doi：10.11823/j.issn.1674-5795.2023.05.06

基于HITEMP数据库的分子吸收光谱高精度快速建模方法

钱宝健，蔡静*，常海涛，高一凡
（航空工业北京长城计量测试技术研究所，北京 100095）

摘　要：为解决高温环境下分子吸收光谱精确计算的时间复杂性，满足宽光谱测量领域对理论吸收光谱计算的需求，本研究利用Python语言以逐线计算为基础，结合线型函数的简化、线翼截止准则和谱线数据库的优化，建立了基于高温分子吸收参数数据库（High-Temperature molecular spectroscopic absorption parameters database，HITEMP）的分子吸收光谱精确快速计算模型。以Hartmann-Tran线型函数作为吸收光谱标准线型编写部分相关二次速度依赖硬碰撞函数（partially-Correlated quadratic-Speed-Dependent Hard-Collision Profile，pCqSDHC），结合复概率函数（Complex Probability Function，CPF）简化模型实现了线型函数的精确快速计算，相较于理论计算模型计算速度提高了20倍。按照光谱计算残差在10^{-5}量级确定了固定波数截断结合谱线半宽等倍数截断的线翼截止准则。以阈值线强度10^{-25} cm^{-1}/(mol·cm^{-2})为标准筛选了每100 K温度梯度时的光谱数据，整合得到优化数据库。在6 500 ~ 8 000 cm^{-1}范围内对水分子的吸收光谱进行计算，并与“SpectraPlot. com”分子气体集成光谱建模网站仿真结果对比，逐线模型的计算误差在10^{-7}量级，优化模型的计算误差在10^{-5}量级，计算速度平均提升25倍。该模型满足吸收光谱测量中对于理论吸收光谱的高效准确计算，为复杂环境中基于宽调谐、超连续激光吸收光谱的测量研究提供了理论模型基础。

关键词：吸收光谱；HITEMP数据库；线型函数；线翼截止
中图分类号：TB9；O433　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1674-5795(2023)05-0039-10

Modeling molecular absorption spectra based on the HITEMP database

QIAN Baojian, CAI Jing*, CHANG Haitao, GAO Yifan
(Changcheng Institute of Metrology & Measurement, Beijing 100095, China)

Abstract: To address the computational complexity of accurately calculating molecular absorption spectra in high-temperature environments and meet the demand for theoretical absorption spectrum calculations in broad-spectrum measurement fields, this study developed a precise and fast calculation model for molecular absorption spectra based on the High-Temperature molecular spectroscopic absorption parameters database (HITEMP). The model was implemented using Python language, employing a line-by-line calculation approach combined with simplification of line shape functions, line wing truncation criteria, and optimization of spectral line databases. The Hartmann-Tran line shape function was used as the standard absorption spectrum line shape, and partially-Correlated quadratic-Speed-Dependent Hard-Collision Profile (pCqSDHC) was developed for relevant second-order velocity-dependent hard-collision functions. By incorporating the

收稿日期：2023-09-26；**修回日期：**2023-10-08
基金项目：国家“十三五”计量技术基础科研项目（JSJL2020205A003）
引用格式：钱宝健，蔡静，常海涛，等. 基于HITEMP数据库的分子吸收光谱高精度快速建模方法[J]. 计测技术，2023，43(5)：39-48.
Citation：QIAN B J，CAI J，CHANG H T，et al. Modeling molecular absorption spectra based on the HITEMP database[J]. Metrology & Measurement Technology，2023，43(5)：39-48.

Complex Probability Function (CPF) and simplifying the model, the line shape functions were calculated accurately and rapidly, resulting in a 20-fold increase in computational speed compared to theoretical models. The line wing truncation criteria were determined based on the spectral calculation residual at the level of 10^{-5} and involved the truncation of fixed wavenumbers combined with equal multiple truncations of spectral line half widths. Spectral data for each temperature gradient of 100 K were selected using a threshold line intensity of 10^{-25} $cm^{-1}/(mol\cdot cm^{-2})$ and integrated to create an optimized database. The absorption spectra of water molecules were calculated within the range of 6 500 ~ 8 000 cm^{-1} and compared with the simulation results from "SpectraPlot.com", a molecular gas integrated spectral modeling website. The calculation error of the line-by-line model was at the level of 10^{-7}, while the optimized model achieved a calculation error at the level of 10^{-5}, with an average speed improvement of 25 times. This model enables efficient and accurate calculation of theoretical absorption spectra for absorption spectral measurements and provides a theoretical foundation for measuring studies based on wide-tunable and supercontinuum laser absorption spectra in complex environments.

Key words: absorption spectrum; HITEMP database; line shape functions; line wing cutoff

0 引言

分子吸收光谱是一种描述物质分子对特定波长光的吸收能力的图谱，通过测量物质对不同波长光的吸收程度，可以推断物质的组成、浓度、结构和化学性质等重要信息，从而在燃烧诊断[1-2]、温度测量[3-4]、污染物监测[5]等领域中进行定性和定量分析。随着应用环境从实验室常压燃烧器向发动机燃烧室等高温高压环境扩展，吸收光谱技术也从双谱线向宽带多谱线发展。目前宽光谱测量技术因可提供更丰富的吸收谱线信息成为燃烧诊断领域的重要发展方向。

Wang 等人提出的同时优化基线和光谱模拟变量的吸收光谱后处理方法实现了 O_2 光谱在 9.5 cm^{-1} 波数范围内的5个跃迁温度测量的同步拟合，由于跃迁数量少，在拟合过程中，该方法的简单性使实时光谱模拟成为可能[6]。针对近红外 H_2O 光谱具有的高密度跃迁，美国威斯康辛大学发动机研究中心的JEAN M. SIMMS等人使用同步优化算法，同时优化温度、展宽和基线共9个变量，将测量的光谱与光谱数据库相匹配，并确定实验气体温度，在已知条件下的环境室中进行测量，产生的温度读数只有1.47%的误差[7]。德国达姆施塔特工业大学的N G Blume等人发展了超连续宽带激光吸收光谱在燃烧环境中应用的宽带拟合方法，并在WHP燃烧器中验证了定量测量的准确性[8]。王珍珍等人使用1 335 ~ 1 375 nm的宽扫描激光器，利用CT-TDLAS技术成功测量了燃烧器在300 ~ 2 000 K高温和0.1 ~ 2.5 MPa高压条件下的空间和时间分布[9-10]。艾苏曼等人数值仿真研究了7 361 ~ 7 485 cm^{-1} 范围内的79条 H_2O 吸收谱线在300 ~ 2 000 K温度范围内的直接吸收光谱宽光谱测温的准确性，并模拟验证了光谱参数误差等对于测温精度的影响[11]。

