。另外我们还测得 6 条 HITRAN 2008 没有给出的可能的新的谱线。

### 3.3 谱线线强模拟应用

在准确测出室温的线强值和低能级能量  $E''$  后, 可以通过式 (4) 和 Labview 编程对  $\text{CH}_4$  在不同环境下的线强值进行模

**Table 1 Spectroscopic parameters of the methane transitions recorded at 176 and 198 K and their comparison with HITRAN 2008**

$T=176\text{ K}$		$T=198\text{ K}$		This work	HITRAN 2008
Line center / $\text{cm}^{-1}$	Line intensity / $(\text{cm} \cdot \text{mol}^{-1})$	Line intensity / $(\text{cm} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E''$ / $\text{cm}^{-1}$	$J_{\text{low}}$	$E''$
6 038 231 0	7. 47E-24	1. 31E-23	812. 960	11. 99	814. 89
6 038 330 3	7. 03E-24	7. 31E-24	236. 937	6. 25	293. 13
6 038 432 7	5. 71E-24	6. 76E-24	377. 892	8. 02	376. 75
6 038 565 5	3. 09E-24	4. 51E-24	608. 563	10. 31	575. 20
6 038 720 6	2. 62E-24	3. 68E-24	568. 745	9. 95	575. 20
6 039 023 8	8. 32E-24	1. 31E-23	695. 865	11. 06	689. 95
6 039 086 3	2. 52E-24	2. 83E-24	322. 460	7. 38	—
6 039 157 0	2. 99E-23	2. 82E-23	129. 192	4. 50	104. 78
6 039 194 4	9. 81E-24	9. 21E-24	125. 134	4. 42	157. 12
6 039 233 1	1. 38E-23	1. 28E-23	109. 322	4. 10	104. 78
6 039 290 3	3. 64E-24	4. 70E-24	475. 535	9. 06	575. 20
6 039 363 4	5. 51E-24	6. 13E-24	312. 132	7. 25	376. 75
6 039 387 3	4. 75E-24	6. 26E-24	497. 316	9. 27	470. 8
6 039 509 6	7. 64E-24	1. 02E-23	509. 807	9. 40	575. 2
6 039 657 9	2. 55E-23	2. 85E-23	316. 542	7. 30	293. 13
6 039 739 7	1. 25E-23	1. 80E-23	596. 953	10. 21	575. 2
6 039 753 1	1. 31E-23	1. 85E-23	475. 578	10. 00	575. 2
6 040 384 5	1. 18E-23	1. 53E-23	476. 223	9. 07	470. 8
6 040 405 5	1. 25E-23	1. 59E-23	459. 699	8. 90	470. 8
6 040 505 1	8. 98E-24	9. 31E-24	233. 966	6. 21	219. 92
6 040 526 0	6. 51E-24	6. 68E-24	223. 365	6. 06	219. 92
6 040 947 9	2. 89E-23	3. 51E-23	410. 058	8. 38	376. 75
6 040 989 5	1. 65E-23	2. 00E-23	408. 107	8. 36	376. 75
6 041 006 4	1. 05E-23	1. 24E-23	375. 463	8. 00	376. 75
6 041 424 1	1. 19E-23	1. 21E-23	212. 609	5. 90	157. 12
6 041 468 5	2. 10E-24	2. 21E-24	250. 424	6. 44	—
6 041 496 4	2. 16E-23	2. 41E-23	314. 713	7. 28	293. 13
6 041 557 7	1. 96E-23	2. 18E-23	311. 262	7. 24	293. 13
6 041 974 9	1. 44E-23	1. 51E-23	242. 103	6. 33	219. 92
6 042 023 0	2. 34E-23	2. 46E-23	249. 275	6. 43	219. 92
6 042 091 0	4. 94E-23	5. 03E-23	214. 135	5. 92	219. 92
6 042 425 1	1. 91E-23	1. 95E-23	217. 072	5. 97	219. 92
6 042 439 1	3. 85E-23	3. 61E-23	120. 451	4. 33	104. 66
6 042 517 1	1. 99E-23	2. 03E-23	216. 165	5. 95	157. 12
6 042 882 7	1. 15E-23	1. 06E-23	110. 915	4. 13	104. 66
6 044 122 5	1. 25E-23	1. 08E-23	33. 530	2. 08	—
6 043 234 6	3. 32E-24	2. 88E-24	37. 938	2. 24	—
6 043 386 7	5. 11E-24	4. 53E-24	61. 797	2. 97	—
6 043 438 9	2. 61E-24	2. 27E-24	40. 802	2. 34	—
6 045 105 4	3. 53E-23	3. 01E-23	19. 042	1. 47	62. 72
6 045 560 3	1. 94E-23	1. 65E-23	16. 814	1. 36	104. 66
6 049 122 7	1. 23E-23	1. 28E-23	238. 097	6. 27	157. 13
6 049 158 1	1. 09E-23	1. 14E-23	245. 779	6. 38	157. 13
6 049 244 1	1. 34E-23	1. 43E-23	264. 061	6. 63	157. 13

拟。如图 4 中所示, 我们用自己测得低能级能量  $E''$  模拟了谱线在  $6\ 038\ 231\ 0\ \text{cm}^{-1}$  处从  $300\sim 100\ \text{K}$  情况下,  $\text{CH}_4$  线强变化, 同时与 HITRAN 2008 进行比较并给出偏差。其结果吻合的较好。

## 4 结 论

采用窄线宽二极管激光器作为光源, 结合自主设计的低温大气分子吸收测量装置对  $1.65\ \mu\text{m}$  附近的  $\text{CH}_4$  吸收光谱

