

# 一种气体吸收的逐线计算模型及其实验验证

梅 飞 江 勇 陈世国 方浩百

(空军工程大学等离子体动力学实验室, 陕西 西安 710038)

**摘要** 建立一种高分辨率的气体吸收光谱的逐线计算模型, 分子谱线参数数据库采用了最新的低温库 HITRAN2008 和高温库 HITEMP2010, 能根据温度条件自动选择合适的谱带参数库, 并可同时满足高温和常温气体辐射计算。计算波数采用等间隔取样, 取样间隔大小以能分辨出典型分子谱线为条件确定。线翼截断采取等波数截断, 总内配分函数由 Gamache 拟合三次多项式计算。谱线线型根据气体温度和压力来选择, 最后, 利用该模型计算了压力为 1atm, 不同温度、浓度和路径长度下  $\text{CO}_2$  在  $4.3 \mu\text{m}$  和  $2.7 \mu\text{m}$  的透射率。考虑 FTIR 仪器增宽, 将逐线计算结果降为窄带透射率, 与中分辨率的试验结果对比均吻合, 并能在较宽的温度范围内保证精度。

**关键词** 气体光谱; 逐线模型; HITRAN08; HITEMP2010

中图分类号 O433.5 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201232.0330002

## Experimental Verification for Line by Line Prediction Model of Gas Absorption

Mei Fei Jiang Yong Chen Shiguo Fang Haobai

(Plasma Dynamic Science and Technology Laboratory, Air Force Engineering University,  
Xi'an, Shaanxi 710038, China)

**Abstract** A high resolution line-by-line model to calculate the molecular gas spectra is developed. With the model, the absorption coefficients can be calculated using molecular data from the up-to-date spectroscopic databanks (HITRAN2008/HITEMP2010). The model can choose the proper databank according to the temperature condition. Thus, it can calculate the absorption coefficient on high temperature and room temperature. The sampling interval is set constant. The choice of interval depends on the factor that the resolution must be high enough to resolve the typical gas line fully. The model uses equal line wing cutoff to take account of contribution of the most important spectra lines. The total internal partition function for the spectra lines is calculated using the tertiary polynomial expression which is fitted by Gamache. The spectra line profile is determined according to the gas temperature and pressure. Finally, the model is employed to calculate the spectral transmissivity of  $\text{CO}_2$  at various temperatures, concentrations, and path lengths for the  $4.3 \mu\text{m}$  and  $2.7 \mu\text{m}$  bands. Then the line-by-line calculated data is used to calculate narrow band transmissivity at the measured resolution, accounting for instrument broadening by the FTIR. A comparison between the narrow band and measured transmissivity showed a good agreement among a wide temperature area.

**Key words** gas spectra; line by line (LBL) model; HITRAN08; HITEMP2010

**OCIS codes** 300.1030; 010.1030; 010.5620; 300.6340; 350.5610

## 1 引 言

许多研究领域对气体高分辨率辐射(吸收和发

射)特性计算存在显著的需求,如激光辐射传输<sup>[1]</sup>、热喷流红外特征建模<sup>[2]</sup>和远程探测和遥感<sup>[3]</sup>等。气

收稿日期: 2011-09-13; 收到修改稿日期: 2011-10-25

基金项目: 总装预研项目(51310020301)和航空科学基金(20092244001)资助课题。

作者简介: 梅 飞(1984—),男,博士研究生,主要从事气体辐射传输、目标红外辐射特性及抑制等方面的研究。

E-mail: meifeiff@163.com

导师简介: 江 勇(1956—),男,博士,教授,主要从事发动机试验和红外隐身技术等方面的研究。

E-mail: khl725@sina.com

体辐射特性计算方法按照波数间隔的大小一般分为逐线计算,谱带模型和总体模型,其中逐线(Line by line, LBL)计算的精度最高。逐线计算直接从微观的分子谱线入手,利用分子光谱参数库给出的标准状态下谱线参数,根据温度和压力等参数计算出非标准状态的谱线参数以确定谱线表达式,而后逐条计算各谱线的贡献以得到单色吸收系数。该单色吸收系数可被直接用来求解辐射传递方程。由于分子谱线数量很大,而采样计算的波数间隔又非常小,一般为  $0.010 \sim 0.001 \text{ cm}^{-1}$ ,因此逐线的计算量非常大,限制了其实际应用。但随着计算机硬件性能的飞速提升,逐线的应用也开始增多。首先,由于精度高,逐线计算通常被作为验证谱带模型和  $k$  分布模型精度的基准方法。其次,逐线计算结果光谱间隔小,分辨率高,计算积分辐射特性时可直接对波数积分,且能较好的处理非均匀路径和混合气体的吸收问题。逐线计算也是构建  $k$  分布的重要途径(累计分布函数的获取途径包括两种:1)统计逐线计算得到的吸收系数<sup>[4]</sup>;2)将谱带模型的平均透射率作反 Laplace 变换<sup>[5]</sup>)。对于逐线法,国外已经开展了大量研究<sup>[6~8]</sup>,建立了分子谱线数据库,并开发了成熟的软件,如美国 FASCODE<sup>[9]</sup>和 4A/OP<sup>[10]</sup>等。国内中科院也从气象应用的角度开展了研究,并对谱线远翼截断的影响做了研究<sup>[11,12]</sup>。