目前针对宽光谱的温度、浓度等测量算法主要通过理论吸收光谱与实验获得的吸收光谱进行最佳拟合，获得温度、浓度等信息，因此这些算法都离不开对于吸收光谱的高精度建模。HITEMP数据库包含大量的高温跃迁谱线，满足分子吸收光谱高精度建模需求，但其庞大的数据量使得高温吸收光谱理论模型难以实现快速计算，更无法应用于需要大量迭代的拟合测量中。因此，本文针对发动机燃烧室等复杂环境温度测量需求，从线型函数的简化、线翼截止准则、谱线数据库的优化三个方面进行基于HITEMP数据库的分子吸收光谱建模研究，以实现超连续光谱理论吸收模型的准确快速计算，为宽光谱测温算法的实现提供模型基础。

1 分子吸收光谱模型的建立

1.1 分子吸收光谱理论基础

Beer-Lambert定律作为吸收光谱的核心定律描述了入射激光强度和透射激光强度之间的关系，示意图如图1所示，关系式如式(1)所示。

$$\alpha(v)=-\ln\left(\frac{I_t(v)}{I_0(v)}\right) \tag{1}$$

式中：$\alpha(v)$为光频率v下的吸光度，$I_0(v)$为入射激

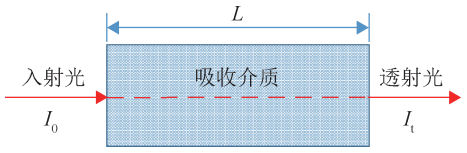


图1　Beer-Lambert定理示意图

Fig.1　Schematic representation of Beer-Lambert law

光强度，$I_t(v)$为透射激光强度。对于单一的典型小分子孤立跃迁，可将吸光度表示为

$$\alpha(v) = k(v, T, P, \chi_{\text{rad}})L \tag{2}$$

$$k(v, T, P, \chi_{\text{rad}}) = \sum_j S_j(T) n \chi_{\text{rad}} \phi_j(v, T, P, \chi_{\text{rad}}) \tag{3}$$

式中：$k(v, T, P, \chi_{\text{rad}})$为吸收系数，$L$为气体样品的厚度，$S_j(T)$为温度$T$下过渡$j$的线强度，$P$为气体总压力，$n$为气体的数量密度，$\chi_{\text{rad}}$为辐射组分的摩尔分数，$\phi_j$为过渡线形函数。式(3)将光谱吸收系数与气体分子的性质相互联系。

线强度表征了气体分子对光波吸收的强弱，式(4)为简化后的温度依赖的线强度表达式

$$S_j(T) = S_j(T_0)\frac{Q(T_0)}{Q(T)}\exp\left[-\frac{\text{hc}E_j''}{k}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right]\cdot \left[\frac{1-\exp\left(-\text{hc}v_{0,j}/(kT)\right)}{1-\exp\left(-\text{hc}v_{0,j}/(kT_0)\right)}\right] \tag{4}$$

式中：h为普朗克常数，c为光速，温度T处的线强度$S_j(T)$可以由分子参考温度T_0处的线强度$S_j(T_0)$、吸收分子的配分函数$Q(T)$、跃迁的低态能量E_j''和跃迁的频率$v_{0,j}$等参数来确定。

配分函数是描述分子或原子系统在给定温度下的能级分布情况的物理量，它与系统的能级结构和温度有关，其值可以用于计算吸收光谱的强度、能级跃迁的概率等相关参数。配分函数被定义为$e^{(-\text{hc}E_s/kT)}$对所有状态s的直接求和，计算公式为

$$Q(T) = d_i \sum_{\text{all states } s} d_s e^{(-\text{hc}E_s/(kT))} \tag{5}$$

式中：d_i为与状态无关的简并因子，d_s为与状态相关的简并因子。高分辨力透射分子吸收光谱数据库(High-Resolution Transmission molecular absorption database，HITRAN)和HITEMP数据库[12]提供了每个物质和同位素在70～3 000 K温度范围内的总内部分区和(根据Fischer等人的计算[13])。实际使用中可以在指定的温度下通过线性插值计算，或在必要时使用HITRAN全局数据外推计算。

线型函数用来描述光谱吸收系数随频率的变化情况，不同的展宽机制使用不同的线型函数来表示，常见的线型函数有：高斯(Guass)线型函数、洛伦兹(Lorentz)线型函数、福伊特(Voigt)线型函数。随着分子光谱学的发展和对于分子跃迁形状高精度表示的要求，出现了如Galatry线型(GP)、速度依赖的Voigt线型(SDVP)、以及Hartmann-Tran线型(HTP)等线型函数[14]。

1.2　HITEMP数据库

分子吸收光谱模型的建立需要借助高分辨力的分子光谱数据库，本文使用HITEMP数据库，HITEMP数据库是HITRAN数据库的高温版，目前该数据库包含了H_2O、CO_2、CO、CH_4、NO、NO_2、N_2O以及OH这8种物质的高温分子光谱信息。最新版本的HITEMP2010数据库提供的每条谱线信息均由160个字符表示，表1展示了数据库中H_2O分子在6 400.107 021 cm^{-1}处的数据格式定义及对应的标识符。