进行了测量,同时利用  $\text{CH}_4$  双低温光谱数据对其在  $1.65 \mu\text{m}$  附近低能级能量  $E''$  和转动量子数  $J$  进行了测定。并把实验结果与 HITRAN 2008 数据库的结果进行了对比。

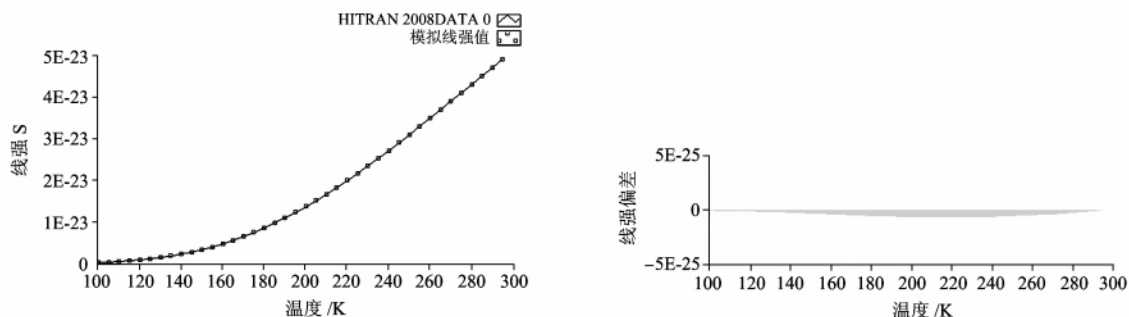


Fig 4 Simulation the methane line intensity at  $6038.2310 \text{ cm}^{-1}$  changing with temperature and comparison with the HITRAN 2008

## References

- [ 1 ] Müller G A. Contribution to the Implementation of the WMO Strategic Plan; 2008-2011 (WMO TD No. 1384). GAW Report, No. 172. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2008.
- [ 2 ] Rothman L S, Gordon I E, et al. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2009, 110: 533.
- [ 3 ] GU Huai-min, Alan Zhang(谷怀民, Alan Zhang). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2003, 32(8): 1013.
- [ 4 ] Boras K, Deboer D, Lin Z, et al. J. Chem. Phys., 1993, 99: 1429.
- [ 5 ] Campargue A, Chenevier M, Stoeckel F. Chem. Phys. Lett., 1991, 183: 153.
- [ 6 ] Campargue M, Permogorov D, Jost R. J. Chem. Phys., 1995, 102: 5910.
- [ 7 ] Hippler M, Quack M. Chem. Phys. Lett., 1999, 314: 273.
- [ 8 ] Hippler M, Quack M. J. Chem. Phys., 2002, 116: 6045.
- [ 9 ] Amrein A, Quack M, Schmitt U. J. Phys. Chem., 1988, 92: 5455.
- [ 10 ] Albert S, Bauerecker S, Boudon V, et al. Chemical Physics, 2009, 356: 131.
- [ 11 ] Kluczynski P, Gustafsson J, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2001, 56: 1277.
- [ 12 ] Rothman L S, Jacquemart D, et al. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2005, 96: 139.
- [ 13 ] Bragg S L, Kelley J D. Appl. Opt., 1987, 26: 506.

## Study of $\text{CH}_4$ Spectroscopy at Low Temperature Near $1.65 \mu\text{m}$

GAO Wei<sup>1,2,3</sup>, WANG Gui-shi<sup>2,3</sup>, CHEN Wei-dong<sup>4</sup>, ZHANG Wei-jun<sup>2,3</sup>, GAO Xiao-ming<sup>1,2,3\*</sup>

1. Key Laboratory of Atmospheric Composition and Optical Radiation, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. Center for Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
3. Environmental Spectroscopy Laboratory of Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
4. Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, 189A, Avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

**Abstract** In the  $\text{CH}_4$  absorption spectroscopy measurement, especially the measurements at low temperature, the accurate values of the absorption spectral parameters are very important. The absorption spectral parameters are especially important when the authors use parameters to sense and model the atmospheres of the earth and the outer planets. Sometimes the  $\text{CH}_4$  parameters listed in the HITRAN 2008 database are uncertain to some extent. In order to measure the low temperature absorption spectroscopy of methane, the authors used a cryogenic cell newly developed by ourselves in combination with a distributed feedback (DFB) diode laser as the light source and measured the low stated energy and the rotational angular momentum. And while the authors compared our data with HITRAN 2008, the authors modeled the line intensity changing with the temperature. The authors' measured parameters will be helpful for sensing and modelling the atmospheres of the earth and the outer planets.

**Keywords** Tunable diode laser absorption spectroscopy; Low temperature spectrum; Line intensity; Low stated energy

\* Corresponding author

(Received Mar. 14, 2011; accepted Jul. 12, 2011)

## 《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行人,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,2012 年仍为月刊,每期 288 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

### 栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。
5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

### 稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 300 字为宜,英文摘要以 2000 字符(相当于 300 个英文单词)为宜;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。
3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊在 2007 年 7 月 1 日以后,不再接收以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,只收网上在线投稿。严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。
4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字(电子文档中除实物图外,曲线图尽可能用 Excel,Visio 或 Origin 等软件制作,另请备一份合格的图附在文章的后边)。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以 15~20 条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。
8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

### 稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊 1 册,本人文章 1 份当期封面及 6 份抽页。
4. 遵照“中华人民共和国著作权法”,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给光谱学与光谱分析期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。

5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号,《光谱学与光谱分析》期刊社(收)

电话:010-62182998 或 62181070

传真:010-62181070

e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com;

修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com

网址: http://www.gpxygpfx.com