而现成的软件多用于气象领域,每次运行通常只计算给定路径的光谱透射率,辐射亮度或光学厚度。大多数工程问题,通常要考虑很多视线方向的贡献,如喷流红外辐射特性计算就需要离散探测器视场角,计算每个离散的视场角对应视线方向传递路径的辐射贡献,因此使用已有软件很不方便。通过自主开发计算模型,掌握源代码,既能方便的将最新的理论研究成果用于计算模型的改进,也可针对特定问题进行二次开发以解决更多的工程问题。因此,本文回顾了逐线计算理论,在总结和研究逐线计算若干问题的基础上,利用最新的 HITRAN08<sup>[13]</sup>和 HITEMP2010<sup>[14]</sup>分子光谱数据库,开发了一种吸收系数逐线计算程序,该模型可用于研究各种气体的吸收特性,如吸收位置、强弱及与摩尔浓度,压力等参数的关系。通过与实验数据比较,验证了该模型的计算精度并从理论上指导气体的成分反演和有毒气体的检测<sup>[15~17]</sup>。

## 2 理论模型

辐射在无散射的参与性介质中传播时,沿传递

方向被吸收的绝对辐射能与入射辐射能  $I_\nu$  和路径长度  $ds$  成正比

$$dI_\nu = -\kappa_\nu I_\nu ds, \quad (1)$$

式中比例系数  $\kappa_\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 为单色吸收系数、压力吸收系数,“—”号表示吸收过程能量是减少的。

### 2.1 气体单色吸收系数的逐线计算

(1)式是辐射传递方程的微分形式。吸收系数是求解该方程的必备参数。

根据量子力学理论,单色吸收系数反映了分子在该处波数吸收和发射的概率。分子吸收和发射对应着能级的跃迁,跃迁所吸收光子波数的概率分布是与所跃迁能级相关的,比如  $l \rightarrow u$  跃迁吸收的光子波数为  $\nu_0 = (E_u - E_l)/hc$ ,即以该波数为中心产生一根谱线,由于谱线的增宽效应,该跃迁也会吸收其它波数的光子,实际谱线的形状就是以  $\nu_0$  为中心并且吸收系数最大,向两翼扩展并逐渐减小。

单根谱线描述了单个能级跃迁吸收概率随波数的变化,每种气体分子包含了许多能级,因此在整个波数域存在许多谱线。单色吸收系数  $\kappa_\nu$  表示了这些谱线在该波数处的贡献之和,若能确定所有谱线的位置和谱线线型函数,就能对特定波数的单色吸收系数作精确计算,即

$$\kappa_\nu = \sum_i \kappa_\nu^i = \sum_i S_i F(\nu - \nu_{0i}), \quad (2)$$

式中  $\kappa_\nu^i$  是谱线  $i$  在波数  $\nu$  处的吸收系数;  $\nu_{0i}$  是谱线  $i$  中心处的波数;  $S_i$  是谱线  $i$  的线强。  $F(\nu - \nu_{0i})$  是归一化的谱线线型表达式。该式中线强,谱线线型等均与分子种类,温度和压力(浓度)等有关。

### 2.2 谱线参数库

谱线是由谱线位置、线强和半宽等参数来描述的。将谱线参数汇集成册就形成了分子谱线参数数据库,目前比较著名的分子光谱数据库有美国的 HITRAN 和 HITEMP、俄罗斯的 CDS<sup>[18]</sup>和法国的 GEISA<sup>[19]</sup>等。

HITRAN 起源于美国空军剑桥实验室大气线参数汇编<sup>[20]</sup>,第一版称为 HITRAN86,并一直在增补和更新。最新的 HITRAN08 包含 39 种分子,约 179 万根谱线。HITEMP 是 HITRAN 高温扩展版本,第一版是 HITEMP1995,但只含  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的谱线,最新的 HITEMP2010 包含 5 种分子(增加了  $\text{NO}$ ,  $\text{OH}$ ),约 1.2 亿根谱线。HITRAN08 与 HITEMP2010 库均采用 160 个字节存储一根谱线,每根谱线均包含相同的参数并采用统一的存储格式,包括 Mol, Iso,  $\nu_{ij}$ ,  $S_{ij}$ ,  $A_{ij}$ ,  $\gamma_{\text{air}}$ ,  $\gamma_{\text{self}}$ ,  $E''$ ,

$n_{\text{air}}, \delta_{\text{air}}, \delta'_{\text{air}}, \nu', \nu'', q', q'', i_{\text{err}}, i_{\text{ref}}, \text{Flag}, g', g''$  等 17 个参数, 其物理意义和用法可参照文献 [21] 附录 A。

