啉中间体而生成; 该化合物具有较好的光限幅效应, 属反饱和吸收机制, 对长波长的限幅效果要优于 C_{60}.

致谢 感谢军事医学科学院毒理研究所曲红博士后所做的量化计算. 本工作为北京理工大学博士点基金资助项目.

参 考 文 献

1 Kost A, Tutt L. Optical limiting performance of C_{60} and C_{70} solution. Nature, 1992, 356(2): 255
2 宋瑛林, 杨 淼, 王瑞波. C_{60}对 ps 脉冲的光限幅效应. 中国激光, 1994, A21(8): 653
3 Signorini R, Zerbetto M, Meneghetti M, et al. Optical limiting of soluble fullerene derivatives for incorporation in sol-gel materials. J Chem Soc, Chem Commun, 1996 (17): 1981
4 Smilowitz L, McBranch D, Klimov M V. Enchanced optical limiting in derivatized fullerenes. Opt Lett, 1996, 21(13): 922
5 Diederich F, Isaacs L, Philip D. Syntheses, structure, and properties of methanofullerence. Chemical Society Reviews, 1994 (2): 243
6 Issacs L, Wehrsig A, Diederich F. Improved purification of C_{60} and formation of σ- and π-homoaromatic methano-bridged fullerenes by reaction with alkyl diazoacetates. Helv Chim Acta, 1993, 76(10): 1231
7 Ebbesen T W, Tanigaki K K. Excited-state properties of C_{60}. Chem Phsy Lett, 1991, 181(6): 501

(1998-07-10 收稿, 1999-03-08 收修改稿)

地表非同温象元发射率的定义问题

李小文 王锦地
(北京师范大学遥感与地理信息系统研究中心, 北京 100875)

摘要 物体表面(热)发射率的经典定义要求该表面有均一的温度, 以与同一表面温度黑体的热辐射相比较. 在热红外陆地表面温度遥感向 1 K 精度前进的时候, 能否定义和如何定义地表非同温象元的发射率是研究分离其真实温度与发射率反演方法的前提. 这一定义应同时考虑混合象元不同组分材料发射率、多次散射、以及组分之间的温差. 前者可以表达为不同材料发射率的面积加权平均, 而后两者则可分别表达为由多次散射或温差引起的两项"视在发射率增量".

关键词 **非同温象元 有效发射率 热辐射方向性**

三十多年来, 人们一直在探索利用热红外遥感来快速精确地获取区域和全球尺度上的陆地表面温度. 然而热红外遥感与可见光近红外遥感相比, 不仅要考虑地表对环境辐照的反射, 而且更要考虑地表本身的热辐射. 而热辐射本身就是地表温度和发射率这两个变量的函数. 与海洋表面温度遥感相比, 陆地表面则具有材料、结构和温度上更大的空间多变性, 因而海温遥感中一些简单假定和有效算法难以应用于陆温遥感.

除了这些客观上的困难之外, 由于陆面温度遥感重要和诱人的应用前景, 人们往往倾向于直接投入面向应用的研究而忽略一些更基本的问题. 例如, 从热红外遥感信息中同时反演陆面温度和发射率这一难题已经困扰各国科学家十多年了. 但是, 究竟什么是陆地表面在遥感

象元尺度上的发射率, 这个更基本的问题仍需认真讨论.

在热红外遥感对地温精度的要求不高时, 这种定义上的含混也许是合理的, 人们长期使用“复合比辐射率”或“等效发射率”的概念并把它作为一种毋须定义, 约定俗成的东西. 然而, 当应用要求热红外地温遥感精度向 1 K 前进的时候, 从 95 年开始人们不得不认真考虑非同温象元等效发射率的定义问题[1~3]. 同时, 人们也不得不开始认真考虑地表热辐射的方向性. 例如 Kimes 等人[4] 观测到当冠层顶层和底层温差为 4.1 K 时, 天顶与水平方向的有效辐射温度差别可达 2 K; Dozier 等人[5] 给出了雪表面的方向发射率可以导致 3 K 的亮温变化, 特别是大尺度上的地表结构特征可以引起地表温度测量在不同观察方向上的很大差别; Balick 等人[6] 报告了阔叶林落叶后, 在林上方观测到的有效辐射温度的方向差别可达 7 K. 而为了弄清地表热辐射的方向性机理, 一个最基本的问题就是非同温地表有效或等效发射率的定义.

本文简略回顾物体表面发射率的经典定义及地表热红外遥感中遇到的定义上的困难, 并提出自己的建议, 以期引起进一步讨论和深入研究.