表1　HITEMP数据库数据格式参数说明及示例

Tab.1　Explanation of data format parameters and examples in the HITEMP database

符号	HITRAN标识符	格式	示例
M	molec_id	%2d	1
I	local_iso_id	%1d	1
V_{ij}	Nu	%12.6f	6 400.107 021
S_{ij}	Sw	%10.3E	1.13E-28
A	a	%10.3E	1.57E-04
γ_{air}	gamma_air	%5.4f	0.088 8
γ_{self}	gamma_self	%5.3f	0.434
E''	Elower	%10.4f	1 819.335 0
n_{air}	n_air	%4.2f	0.72
δ_{air}	delta_air	%8.6f	0.000 850
V'	global_upper_quanta	%15s	0 5 0
V''	global_lower_quanta	%15s	0 1 0
Q'	local_upper_quanta	%15s	4 3 2
Q''	local_lower_quanta	%15s	3 2 1
i_{err}	Ierr	%6s	334 233
i_{ref}	iref	%12s	807 294 713 152
flag	line_mixing_flag	%1s	
g'	gp	%7.1f	27.0
g''	gpp	%7.1f	21.0

1.3 逐线计算

吸收光谱的计算模型按照不同的波数间隔计算可以达到不同的建模精度，其中逐线计算模型(Line-By-Line，LBL)精度最高。式(3)为单一跃迁吸收系数的表达式，而物质在某一频率处的吸收系数 k_v 为所有吸收跃迁在该频率处的吸收系数的叠加，如式(6)所示

$$k_v = P\sum_{j=1}^{J} X_j \sum_{i=1}^{I} S_{i,j}(T)\phi_{i,j}\left(v - v_{0,i}\right) \tag{6}$$

式中：X_j 为物质 j 的浓度，$S_{i,j}(T)$ 和 $\phi_{i,j}$ 分别为物质 j 在吸收跃迁 i 处的线强度和对应的线型函数。

通过式(6)可求得对应吸收物质在某一频率处的吸收系数，乘以吸收路径的长度 L 后得到对应的吸光度 $\alpha(v)$，对应频率的吸光度曲线即为该吸收物质在对应频率范围内的吸收光谱，即完成了吸收光谱的建模。该模型可用于模拟研究不同物质的吸收光谱特性以及用于相关理论计算，如计算单条吸收谱线积分吸光度和宽光谱求解算法中计算理论吸收光谱。

首先通过 HITRAN 应用程序接口(HITRAN Application Programming Interface，HAPI)连接 HITRANonline 网站下载逐行数据，然后基于 Python 语言采用逐线计算方法建立了分子吸收光谱的理论模型。分子吸收光谱建模的建模流程如图 2 所示。

为了验证模型的准确性，将模型计算结果与“SpectraPlot. com”[15]分子气体集成光谱建模网站仿真结果进行对比。由于“SpectraPlot. com”网站利用

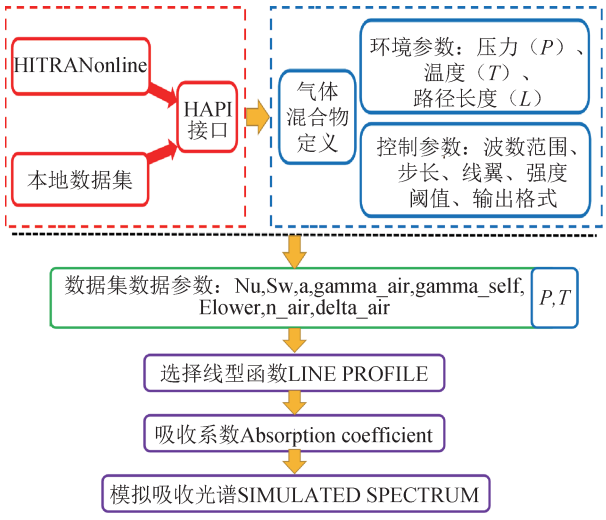


图 2 分子吸收光谱建模流程图

Fig.2 Flowchart of molecular absorption spectrum modeling

HITEMP 数据库进行计算时，仅能计算纯物质气体或空气浴气体中辐射物质的二元混合物的光谱，故仿真计算的参数设置为：目标气体 H_2O，压强 1 atm，浓度占比 10%，模拟吸收光程 15 cm，温度 500 K，仿真波长范围 7 174 ~ 7 192 cm^{-1}。计算结果如图 3 所示。

由图 3 可知，HAPI 光谱计算模型与 SpectraPlot 仿真结果基本一致，差值在 10^{-7} 量级，满足精确计算误差 10^{-5} 量级的要求。线型函数计算的精度和参与仿真计算的谱线范围是误差的主要来源。在确定了基于 HITEMP 数据库的分子吸收光谱建模算法的准确性后，将对建立的模型进行优化处理。

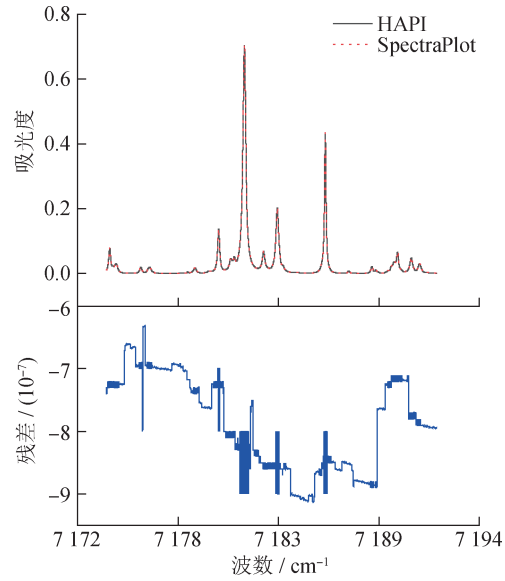


图 3 HAPI 光谱计算模型与 SpectraPlot 仿真结果对比

Fig.3 Comparison between HAPI spectral calculation model and SpectraPlot simulation results

2 分子吸收光谱模型的优化

2.1 线型函数的简化

一般地，Voigt 线型函数被当做模拟吸收光谱线形状的标准函数[16-17]。然而，随着实验得到的分子光谱质量的提高，由于谱线混合、速度依赖效应和 Dicke 窄化效应，Voigt 线型函数已不能够准确的表示吸收谱线的形状。Tennyson[18]等人对此进行了探究，推荐采用 pCqSDHC[14, 19-20]作为高分辨力光谱分析的标准吸收光谱建模函数并将该函数命名为 Hartmann-Tran 线型函数(HTP)[19]。Lisak[20]和 Kim Year、Lim Jeong Sik[21]等人对 HTP 理论模型的