HITRAN 和 HITEMP 库所含的谱线数量是不同的, 表 1 统计了 HITEMP2010 和 HITRAN2004 中二氧化碳在 2300~2400  $\text{cm}^{-1}$  范围内谱线线强的分布情况, 其中 HITEMP 的谱线数量要远多于 HITRAN, HITEMP 与 HITRAN 数据库的基频谱线基本相同, 但 HITEMP2010 中含有大量在高温条件下才会出现的“热线”, 其包含的  $\text{CO}_2$  在 2300~2400  $\text{cm}^{-1}$  范围内谱线的最小线强为  $4.601 \times 10^{-51}$ , 而 HITRAN04 对应的最小线强为  $1.017 \times 10^{-27}$ 。因此, HITEMP 更适合高温条件下的计算, 如火箭喷

流辐射的计算<sup>[22]</sup>等。

表 1 谱线线强统计( $\text{CO}_2, 2300 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ )

Table 1 Line strength statistics ( $\text{CO}_2, 2300 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ )

$S \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \times \text{cm}^{-2})$	HITEMP2010	HITRAN04
$\geq 10^{-21}$	429	429
$[10^{-27}, 10^{-21})$	6076	4706
$< 10^{-27}$	189677	0
总计	196182	5135

### 2.3 谱线线强和半宽的温度依赖

HITEMP, HITRAN 数据库仅提供了在标准状态下( $P_0 = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}, T_0 = 296 \text{ K}$ )谱线参数, 其他温度和压力下的参数通过理论外推获得。

谱线的积分强度为

$$S_{\nu} = \frac{8\pi^3 \nu}{3hck} |\mathbf{R}_{ul}|^2 \frac{p}{Q(T)T} [1 - \exp(-hc\nu/kT)] \exp(-E_l/kT), \quad (3)$$

式中  $h$  为普朗克常数;  $c$  为光速;  $k$  为玻尔兹曼常数;  $Q(T)$  为配分函数;  $\mathbf{R}_{ul}$  为跃迁矩阵;  $E_l$  为跃迁低态能。

因此, 非标准状态下的谱线积分强度为

$$S_{\nu}(P, T) = S_{\nu}(P_0, T_0) \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0} \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \exp\left[-1.439E_l \left(\frac{T_0 - T}{T_0 T}\right)\right] \frac{1 - \exp(-hc\nu/kT)}{1 - \exp(-hc\nu/kT_0)}, \quad (4)$$

式中  $S_{\nu}(P_0, T_0)$  [单位:  $\text{cm}^{-2}$ ] 是标准状态下线强, 谱线库提供了单个分子的线强  $S_{\nu, \text{M}}(P_0, T_0)$  [单位:  $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ ], 它们的换算关系是:

$$S_{\nu}(P_0, T_0) = N_L S_{\nu, \text{M}}(P_0, T_0), \quad (5)$$

式中  $N_L = 2.479 \times 10^{19} \text{ molecule/cm}^3$ , 标准状态下单位体积内的分子数,  $Q(T)$  为总内配分函数。

半宽表示谱线轮廓上峰值一半处两点间距的一半。多普勒半宽

$$\gamma_D = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \ln 2, \quad (6)$$

式中  $v_0$  为谱线中心波数,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $c$  为光速,  $m$  为分子质量。

碰撞半宽

$$\gamma_L = \left(\frac{T_0}{T}\right)^n [\gamma_{\text{air}}(P - P_s) + \gamma_{\text{self}} P_s] / P_0, \quad (7)$$

式中  $P$  为气体总压力 (Pa),  $P_s$  为组分分压 (Pa),  $P_0$  为标准状态下压力 ( $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ),  $n$  为空气增宽温度依赖指数,  $\gamma_{\text{air}}$  为空气增宽半宽 ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\gamma_{\text{self}}$  为自增宽半宽 ( $\text{cm}^{-1}$ )。  $n, \gamma_{\text{air}}, \gamma_{\text{self}}$  等参数由分子谱线库提供。

## 3 若干问题的处理

### 3.1 总内配分函数计算

根据(4)式可知, 要计算谱线强, 需确定标准态总内配分函数  $Q(T_0)$  和计算温度下的总内配分函数  $Q(T)$  的比值。许多文献是根据表 2<sup>[20]</sup> 的关系式来计算, 有的甚至直接使用转动配分函数比值来计算其比值, 但表 2 仅列出了 175~325 K 时的  $Q_r(T)$ , 因此该方法能满足室温条件或一般大气条件下的计算, 但更高温度下的计算, 本文采用以下的拟合三次多项式:

$$Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (8)$$

多项式的系数项和常数项的值根据气体分子种类和温度查文献[23]。

表 2 总内配分函数近似公式(175~325 K)

Table 2 Approximate calculation formulas for total internal partition function(175~325 K)

Total internal partition function	$Q(T) \cong Q_v(T)Q_r(T)$
Vibrational prationtion function	$Q_v(T)$ are listed in table 2 of ref. [20]
Rotational partition function	$Q_r(T_0)/Q_r(T) = (T_0/T)^n$

### 3.2 线翼贡献的截断

理论上,逐线计算应当考虑到无穷远处谱线贡献以及谱线对无穷远处吸收系数的贡献,但这要耗费大量的计算时间。

根据谱线表达式,洛伦兹谱线的值大致随着离谱线中心的距离增加按平方规律衰减,多普勒衰减速度更快,佛奥特谱线衰减速度介于洛伦兹和多普勒谱线之间。所以当谱线的中心离计算采样点较远时,可视该谱线的贡献对计算结果的影响很小。同时由于谱线强度和谱线的远翼行为存在某种误差和不确定性,适当忽略谱线的远翼贡献而进行谱线截断是合理的。