1 Planck 定律和 Kirchhoff 公式

公元 1900 年, Planck 以他的“自然光谱中能量分布律”开创了自然科学的新纪元. 著名的黑体辐射公式描述了黑体表面辐射能量与波长和表面温度的关系. 本文不具体讨论波长关系, 故将其简化为:

$$M_\lambda(t) = \frac{C_\lambda}{e^{D_\lambda t} - 1} \quad (\mathrm{W/m^2 \cdot \mu}), \tag{1}$$

其中 C_λ 和 D_λ 仅为波长的函数, M_λ 是波谱的能量密度, 为黑体表面温度的函数. 黑体表面吸收率、辐射率均为 1, 无反射, 其辐射各向同性.

在这之前 40 年, Kirchhoff 已经认识到黑体辐射的能量波谱是一个普适函数. 40 年间无数杰出科学家试图找出这一温度与辐射波谱的关系, 然而均以失败告终. Planck 的成功在于他在辐射波谱与温度之间引入了一个正确的中介物, 熵. 通过熵与能量的关系及熵与温度之间的关系, 终于求得了辐射波谱与温度的关系. 而正是由于对熵函数、共振子能量及黑体辐射的研究, 导致了量子概念的诞生[7].

有了黑体辐射这样一个普适函数, 自然物体表面在给定温度下的辐射即可用同一温度下的 $M_\lambda(t)$ 来描述:

$$B_\lambda(t) = \varepsilon_\lambda(t) \cdot M_\lambda(t). \tag{2}$$

这样定义的发射率则由材料性质决定, 通常在较大的温度变化范围内为常数, 极便于测量和对材料性质的理解, 因此常不标注为温度的函数.

但自然物体表面的热辐射常常是非各向同性的. 由此其发射率常常是方向的函数, 记为 $\varepsilon_\lambda(v)$, 单位为 $\mathrm{s \cdot r^{-1}}$, 此处给定方向由 v 表示.

注意在 Planck 公式(1) 和(2) 中, 表面温度 t 是独立于方向和波长的自变量, 单位为开氏温标度.

Planck 的发现成为汇集量子力学, 统计力学和电磁理论的基石, 开创了物理学的新纪元. 而发射率的概念为材料性质的测量带来了极大的便利, 因而(2) 式的使用在热红外领域极为普遍.

当自然物体表面为多种材料的复合时, 只要表面温度均一, (2) 式的应用不存在任何困难. 方向性 Kirchhoff 公式将方向发射率与该表面的二向性反射分布函数 $\rho_\lambda(i, v)$ 联系起来[5]:

$$\varepsilon_\lambda(v) = 1 - \int_{2\pi} \rho_\lambda(i, v)\, \mathrm{d}\Omega_i. \tag{3}$$

(3) 式两边均未表达为温度的函数, 除通常材料的反射率、辐射率均相对独立于温度之外, Kirchhoff 公式的证明本身基于表面同温的假定, 因此与(1) 和(2) 式一样, 不适用于直接计算非同温表面的热出射辐射. 注意 Planck 定律是统计力学的成果之一, 表面温度均一的要求可以放宽到表面温差小且随机分布的情况. 本文则主要研究当表面包含两个以上显著不同温度且呈规律分布时, 如山地的阳坡、阴坡, 植被的叶冠层及其下的土壤等情况下等效发射率的定义问题.

2 热红外遥感中的平面混合象元

在热红外对地遥感中, 象元的尺寸通常为几十米到几千米. 除了大面积的水面、沙漠、冰雪、茂盛的草原以外, 混合象元是难以回避的问题. 最简单的情况是平面混合象元, 例如说象元内一部分是砾石, 一部分是茂密的草坪. 它们在视场中的面积比例不随观测方向而变化.

我们假定最简单的情况, 砾石的面积比为 a_1, 发射率为 ε_1(灰体, 即其发射率不随波长变化), 砾石区可以近似为同温, 平均温度为 t_1; 草坪面积比为 $a_2 = 1 - a_1$, 发射率 ε_2(灰体), 平均温度 t_2. 由于两者分布在同一水平面上, 假定其总辐射近似为各自辐射的面积加权. 则

$$B_\lambda = a_1 \varepsilon_1 M_\lambda(t_1) + a_2 \varepsilon_2 M_\lambda(t_2).$$