多谱拟合也证实了该线型函数在残差和拟合参数的精度方面提供了水分子光谱吸收线形状的准确描述。不考虑线混合效应的pCqSDHCP可以表示为

$$I^{\mathrm{pCqSDHC}} = \phi_{\mathrm{HT}}\left(\Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_D, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{\mathrm{VC}}, \eta\right) \quad (7)$$

式中：ϕ_{HT}为Hartmann-Tran线型函数，I^{pCqSDHC}为pCqSDHCP函数，HTP共包含了7个参数，Γ_0和Δ_0分别为碰撞展宽和位移，Γ_D为多普勒展宽，Γ_2和Δ_2分别为速度加宽和位移，ν_{VC}为分子间碰撞引起的分子速度变化的频率，η为碰撞引起的分子速度变化与转动态变化的时间相关性。且大多数以前开发使用的线型函数都可以表示为pCqSDHCP函数的极限形式，可通过对相关参数的限制，利用HTP线型函数求解程序求解。表2展示了几种常用线型函数与pCqSDHC模型的对应关系。

表2　几种常用线型函数与pCqSDHC模型的对应关系

Tab.2　Correspondence between several common line shape functions and pCqSDHC model

线型函数	参数	对pCqSDHC的简化
Gauss/ Doppler	Γ_D	使用独立公式计算
Lorentz	Γ_0, Δ_0	使用独立公式计算
Voigt	$\Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_D$	$\Gamma_2 = \Delta_2 = \nu_{\mathrm{VC}} = \eta = 0$
Rautian	$\Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_D, \nu_{\mathrm{VC}}$	$\Gamma_2 = \Delta_2 = \eta = 0$
SD-Voigt	$\Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_D, \Gamma_2, \Delta_2$	$\nu_{\mathrm{VC}} = \eta = 0$
SD-Rautian	$\Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_D, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{\mathrm{VC}}$	$\eta = 0$
Hartmann-Tran	$\Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_D, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{\mathrm{VC}}, \eta$	原型

由于pCqSDHCP可以表示为CPF函数的组合，针对CPF函数的计算存在诸多简化模型，包括：Humlíče[22]于1983年开发的基于CPF计算程序、林洁丽提出的直和近似模型[23]、Mclean等人[24]2012年开发的近似算法、Zaghloul等人分别在2012年和2017年提出的两种简化模型Zaghloul-2012和Zaghloul-2017[25-26]。图4展示了直和模型与精确理论模型计算的线型函数的对比，其中$d = (\Gamma_0 - \Gamma_D)/(\Gamma_0 + \Gamma_D)$。

图5(a)展示了5种简化模型与理论模型计算精度(使用残差均方根值衡量)对比，图5(b)为计算速度(以理论模型计算速度为单位)对比。从图5可以看出每种简化模型的计算精度和计算速度，Za-

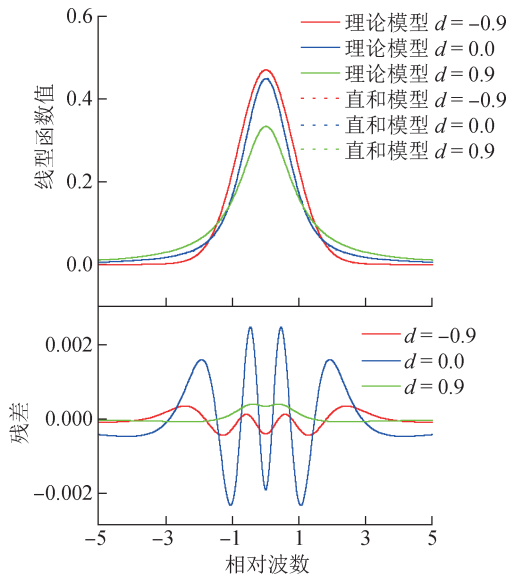
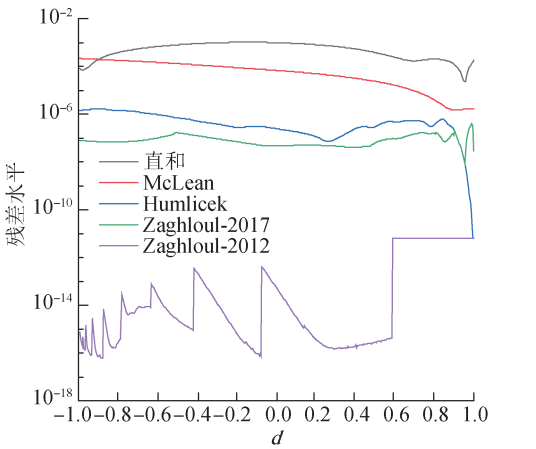


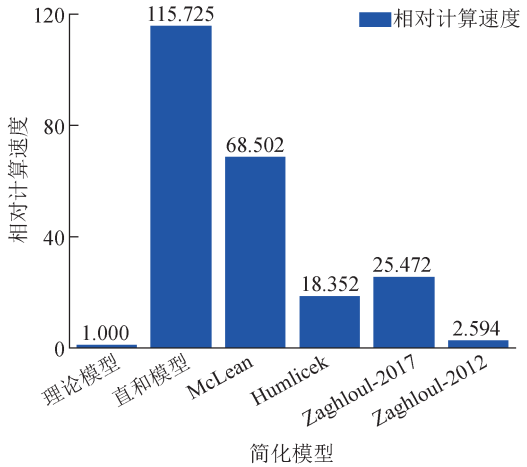
图4　d=−0.9、0.0、0.9时直和模型与理论模型对比

Fig.4　Comparison between the Straight-Line model and the theoretical model for d = −0.9、0.0、0.9