谱线截断方式包括:1)谱线半宽度等倍数截断;2)谱线半宽变波数截断;3)等波数截断;4)绝对线强截断等。以上4种截断方式各有优长,但仍然难以在效率和精度之间取得最优适配。为简单起见,本文采用等波数截断。

### 3.3 谱线线型的选择与佛奥特谱线函数快速计算

谱线增宽机制主要包括自然、碰撞和多普勒增宽。自然增宽和压力增宽形成洛伦兹谱线,多普勒增宽形成多普勒谱线,而当压力和多普勒增宽影响都很大时,形成佛奥特谱线。

逐线计算需要选择一种合适的谱线。由于谱线形状是由谱线增宽机制决定的,所以选择何种谱线关键是要明确起主要作用的谱线增宽机制。

谱线增宽用半宽来衡量,根据(6)和(7)式,半宽的大小与压力和温度有关,洛伦兹谱线半宽  $\gamma_L$  与压力、温度的开方成正比,多普勒谱线半宽  $\gamma_D$  与温度的开方成反比。因此,压力增宽在中高压和中低温起主要作用,使用洛伦兹谱线;多普勒增宽在低压低温起主要作用,使用多普勒线型;其它情况则应使用佛奥特谱线。谱线线型选择时,先由压力和温度计算出  $\gamma_L$  和  $\gamma_D$ ,再采用下列判据<sup>[24]</sup>确定: $\gamma_L/\gamma_D < 0.1$ ,使用多普勒线型; $\gamma_L/\gamma_D > 5$ ,使用洛伦兹谱线; $0.1 < \gamma_L/\gamma_D \leq 5$ ,使用佛奥特谱线。

洛伦兹谱线和多普勒谱线的函数简单直观,可直接计算。佛奥特谱线综合考虑了压力增宽和多普勒增宽,是多普勒谱线函数和洛伦兹谱线函数的卷积。佛奥特谱线函数的表达式为

$$K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{(x-t)^2 + y^2} dt. \quad (9)$$

归一化的佛奥特线型为

$$F_V(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\gamma_D} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} K(x, y), \quad (10)$$

式中  $x = \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} (\ln 2)^{1/2}$ ,  $y = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} (\ln 2)^{1/2}$ , (9)式

无精确解,并且计算涉及复杂的无穷积分运算<sup>[25,26]</sup>。为提高效率,通常用快速近似算法来计算佛奥特谱线函数值<sup>[27,28]</sup>。本文采用 Humlcek 算法<sup>[29]</sup>的改进算法<sup>[30,31]</sup>,能较好的兼顾计算精度和速度的平衡。根据该算法, $K(x, y)$ 可表示为复误差函数  $W(Z)$ 的实部:

$$K(x, y) = \text{Re } W(z), \quad z = x + iy,$$

$z$ 空间被分成4个区域(图1),每个区域分别使用一个有理多项式来近似计算  $W(Z)$ 的实部值。

I 区:  $|x| + y > 15$

$$K(x, y) = \frac{a_1 + b_1 x}{a_2 + b_2 x^2 + x^4}$$

II 区:  $5.5 < |x| + y < 15$

$$K(x, y) = \frac{a_3 + b_3 x^2 + c_3 x^4 + d_3 x^6}{a_4 + b_4 x^2 + c_4 x^4 + d_4 x^6 + x^8}$$

III 区:  $|x| + y < 5.5 \cap y > 0.195|x| - 0.176$

$$K(x, y) = \frac{a_5 + b_5 x^2 + c_5 x^4 + d_5 x^6 + e_5 x^8}{a_6 + b_6 x^2 + c_6 x^4 + d_6 x^6 + e_6 x^8 + x^{10}}$$

IV 区:  $|x| + y < 5.5 \cap y < 0.195|x| - 0.176$

$$K(x, y) = \exp(y^2 - x^2) \cos(2xy) - \frac{a_7 + b_7 x^2 + c_7 x^4 + d_7 x^6 + e_7 x^8 + \dots}{a_8 + b_8 x^2 + c_8 x^4 + d_8 x^6 + e_8 x^8 + \dots} - \frac{f_7 x^{10} + g_7 x^{12} + h_7 x^{14} + o_7 x^{16} + \dots}{f_8 x^{10} + g_8 x^{12} + h_8 x^{14} + o_8 x^{16} + \dots}$$

$$\frac{p_7 x^{18} + q_7 x^{20} + r_7 x^{22} + s_7 x^{24} + t_7 x^{26}}{p_8 x^{18} + q_8 x^{20} + r_8 x^{22} + s_8 x^{24} + t_8 x^{26} + x^{28}}.$$