进一步假定遥感器已经精确测量了这个 B_λ, 十年来大量工作集中于从这个 B_λ 中分别估计一个“平均真实温度”和一个“复合比辐射率”(或等效发射率). 但很少研究致力于准确定义合理的“平均真实温度”和等效发射率. Norman 等人[8] 从不同的应用需求出发, 定义了 5 种不同的平均真实温度和相应的等效发射率. Balick 等人[9] 则在 t_1 和 t_2 的差别不甚大时, 定义平均真实温度为: $t_0 = a_1 t_1 + a_2 t_2$. 此定义看似合理(在很多应用中也的确合理). 但会给温度与发射率分离带来极大的困扰. 例如当两者的比辐射率相差很大时, 例如 $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_2 = 1$, $a_1 = a_2$. 此时 B_λ 的波谱应严格与 $M_\lambda(t_2)$ 的波谱形状相同. 幅度减半. 但用 $M_\lambda(t_0)$ 算出的波谱将有一个峰值位移, 在一定条件上, 某些波段的“等效比辐射率”将可能大于 1, 黑白体混合的结果不是灰体, 而且真实峰值将不满足维恩位移定律.

1995 年以后, 对等效辐射率的定义问题得到了更认真的探讨. 万正明和 Dozier[1] 定义的第二种等效比辐射率为: $\varepsilon_0 = a_1 \varepsilon_1 + a_2 \varepsilon_2$. 如他们所指出, 这将导致平均地表温度随波长而变化. 虽然在通常情况下这一变化很小, 但作为一种理论上的定义仍然是难以接受的.

另一种直观似乎可行的定义(万-Dozier 第一种定义或 Norman-Becker[2] 的 ε 发射率定义), 将 a_1, a_2 两部分面积比, 分别代之以与 t_1, t_2 同温的黑体, 计算其辐射并与真实地表的辐射相比, 即:

$$\varepsilon_0 = \frac{a_1 \varepsilon_1 M_\lambda(t_1) + a_2 \varepsilon_2 M_\lambda(t_2)}{a_1 M_\lambda(t_1) + a_2 M_\lambda(t_2)}.$$

这个定义的问题, 首先是很难制造与地物结构、温度相同的黑体; 其次是当复合表面含有双峰温度分布时, 没有任何平均温度能使这样的同构黑体发射满足 Planck 定律. 换言之, 这样的“同构黑体”辐射本身就不是一个已知、普适的函数. 因而 ε 发射率这一定义, 无论在实践中

或理论上均有很大的问题.

Norman-Becker 的 r-发射率即通过(3)式用表面的二向性反射直接计算. 换言之, 忽略象元内表面温差及其分布, 将其视作同温象元, 从而回避了(2)式定义中对给定温度的明确要求. 这样定义的优点是具有发射率经典定义的很多长处, 比如由材料和组分确定, 与温差分布无关等; 其缺点则在于完全不能用于解释非同温象元由于温差产生的辐射波谱和方向性, 除非把 Planck 函数中的真实温度 T 解释为一个随方向和波长变化的变量. 而这样一来, 就同 e-发射率一样, 牺牲了 Planck 函数的普适性, 也无法制造这样的黑体.

3 平面混合象元温差导致的发射率视在增量

假定从应用的角度定义了一个平均地温 t_0 介于 t_1 和 t_2 之间. 不失一般性, 假定 $t_1 < t_2$. 令 $\Delta t_1 = t_0 - t_1$; $\Delta t_2 = t_2 - t_0$. 为满足:

$$\varepsilon_0 M_\lambda(t_0) = a_1\varepsilon_1 M_\lambda(t_0 - \Delta t_1) + a_2\varepsilon_2 M_\lambda(t_0 + \Delta t_2),$$

Planck 函数 $M_\lambda(t)$ 对 t 求导有:

$$\frac{dM_\lambda(t)}{dt} = \frac{C_\lambda}{(e^{D_\lambda/t} - 1)^2} \cdot e^{D_\lambda/t} \cdot D_\lambda \cdot \frac{1}{t^2}$$
$$= M_\lambda(t) \cdot e^{D_\lambda/t} \cdot D_\lambda/[t^2 \cdot (e^{D_\lambda/t} - 1)] = M_\lambda(t) \cdot K_\lambda(t)$$

假定 Δt_1, Δt_2 远小于 300 K, 则有:

$$\begin{aligned}\varepsilon_0 M_\lambda(t_0) &= M_\lambda(t_0)[a_1\varepsilon_1(1 - K_\lambda(t_0)\Delta t_1) + a_2\varepsilon_2(1 + K_\lambda(t_0)\Delta t_2)] \\ &= M_\lambda(t_0)[a_1\varepsilon_1 + a_2\varepsilon_2 + (a_2\varepsilon_2\Delta t_2 - a_1\varepsilon_1\Delta t_1) \cdot K_\lambda(t_0)].\end{aligned} \tag{4}$$