(a) 计算精度对比图

(a) Calculation accuracy comparison chart



(b) 计算速度对比图

(b) Calculation speed comparison chart

图5　五种简化模型与理论模型计算精度和计算速度对比图

Fig.5　Comparison of calculation accuracy and calculation speed between five simplified models and theoretical models

ghloul-2017 模型计算速度为理论模型的 25 倍，精度在 10^{-7} 量级，满足高精度快速建模的要求。本文将 Hartmann-Tran 线型函数作为光谱建模分析的标准模型，利用 Python 实现基于 Zaghloul-2017 模型的 pCqSDHC 函数简化计算，将线型函数的计算速度提高了 20 倍。

2.2 线翼截止准则

线型函数在整个频率范围内是无限延伸的，而物质某一频率处的吸收系数是该物质所有吸收跃迁在该频率处的吸收系数的叠加，故理论上要得到物质在某一频率处的吸收系数，需要模拟计算数据库中该物质所有跃迁谱线的吸收系数，这对于吸收光谱模型的建立是一个挑战。如图 4 所示，在远离跃迁中心频率处，归一化的线型函数值都迅速衰减，选择合适的线翼截止频率忽略谱线线翼的贡献可以保证吸收光谱模型的准确性和计算速度。

对于截断频率($\Delta v_{\mathrm{cutoff}}$)的选择，常用的方法有固定波数截断、谱线半宽等倍数截断和绝对线强截断。其中，谱线半宽等倍数截断和绝对线强截断在窄线宽吸收光谱中应用广泛，对于宽光谱模拟常用固定波数截断。Goldenstein[15]等人通过研究不同温度和压力下 H_2O 和 CO_2 在 2.8 μm 和 4.3 μm 的吸收光谱，制定了由压力 P 确定截止频率的简单准则，具体为：当 $P \leqslant 10$ atm 时，$\Delta v_{\mathrm{cutoff}} = 200\ \mathrm{cm^{-1}}$；当 $10 < P \leqslant 100$ atm 时，$\Delta v_{\mathrm{cutoff}} = 20\ \mathrm{cm^{-1}/atm} \times P$；其他情况下，$\Delta v_{\mathrm{cutoff}} = 2\,000\ \mathrm{cm^{-1}}$。该准则被“SpectraPlot.com”原子分子综合光谱建模网站所采用，用于提供高精度的光谱建模。但针对 HITEMP 数据库庞大的数据量，实施该准则时会耗费大量的计算时间。本文采用谱线半宽等倍数截断结合固定波数截断作为模型建立的线翼截止准则，下面利用建立的分子吸收光谱模型通过逐线计算确定合适的固定波数和半宽倍数。

如图 6 所示，模拟了不同线翼截止标准下水分子在 7 184 ~ 7 189 $\mathrm{cm^{-1}}$ 的吸收光谱，如图例所示截止标准从 1 $\mathrm{cm^{-1}}$ 到 200 $\mathrm{cm^{-1}}$ 间隔取样，并以 200 $\mathrm{cm^{-1}}$ 为标准计算其余截止频率的残差。

图 7(a)展示了不同线翼截止标准下吸收光谱计算的误差，以 200 $\mathrm{cm^{-1}}$ 为标准谱，虚线为 10^{-5} 平均误差线，可知常压下线翼截止标准大于 80 $\mathrm{cm^{-1}}$

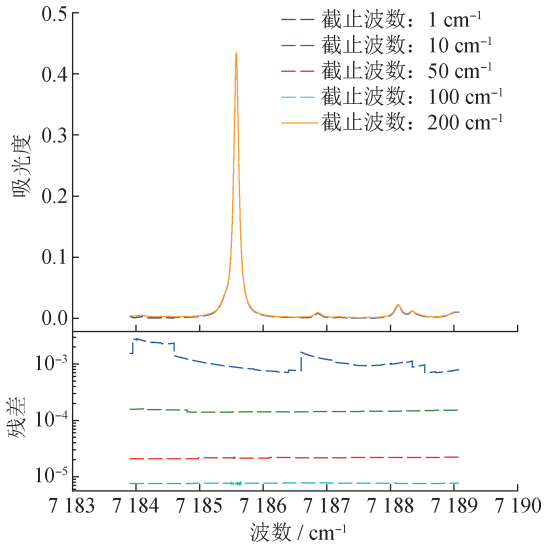
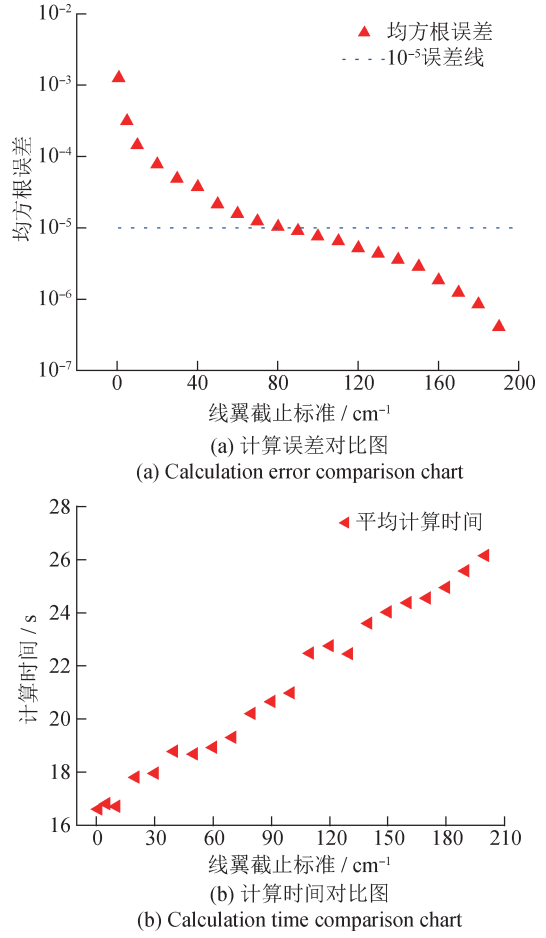