多项式系数的值由文献<sup>[30,31]</sup>给出。

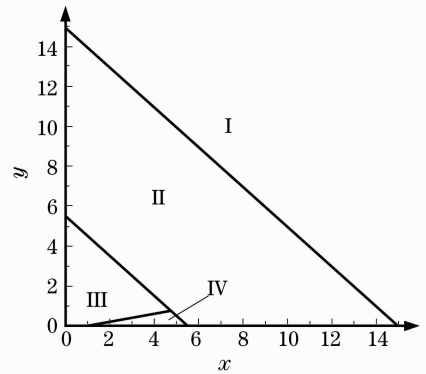


图1 分区示意图

Fig. 1 Schematic of four regions in the  $x, y$  spaces

## 4 计算结果与验证

建立了逐线计算模型,波数采样间隔保持不变,

间隔大小应保证能分辨出典型分子谱线(即谱线半宽内的采样点数量大于4到5个)。例如,在1 atm压力下,典型的谱线半峰全宽(FWHM)约为  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ ,因此采样间隔至少应为  $0.05/5=0.01 \text{ cm}^{-1}$ 。采用等波数截断,截断波数为  $10 \text{ cm}^{-1}$ ,即仅考虑位于取样点  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  范围内谱线对取样点的贡献;谱线线型函数根据 3.2 节选择。

#### 4.1 吸收系数

用该模型计算了  $P=1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $T=296 \text{ K}$ ,  $X_{\text{CO}_2}=0.001$  时,  $\text{CO}_2$  在  $2300 \sim 2305 \text{ cm}^{-1}$  范围内的吸收系数。图 2 是在该波数范围内的谱线分布(根据 HITRAN08 谱线参数绘制),从图 2 可知,在该区间内存在许多强度不等的谱线,相互重叠在一起。图 3 是通过逐线计算求和,考虑了各条谱线贡献后得到的光谱吸收系数随波数变化的曲线。

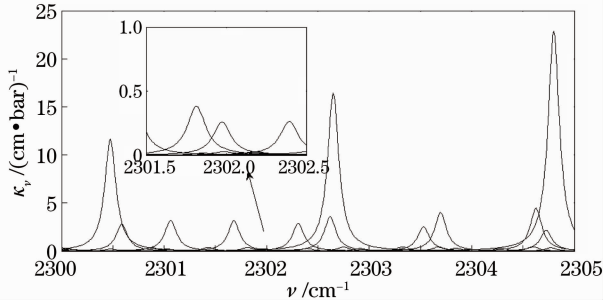


图 2 二氧化碳的谱线分布图

Fig. 2 Spectral lines of carbon dioxide

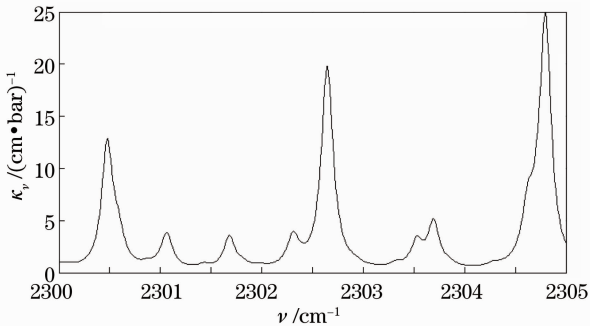


图 3 逐线求和后的吸收系数

Fig. 3 Calculated absorption coefficient after line by line summation

#### 4.2 透射率光谱

首先计算气体单色吸收系数,再按照下式计算单色透射率:

$$\tau_a(\nu) = \exp\left(-\int_0^L K_\nu dx\right), \quad (11)$$

式中  $K_\nu$  为混合气体吸收系数,单位为  $\text{cm}^{-1}$ ,

$$K_\nu = \sum_i p_i \kappa_i(\nu), \quad (12)$$

式  $p_i$  为组分  $i$  分压力,  $\kappa_i(\nu)$  为组分  $i$  的压力吸收系数。

图 4 是  $P=1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $T=300 \text{ K}$ ,  $X_{\text{CO}_2}=50\%$ ,  $L=10 \text{ cm}$ ,  $\text{CO}_2$   $2.7 \mu\text{m}$  带光谱透射率计算结果,光谱取样间隔是  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ 。

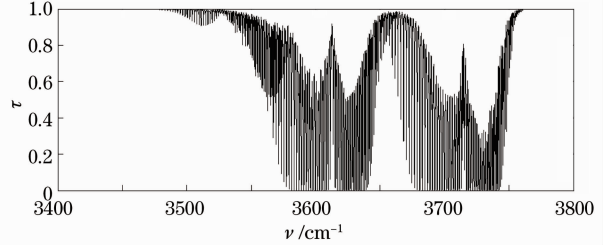


图 4  $T=300 \text{ K}$  时二氧化碳  $2.7 \mu\text{m}$  带透射率逐线计算结果

Fig. 4 LBL calculated transmissivity of  $\text{CO}_2$  for the  $2.7 \mu\text{m}$  band at  $300 \text{ K}$