也就是说, 对从应用出发定义的任意平均地温 t_0, 相应在一阶微分近似意义上满足(2)式的"等效发射率":

$$\varepsilon_0 = a_1\varepsilon_1 + a_2\varepsilon_2 + (a_2\varepsilon_2\Delta t_2 - a_1\varepsilon_1\Delta t_1) \cdot K_\lambda(t_0). \tag{5}$$

注意(5)式的前两项即万-Dozier 定义的第二种等效发射率或 Norman-Becker 的 r-发射率; 而第三项为温差造成的视在发射率增量.

4 三维结构象元多次散射导致的发射率视在增量

温差怎么会导致发射率的视在增量, 对很多人说来难以理解. 的确, 发射率是材料固有的物理性质, 不应该受旁边另一组分温度的影响. 但是当我们谈及象元尺度上的发射率时, 这个发射率已不再是材料发射率而包括了象元尺度上的结构与辐射关系.

想像一个 V 形谷地象元, 地面处(材料)反照率为 a, 发射率为 ε, 但是象元作为一个整体, 在谷口的反照率必定小于 a, 发射率必定大于 ε. 换言之, 由于热红外辐射在谷内的多次散射, 谷口的辐射率将包含一个由多次散射导致的发射率增量项, 迭加在谷地象元的材料发射率上, 即此时:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{BRDF} = \varepsilon + \Delta\varepsilon_{multi}. \tag{6}$$

当混合象元组分材料不均一时, 相应地

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{BRDF} = \bar{\varepsilon} + \Delta\varepsilon_{multi}, \tag{7}$$

这里 $\bar{\varepsilon}$ 是不考虑多次散射时的象元内各组分材料的平均材料发射率.

综合三维结构与非同温组分温差的贡献, 不失一般性, 我们将非同温地表象元的等效发射率定义为:

$$\varepsilon_0 = \frac{B_\lambda(T \mid T_0)}{M_\lambda(T_0)}, \tag{8}$$

这里 T_0 是根据应用要求定义的平均地温或参考温度. 这样定义的等效发射率与材料发射率的关系为:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{BRDF} + \Delta\varepsilon(T \mid T_0) = \varepsilon + \Delta\varepsilon_{multi} + \Delta\varepsilon(T \mid T_0), \tag{9}$$

其中 ε_{BRDF} 为地表材料与结构决定的、在假定为同温(T_0)条件下的发射率(即 r-发射率); $\Delta\varepsilon(T \mid T_0)$ 为其在给定材料、结构与温度分布(T)情况下的由对 T_0 的温差造成的视在发射率增量.

这一增量项的引入明确表达了地表非同温象元的辐射之所以异于同温象元, 卑之无甚高论, 但没有这一增量项, 热红外对地遥感就存在着概念上的混乱. 例如目前美国宇航局新一代地温产品采用万-Dozier 第二定义, 实际上将温差造成的波谱影响转入 Planck 函数中的温度表达式中, 使地温成为波长的函数. 又如实际野外测量中常常得到大于 1 的比辐射率而无法给以合理解释.

5 讨论

Planck 定律是现代物理学的基石之一, 但由于其非线性, 在热红外对地遥感中其应用于大面积陆地象元有一些固有的困难. 是否需要及如何定义非同温表面的等效发射率长期以来存在不同意见. 最近由热红外对地遥感的权威人士建议的几种定义并未解决这一问题, 均靠牺牲 Planck 函数的普适性来保持材料发射率独立于温差分布.

本文提出的新定义坚持了 planck 函数的普适性, 同时也保持了材料发射率的独立性, 用温差引起的视在发射率增量来处理由于表面非同温而引起热辐射的波谱和方向性变异. 新定义不要求异于传统测量方法的新方法, 而只给予测量结果以新解释.

致谢 作者得益于与万正明博士、张仁华、Strahler 和 Friedl 教授的讨论, 以及张仁华、Norman 和 Becker 教授的电子邮件讨论. 本工作为国家自然科学基金(批准号: 49671059)和美国宇航局部分资助项目.