图 6 不同线翼截止标准下水分子在 7 184 ~ 7 189 $\mathrm{cm^{-1}}$ 的吸收光谱

Fig.6 Absorption spectra of water molecule in the 7 184 ~ 7 189 $\mathrm{cm^{-1}}$ range under different line wing cutoff criteria



(a) 计算误差对比图

(a) Calculation error comparison chart

(b) 计算时间对比图

(b) Calculation time comparison chart

图 7 不同线翼截止标准下水分子在 7 184 ~ 7 189 $\mathrm{cm^{-1}}$ 的吸收光谱计算误差和计算时间对比图

Fig.7 Comparison of the calculation error and calculation time of the absorption spectra of standard water molecules at 7 184 ~ 7 189 $\mathrm{cm^{-1}}$ with different lineal wings

时模拟计算的吸收光谱具有较高的精度。图7(b)为不同截止标准下计算耗时，总体计算耗时随截止标准的增大而增加，具体计算中应结合实际需求选择合适的截止标准。为了兼顾模型计算的准确性和计算效率，本文建议常压下以80 cm^{-1}作为线翼固定波数截断的截断标准。但是随着压强的增大，吸收谱线的展宽会迅速增大，此时按照常压下确定的固定波数截断会导致计算误差的增大。碰撞展宽参数Γ_0可表示为压强的函数，如式(8)所示，其中P_{ref}、T_{ref}、$\Gamma_{0\,ref}$分别为参考压强、温度和碰撞展宽参数，n为温度系数。故可以通过计算对应压力下的碰撞展宽参数建立谱线半宽等倍数截断准则。仿真模拟了300 ~ 3 000 K和1 ~ 30 atm下达到峰值吸光度0.01%的谱线展宽频率与谱线半宽倍数的关系，均在25 ~ 50倍之间，结合Goldenstein[14]等人的准则，最终以50倍的谱线半宽作为谱线半宽等倍数截断准则。

$$\Gamma_0 = \frac{P}{P_{ref}}\left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^n \Gamma_{0\,ref} \tag{8}$$

综上，确定线翼截止参数OmegaWingF为固定波数截断设定值ω和50倍碰撞展宽(Γ)中较大的值，其中$\Gamma = \max(\Gamma_0, \Gamma_D)$。线翼截止准则的算法设计流程如图8所示。

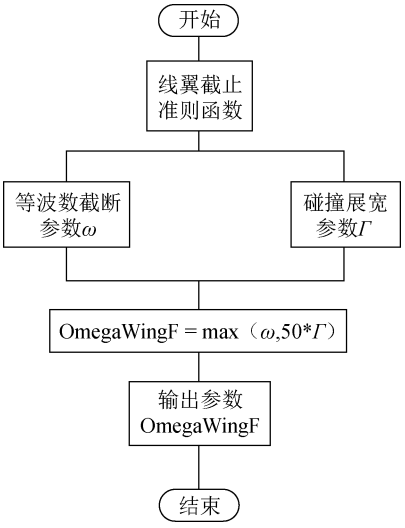
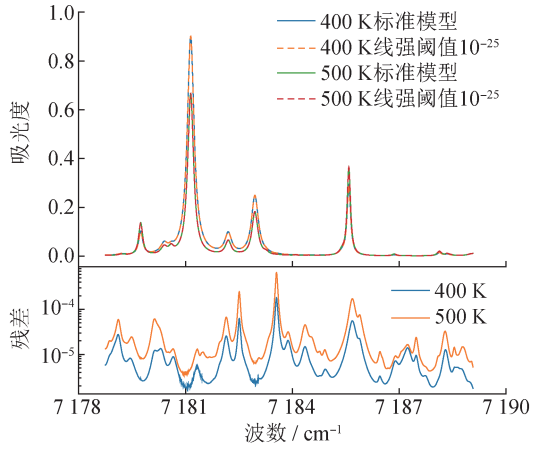


图8　线翼截止准则的算法设计流程图

Fig.8　Algorithmic design flowchart of the line wing cutoff criteria

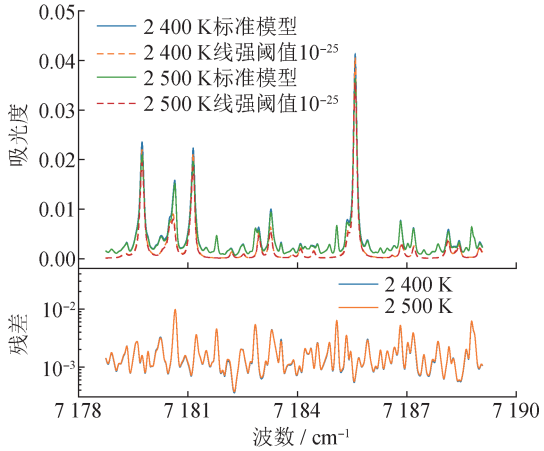
2.3　谱线数据库的优化

HITEMP数据库包含大量的谱线，仅H_2O就有超过1亿条跃迁谱线被记录，在本文关注的近红外6 500 ~ 8 000 cm^{-1}波数范围内谱线数量约850万条，而HITRAN数据库在该波数范围内谱线数量仅2.4万余条。原因在于HITEMP数据库包含了大量在高温下才表现出明显吸收的谱线，这些谱线数量多且分布密集，在常温下的线强度普遍小于10^{-25} $cm^{-1}/(mol\cdot cm^{-2})$，但都具有很高的低态能量值。图9展示了按照线强阈值筛选后计算的吸收光谱曲线和计算残差曲线，显然在低温时，对吸收谱线按照数据库提供的线强值进行筛选计算误差可忽略，但在高温时，由于谱线筛选剔除了高温敏感热线吸收的贡献，产生了不可忽略的计算误差，故不能按照简单的线强阈值判断该谱线是否