#### 4.3 与中分辨率试验结果对比

逐线模型计算的透射率光谱间隔很小,如本文的计算结果是  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ (如图 4 所示)。而图 5~8 中的用于对比的试验结果其分辨率是  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,试验结果皆由傅里叶变换红外(FTIR)光谱辐射计测得。显然,试验结果比逐线计算结果的分辨率要低得多,所以二者不能直接比较。但依然可以用该测量结果来验证高分辨率逐线计算模型的准确性,只需对逐线计算结果作一些数学处理,得到考虑了 FTIR 光谱辐射计切趾函数以及分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$  的透射率光谱,就能进行比较。数学处理采用文献[24]的方法,首先对采样间隔为  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  逐线透射率作傅里叶逆变换,得到离散干涉图序列,将该序列截断,获得  $1/200$  的序列,则该序列所含光谱信息的分辨率就降为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,与试验数据的分辨率一致,然后将该序列乘以切趾函数,得到新序列,对新序列作傅里叶变换。

图 5~8 中的计算结果均为本文建立的模型在

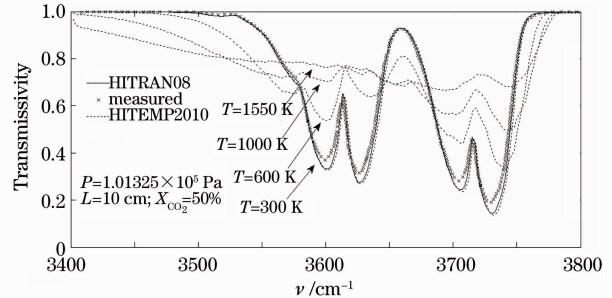


图 5  $L=10 \text{ cm}$  时二氧化碳  $2.7 \mu\text{m}$  带透射率

Fig. 5 Transmissivity of  $\text{CO}_2$  for the  $2.7 \mu\text{m}$  band at  $300 \text{ K}$

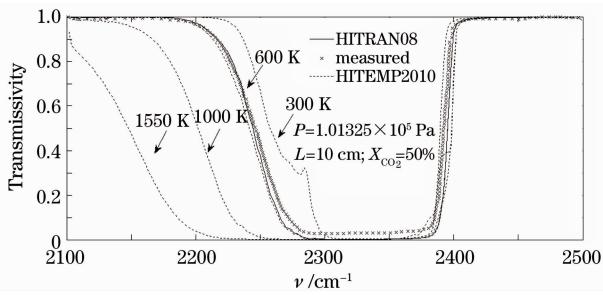


图 6  $L=10$  cm 时二氧化碳  $4.3 \mu\text{m}$  带透射率  
Fig. 6 Transmissivity of  $\text{CO}_2$  for the  $4.3 \mu\text{m}$  band at 600 K

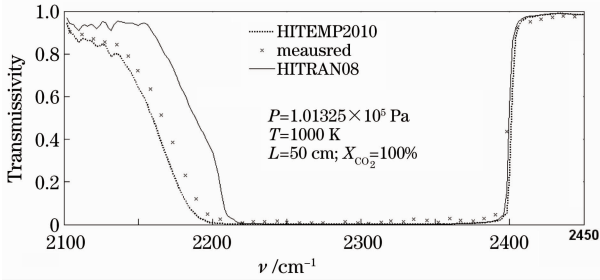


图 7  $T=1000$  K 时二氧化碳  $4.3 \mu\text{m}$  带透射率  
Fig. 7 Transmissivity of  $\text{CO}_2$  for the  $4.3 \mu\text{m}$  band at 1000 K

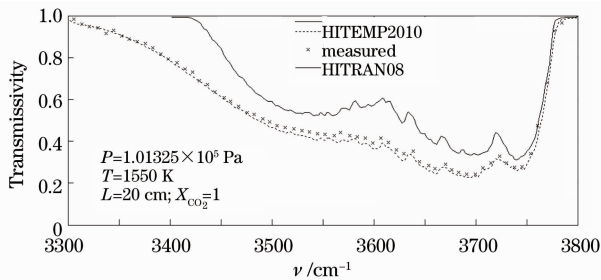


图 8  $T=1550$  K 时二氧化碳  $2.7 \mu\text{m}$  带透射率  
Fig. 8 Transmissivity of  $\text{CO}_2$  for the  $2.7 \mu\text{m}$  band at 1550 K

试验条件下的逐线计算结果采用上述降低分辨率数学处理方法得到。由于试验测量结果是 FTIR 光谱辐射计采用三角切趾函数得到,为了使二者有可比性,逐线计算结果在进行数学处理时也是使用了相同的三角切趾函数。采用三角切趾后,与矩形窗重建光谱相比旁瓣大幅度减小,但宽度有所增加。图 4 和图 5 分别是在相同条件下逐线计算透射率和经过本数学处理考虑仪器增宽及切趾后的透射率的光谱分布图,比较两图可见,处理后光谱透射率分辨率降低,曲线也变得更加光滑。

图 5 给出了  $P=1.01325 \times 10^5$  Pa,  $T=300$  K,

$X_{\text{CO}_2}=50\%$ ,  $L=10$  cm, 二氧化碳  $2.7 \mu\text{m}$  带光谱透射率计算和试验结果对比图。另外,还给出了  $T=600$ 、 $1000$  和  $1550$  K, 其它条件不变时使用 HITEMP2010 计算的  $2.7 \mu\text{m}$  带的透射率。结果表明,随着温度升高,二氧化碳  $2.7 \mu\text{m}$  带透射率的波峰和波谷逐渐平缓,波谷处透射率增大,在  $3400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  及波峰处减小。