参 考 文 献

1 Wan Z, Dozier J. A generalized split-window algorithm for retrieving landsurface temperature from space. IEEE Trans on Geosci and Remote Sens, 1996, 34(4): 892~ 905

2 Norman J, Becker F. Terminology in thermal infrared remote sensing of natural surface. Agriculture and Forest Meteorology, 1995, 77: 153~ 176

3 Becker F, Li Z L. Surface temperature and emissivity at various scale: definition, measurement, and related problems. Remote Sensing Review, 1995, 12: 225~ 253

4 Kimes D S, Smith J A, Link L E. Thermal IR exitance model of a plant canopy. Applied Optics, 1981, 20(4): 623~ 632

5 Dozier J, Warren S G. Effect of viewing angle on the infrared brightness temperature of snow. Water Resources Res, 1982, 18(5): 1424~ 1434

6 Balick L, Hutchinson B. Directional thermal infrared exitance distributions from a leafless deciduous forest. IEEE Trans On Geoscience and Remote Sensing, 1986, GE24(5): 693~ 698

7 朱荣华. 物理学基本概念的历史发展. 北京: 冶金工业出版社, 1987

8 Norman J M, Chen J, Goel N. Thermal emissivity and infrared temperature dependency of plant canopy architecture and view angle.

Proc Int Symp Geosci and Remote Sens, 1990. 1747~ 1750

9 Balick L, Scoggins R, Link L. Inclusion of a simple vegetation layer in terrain temperature models for TIR signature prediciton. IEEE Trans on Geosci and Remote Sens, 1981, GE 19: 143~ 152

(1998-07-06 收稿, 1999-04-27 收修改稿)

透明氮化铝陶瓷的制备

周艳平 王岱峰 奚益明 庄汉锐 温树林 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要 以碳热还原法制备的氮化铝粉体为原料, CaC_2 为烧结助剂, 采用常规的热压烧结和无压烧结工艺在高温和低温下制备了透明的氮化铝陶瓷. 实验结果表明, 碳热还原法制得的 AlN 粉纯度较高, 粒度较小, 粒径分布较窄, 适宜制备透明 AlN 陶瓷. 在 AlN 陶瓷的致密化过程中, 由于 CaC_2 的挥发从而使晶界得到净化, 高度致密化导致 AlN 陶瓷透明. 所制备的 AlN 陶瓷从紫外、可见光到近红外波段均透明, 对其显微结构的初步观察表明晶粒完整规则, 紧密排列, 这种晶粒的完整致密是透明的原因.

关键词 **透明陶瓷 氮化铝 制备**

氮化铝(AlN)陶瓷是近年来受到广泛关注的新一代先进陶瓷, 有着广泛的应用前景. 但是只有高纯、完全致密的 AlN 陶瓷被认为具有优异的综合性能, 诸如高热导性, 低电导率、介电常数和介电损耗, 以及较好的透明性. 然而 AlN 是共价键化合物, 并且在合成 AlN 粉过程中残留有杂质碳或者其他金属杂质, 而且 AlN 很容易水解引入氧杂质, 所以纯氮化铝很难烧结达到完全致密, 而其透明烧结体就更难制得了. 国外成功烧结得到 AlN 透明陶瓷的报道极少[1~2], 而国内尚未见报道. 最近, 我们采用热压和无压烧结在高温和低温下制得了 AlN 的透明烧结体. 本文描述了使用的 AlN 粉及其热压透明烧结体的特性.

1 实验方法

所用氮化铝粉末由碳热还原法制备. 将高纯 Al_2O_3 粉和碳黑充分混合, 在流动氮气保护下于 1 600 ℃保温 5 h, 使之完全反应生成 AlN, 然后把残留的碳黑在干燥空气中于 600 ℃通过氧化仔细除去, 得到高纯白色的 AlN 粉.

采用 CaC_2 作为烧结助剂, 在流动氮气保护下, 将 1% 或 2% (质量分数, 下同) 的 CaC_2 先于无水乙醇在玛瑙研钵中充分研磨, 然后加入到 AlN 粉中, 装入球磨桶中以无水乙醇为介质, 用 AlN 球球磨 8~ 24 h, 使之混合均匀. 浆料烘干后过筛, 在 20 MPa 单轴压力下压制成 ï20 mm 的圆片, 放入涂有 BN 的石墨模具中, 在 1 600~ 1 800 ℃的温度和 10~ 25 MPa 的压力下, 在一个大气压的流动 N_2 保护下进行热压烧结, 保温时间为 6~ 12 h.

用理学 RAX-10 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 阿基米德法测定产物的密度, KYKY-2000 型扫描电子显微镜进行形貌观察, 在美国 CARY 2390 UV-VIS-NIR 光谱仪上进行透过谱和反射谱测试. 粉体的含氮量和含氧量采用化学分析法, 其他杂质含量采用等离子光谱分析法, 粒度分布采用光透沉降法.