(a) 400 K和500 K吸收光谱计算对比图

(a) Comparison of absorption spectrum calculation between 400 K and 500 K



(b) 2 400 K和2 500 K吸收光谱计算对比图

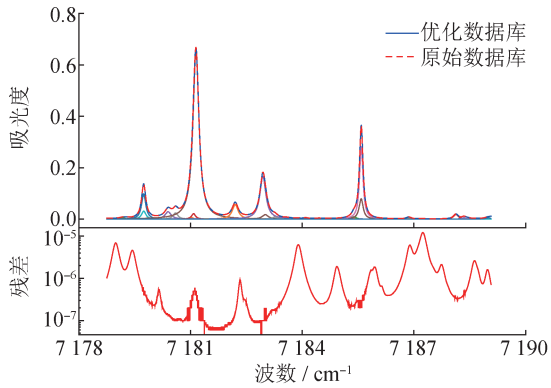
(b) Comparison of absorption spectrum calculation between 2 400 K and 2 500 K

图9　线强阈值筛选前后不同温度下计算的吸收光谱曲线对比

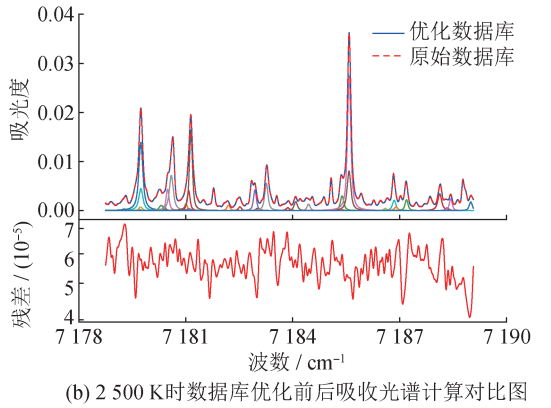
Fig.9　Comparison of absorption spectral curves calculated at different temperatures before and after line-intensity threshold screening

应参与模型的建立。同时，图 9 展示了高温和低温范围内 100 K 温差下的计算残差，无论在高温范围还是低温范围，100 K 的温差下不同线强阈值的计算模型残差处于同一个量级。

为了提高基于 HITEMP 数据库的吸收光谱模型的计算效率，同时保证计算精度，本文计算了不同温度点（从 300 K 到 3 000 K，间隔为 100 K）处的谱线线强度，并在对应温度点处筛选出谱线强度大于阈值线强度 10^{-25} cm^{-1}/(mol·cm^{-2})的所有谱线，并对筛选出的谱线按照谱线跃迁频率进行合并处理，得到备选跃迁数据组，最后在 HITEMP 数据库中提取出所有备选跃迁作为优化后的 HITEMP 谱线数据库。图 10 仿真计算了水分子在 7 179 ~ 7 189 cm^{-1} 范围内不同温度点处基于原始数据库和优化数据库的吸收光谱，图中的细虚线为逐线计算中所有参与计算的跃迁谱线的吸光度曲线。结果表明基于优化数据库的吸收光谱计算结果具有良好的计算精度，低温时残差在 10^{-7} ~ 10^{-5} 量级，高温时残差在 10^{-5} 量级。优化前水分子在 6 500 ~ 8 000 cm^{-1} 范围内有 8 506 193 条谱线数据，优化后为 347 964 条，使用优化数据库的吸收光谱计算效率提升了 25 倍。



(a) 500 K时数据库优化前后吸收光谱计算对比图
(a) Comparison of absorption spectrum calculations before and after database optimization at 500 K



(b) 2 500 K时数据库优化前后吸收光谱计算对比图
(b) Comparison of absorption spectrum calculations before and after database optimization at 2 500 K

图 10 使用优化前后 HITEMP 数据库计算的吸收光谱对比
Fig.10 Comparison of absorption spectra calculated by HITEMP database before and after optimization

对所建立的模型进行优化的目的是在确保计算精度的前提下，尽可能地实现快速计算。减少参与逐线计算的谱线数量，是线翼截止准则和谱线数据库优化的目的，也是计算误差的主要来源。而线型函数的不同简化计算模型也将导致不同程度的误差。本文将与理论模型误差控制在 10^{-5} 量级，完全满足实际应用中对理论吸收光谱的精确计算需求。

3 结论

针对吸收光谱测量技术中宽光谱测量对于吸收光谱高精度快速计算模型的依赖，本文基于 HITEMP 数据库建立了分子吸收光谱逐线计算理论模型，并与“SpectraPlot. com”仿真结果比较，验证了逐线计算模型建立的准确性。通过比较 5 种针对 CPF 函数计算简化模型的计算精度和效率，确定了利用基于 Zaghloul-2017 模型的 pCqSDHC 函数实现线型函数的快速计算。仿真分析了不同截断波数的吸收光谱，并在 10^{-5} 误差范围确定了基于固定波数截断结合谱线半宽等倍数截断的线翼截止准则。最后针对 HITEMP 数据库大量的跃迁谱线，在不同温度点处根据线强阈值进行筛选，以水分子在 6 500 ~ 8 000 cm^{-1} 范围为例，谱线数量从 850 万条简化到 34 万条，优化后吸收光谱计算误差在 10^{-5} 量级，在满足计算精度的要求下将平均计算速度提升了 25 倍。

本文所建立的光谱计算模型基于逐线计算，对于 HITEMP 数据库中的所有分子均适用，且从线型函数的快速计算、线翼截止准则以及谱线数据库的优化三个方面逐步对计算模型进行优化，所建立的优化准则也具有普适性，最终建立了基于 HITEMP 数据库的分子吸收光谱快速高精度计算模型，为基于宽带超连续吸收光谱测量技术的发展提供理论计算模型基础。

尽管本文对基于HITEMP数据库的分子吸收光谱模型进行了多方面的优化，但是HITEMP数据库中数据量庞大，以水分子为例，优化后的光谱跃迁数量约为原始数量的4 %，其数据量仍然庞大。为了更好地满足实际应用中对于快速计算的需求，可以采取两方面的策略：一方面，依赖于更多线型函数快速计算模型的发展，以提升计算效率。另一方面，可以结合具体频率范围的使用情况，对跃迁谱线进行合并处理，以进一步减少谱线数量，提高计算速度。

参考文献

[1] 洪延姬. 燃烧场吸收光谱诊断技术研究进展[J]. 实验流体力学,2014,28(3):12-25.
HONG Y J. Progress in absorption spectroscopy diagnosis techniques for combustion flowfields[J]. Journal of Experi - ments In Fluid Mechanics, 2014, 28(3): 12-25. (in Chinese)

[2] LIU C, XU L. Laser absorption spectroscopy for combustion diagnosis in reactive flows: A review[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2019, 54(1): 1 - 44.