图 6 给出了  $P=1.01325 \times 10^5$  Pa,  $T=600$  K,  $X_{\text{CO}_2}=50\%$ ,  $L=10$  cm, 二氧化碳  $4.3 \mu\text{m}$  带光谱透射率计算和试验结果对比图。另外,还给出了  $T=300$ 、 $1000$  和  $1550$  K, 其它条件不变时使用 HITEMP2010 计算的  $4.3 \mu\text{m}$  带的透射率计算结果。结果表明,随着温度升高,二氧化碳  $4.3 \mu\text{m}$  带透射率等于 0 的波谷范围向其左侧逐渐扩展,而波谷右侧区域变化很小。

图 7 是  $P=1.01325 \times 10^5$  Pa,  $T=1000$  K,  $X_{\text{CO}_2}=100\%$ ,  $L=50$  cm, 二氧化碳  $4.3 \mu\text{m}$  谱带光谱透射率计算和试验结果对比图。

图 8 是  $P=1.01325 \times 10^5$  Pa,  $T=1550$  K,  $X_{\text{CO}_2}=100\%$ ,  $L=20$  cm 二氧化碳  $2.7 \mu\text{m}$  谱带光谱透射率计算和试验结果对比图。

其中图 5 和图 6 中试验数据来自文献[32],图 7 和图 8 中试验数据来自文献[33]。

图 5~8 表明,在  $T=300$ 、 $600$  K 时,使用 HITEMP2010 与 HITRAN08 的计算结果几乎相同,且均与试验结果相吻合;但在  $T=1000$ 、 $1550$  K 时,HITEMP2010 与 HITRAN08 之间计算结果相差较大。

图 5~8 还表明,除  $T=300$  K 时,在  $3600$ 、 $3620$ 、 $3705$  和  $3735 \text{ cm}^{-1}$  处(图 5), $T=1000$  K 时,  $2100 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$  区间(图 7)偏差相对较大外,在其他条件和波数下,采用 HITEMP2010 的计算结果与实验数据均较吻合。

## 5 结 论

1) 本文的逐线计算模型可以计算各种气体在不同压力、温度、浓度和路径长度下的高分辨率吸收光谱。另外,使用本文给出的数据处理方法还能得到考虑了 FTIR 光谱辐射计切趾函数的低分辨率的光谱透射率计算结果。考虑到实验方法和仪器可能带来的测量误差,该结果与试验结果的对比表明,本模型的计算精度比较准确,可以满足应用需求。

2) 分别使用 HITRAN08 和 HITEMP2010 两种分子谱线数据库计算了不同温度下的光谱透射

率,计算结果表明:在中低温条件下的二者计算结果相差很小,而在更高的温度下,它们的计算结果差别较大。其中,采用 HITRAN08 的透射率结果偏大,而采用 HITEMP2010 的计算结果在所考虑的温度条件下均与实验结果吻合得较好。

3) 在总压力  $P$ ,二氧化碳摩尔浓度  $X_{\text{CO}_2}$  和路径长度  $L$  相同的条件下,采用 HITEMP2010 的计算结果表明,随着温度升高,二氧化碳  $2.7 \mu\text{m}$  带透射率的波峰和波谷逐渐平缓,波谷处透射率增大,在  $3400\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  及波峰处减小。 $4.3 \mu\text{m}$  带透射率等于 0 的波谷范围向其左侧逐渐扩展,而波谷右侧区域变化很小。