[3] 李春圆, 王中宇, 常海涛,等. 可调谐半导体激光吸收光谱测温谱线选择[J]. 计测技术,2019,39(6):13-19.
LI C Y,WANG Z Y,CHANG H T,et al. Tunable diode laser absorption spectroscopy temperature measurement line selection [J]. Metrology & Measurement Technology, 2019, 39(6):13-19. (in Chinese)

[4] 梅园园,蔡静,常海涛,等 . 干扰吸收峰影响下 TDLAS 温度测量方法研究[J]. 计测技术, 2022, 42(4): 27-34.
MEI Y Y, CAI J, CHANG H T, et al. Method of TDLAS temperature measurement under influence of interference absorption peak[J]. Metrology & Measurement Technology, 2022, 42(4) :27-34. (in Chinese)

[5] HADJIAGHAIE VAFAIE R, HOSSEINZADEH G. Using a photoacoustic cell for spectroscopy of toxic air pollutants including CO_2, SO_2 and NO gases[J/OL]. Sustainability, 2023.

[6] WANG J, SANDERS S T, JEFFRIES J B, et al. Oxygen measurements at high pressures with vertical cavity surface - emitting lasers [J/OL]. Applied Physics B, 2001, 72 (7): 865-872.

[7] SIMMS J M, AN X, BRITTELLE M S, et al. Simultaneous optimization method for absorption spectroscopy postprocessing[J/OL]. Applied Optics, 2015.

[8] BLUME N G, EBERT V, DREIZLER A, et al. Broadband fitting approach for the application of supercontinuum broadband laser absorption spectroscopy to combustion environments [J/OL]. Measurement Science and Technology, 2016, 27(1).

[9] WANG Z Z, ZHOU W, KAMIMOTO T, et al. Two-dimensional temperature measurement in a high-temperature and high-pressure combustor using computed tomography tunable diode laser absorption spectroscopy (CT-TDLAS) with a wide-scanning laser at 1335 - 1375 nm[J/OL]. Applied Spectroscopy, 2020, 74(2): 210-222.

[10] WANG Z Z, ZHOU W, YAN J, et al. Application of 2D temperature measurement to a coal-fired furnace using CT-TDLAS [J/OL]. Measurement Science and Technology, 2020, 31(3).

[11] 艾苏曼, 邓昊, 黄安,等. 基于宽波段吸收光谱测温方法的影响因素数值研究[J]. 光学学报, 2022, 42(18): 225-233.
AI S M, DENG H, HUANG A, et al. Numerical study on the influencing factors of wideband absorption spectroscopic temperature measurement method[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(18): 225-233. (in Chinese)

[12] GORDON I E, ROTHMAN L S, HARGREAVES R J, et al. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database [J/OL]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2022.

[13] FISCHER J, GAMACHE R R, GOLDMAN A, et al. Total internal partition sums for molecular species in the 2000 edition of the HITRAN database[J/OL]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2003, 82(1-4): 401-412.

[14] NGO N H, LISAK D, TRAN H, et al. An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes[J/OL]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013: 89-100.

[15] GOLDENSTEIN C S, MILLER V A, MITCHELL SPEARRIN R, et al. SpectraPlot. com: Integrated spectroscopic modeling of atomic and molecular gases [J/OL]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017: 249-257.

[16] CYGAN A, LISAK D, WÓJTEWICZ S, et al. High-signal

-to-noise-ratio laser technique for accurate measurements of spectral line parameters[J/OL]. Physical Review A, 2012.

[17] LONG D A, BIELSKA K, LISAK D, et al. The air-broadened, near-infrared CO_2 line shape in the spectrally isolated regime: Evidence of simultaneous Dicke narrowing and speed dependence[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2011.

[18] TENNYSON J, BERNATH P F, CAMPARGUE A, et al. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report)[J/OL]. Pure and Applied Chemistry, 2014: 1931-1943.

[19] TRAN H, NGO N H, HARTMANN J M. Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles[J/OL]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013: 199-203.

[20] LISAK D, CYGAN A, BERMEJO D, et al. Application of the Hartmann-Tran profile to analysis of H_2O spectra[J/OL]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015: 221-230.

[21] KIM Y, LIM J S. Spectral line shape analysis using Hartmann-Tran profile for tunable diode laser absorption spectroscopy of water vapor at 1.39 μm[J/OL]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2020: 418-423.

[22] HUMLÍČE K J. Optimized computation of the voigt and complex probability functions[J/OL]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1982: 437-444.

[23] 林洁丽. 高分辨(饱和)分子光谱谱线线型,线宽及其应用的研究[D]. 武汉: 中国科学院研究生院(武汉物理与数学研究所), 2001.
LIN J L. Research on high-resolution (saturated) molecular spectral line shape, line width, and their applications [D]. Wuhan: Graduate University of the Chinese Academy of Sciences (Wuhan Institute of Physics and Mathematics), 2001. (in Chinese)

[24] MCLEAN A B, MITCHELL C E J, SWANSTON D M. Implementation of an efficient analytical approximation to the Voigt function for photoemission lineshape analysis[J/OL]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1994: 125-132.

[25] ZAGHLOUL MOFREHR, ALI AHMEDN. Algorithm 916: Computing the Faddeyeva and Voigt functions[J]. ACM Transactions on Mathematical Software, 2012.

[26] ZAGHLOUL M R. Algorithm 985: Simple, efficient, and relatively accurate approximation for the evaluation of the Faddeyeva function[J/OL]. ACM Transactions on Mathematical Software, 2017: 44(2) 1-9.

(本文编辑: 刘宇轩)

第一作者: 钱宝健(1999—),男,硕士研究生,主要研究方向为吸收光谱测温。

通讯作者: 蔡静(1976—),女,研究员,博士,主要从事与温度相关的计量、测试和科研工作。