### 参 考 文 献

- R. A. Mc Clatchey, A. P. D'Agati. Atmospheric transmission of laser radiation: computer code laser[R]. AFGL-TR-78-0029, 1978
- L. Ibgui, J.-M. Hartmann. An optimized line by line code for plume signature calculations—I: model and data[J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 2002, **75**(3): 273~295
- H. G. Safren. Computer code to calculate line by line atmospheric transmission spectra on a microcompute [R]. NASA-TM-100686, 1987
- K. C. Tang, M. Q. Brewster. Analysis of molecular gas radiation: real gas property effects[J]. *J. Thermophys. & Heat Transfer*, 1999, **13**(4): 460~466
- A. A. Lacis, V. Oinas. A description of the correlated  $k$  distribution method for modeling nongray gaseous absorption, thermal emission, and multiple scattering in vertically inhomogeneous atmospheres[J]. *J. Geophys. Research.*, 1991, **96**(D5): 9027~9063
- J. M. Hartmann, R. Levi Di Leon, J. Taine. Line-by-line and narrow band statistical model calculations for  $\text{HB}_2\text{O}$ [J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 1984, **32**(2): 119~127
- A. A. Mitsel, M. Firsov. A fast line-by-line method[J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 1995, **54**(3): 549~557
- Lawrence Sparks. Efficient line-by-line calculation of absorption coefficients to high numerical accuracy [J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 1997, **57**(5): 631~650
- H. J. P. Smith, D. J. Dube *et al.*. FASCODE-fast atmospheric signature code (spectral transmittance and radiance) [R]. AFGL-TR-78-0081, 1978
- L. Chaumat, C. Standfuss, B. Tournier *et al.*. 4A/OP Reference Documentation NOV-3049-NT-1178-v4. 0 [M]. Noveltis, LMD/CNRS, CNES, 2009
- Zhang Hua, Shi Guangyu, Liu Yi A comparison between the two line-by-line integration algorithm[J]. *Chinese J. Atmospheric Sciences*, 2005, **29**(4): 581~593  
张 华, 石广玉, 刘 毅. 两种逐线积分辐射模式大气吸收的比较研究[J]. *大气科学*, 2005, **29**(4): 581~593
- Zhang Hua, Shi Guangyu, Liu Yi. A fast and efficient line-by-line calculation method for atmospheric absorption [J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 2007, **65**(6): 968~975  
张 华, 石广玉, 刘 毅. 线翼截断方式对大气辐射计算的影响[J]. *气象学报*, 2007, **65**(6): 968~975
- L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe *et al.*. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database [J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 2009, **110**(9-10): 533~572
- L. S. Rothman, I. E. Gordon, R. J. Barbe *et al.*. HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database [J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 2010, **111**(15): 2139~2150
- Li Ning, Wen Chunsheng. Gas reconstruction distribution based on absorption spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(5): 1310~1315  
李 宁, 翁春生. 基于吸收光谱技术的气体分布重建[J]. *中国激光*, 2010, **37**(5): 1310~1315
- Zhao Jianhua, Zhao Chongwen, Wei Zhoujun *et al.*. Study on monitoring multi-component toxic gases based on near-infrared spectroscopic[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(2): 567~573  
赵建华, 赵崇文, 魏周君 等. 基于近红外光谱技术的多组分毒性气体检测研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(2): 567~573
- Bo Tao, Xisheng Ye, Zhiyun Hu *et al.*. On-line measurement of temperature and water vapor in  $\text{CH}_4/\text{air}$  premixed flame using near-infrared diode laser[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2010, **8**(11): 1098~1101
- S. A. Tashkun, V. I. Perevalov, J.-L. Teffo *et al.*. CSDS-1000, the high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank [J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 2003, **82**(1-4): 165~196
- N. Jacquinet-Husson, N. A. Scott, A. Chedin *et al.*. The GEISA spectroscopic database: current and future archive for earth and planetary atmosphere studies [J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 2008, **109**(6): 1043~1059
- R. A. McClatchey, W. S. Benedict, S. A. Clough *et al.*. AFCRL atmospheric absorption line parameters compilation[R]. AFCRL. TR-73-0096, 1973
- L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman *et al.*. The HITRAN molecular spectroscopic database and hawks (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition [J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 1996, **60**(5): 665~710
- Kurt Beier, Erwin Lindermeir. Comparison of line-by-line and molecular band modeling of high altitude missile plume[J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 2007, **105**(1): 111~127
- R. R. Gamache, S. Kennedy, R. A. Hawkins *et al.*. Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere [J]. *J. Molecular Structure*, 2000, **517-518**(16): 407~425
- Philip W. Morrison, Jr., Oranut. Calculation of gas spectra for quantitative Fourier transform infrared spectroscopy of chemical vapor deposition [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**(9): 3212~3219
- H. O. Di Rocco. The exact expression of the Voigt profile function[J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 2005, **92**(2): 231~237
- E. P. Petrov. Comment on the exact expression of the Voigt profile function [J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 2007, **103**(2): 272~274
- S. R. Drayson. Rapid computation of the Voigt profile[J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 1976, **16**(7): 611~614
- A. K. Hui, B. H. Armstrong, A. A. Wray. Rapid computation of the Voigt and complex error functions[J]. *J. Quantit. Spectrosc. and Radiative Transfer*, 1978, **19**(5): 509~516
- J. Humlicek. Optimized computation of the Voigt and complex probability functions[J]. *J. Quantit. Spectrosc. and Radiative Transfer*, 1982, **27**(4): 437~444
- M. Kuntz. A new implementation of the Humlicek algorithm for the calculation of the Voigt profile function[J]. *J. Quantit. Spectrosc. and Radiative Transfer*, 1997, **57**(6): 819~824

31 W. Ruyten. Comment on “A new implementation of the Humlicek algorithm for the calculation of the Voigt profile function” by M. Kuntz [J]. *J. Quantit. Spectrosc. and Radiative Transfer*, 2004, **86**(2): 231~233

32 Michael F. Modest, S. P. Bharadwaj. Medium resolution transmission measurements of CO<sub>2</sub> at high temperature [J]. *J.*

*Quantit. Spectrosc. and Radiative Transfer*, 2002, **73**(2-5): 329~338

33 S. P. Bharadwaj, Michael F. Modest. Medium resolution transmission measurements of CO<sub>2</sub> at high temperature-an update [J]. *J. Quantit. Spectrosc. and Radiative Transfer*, 2007, **103**(1): 146~155

栏目编辑: 谢 婧