

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2025.04.004
CSTR: 32220.14.gk202504004

基于7.6 μm 量子级联激光探测氧化亚氮

周彧¹, 王莉¹, 查申龙^{2*}

(1 蚌埠学院数理学院, 安徽 蚌埠 233030;
2 安庆师范大学电子工程与智能制造学院, 安徽 安庆 246133)

摘要: 温室效应对地球环境气候有着巨大的影响, 因此对温室气体的准确探测有着重要的意义。作为重要的温室气体之一, 氧化亚氮 (N_2O) 的温室效应潜能远高于二氧化碳 (CO_2)。然而, 相比较于被广泛研究的 CO_2 和甲烷 (CH_4), 关于 N_2O 的相关研究却相对匮乏。本文基于国内自主研发的7.6 μm 中红外量子级联激光建立了一套 N_2O 探测实验系统并开展了 N_2O 的探测研究。该系统采用波长调制吸收光谱技术, 以 1307.66 cm^{-1} 处的 N_2O 吸收谱线作为探测对象。首先通过对一定浓度 N_2O 气体在不同调制振幅下的信号探测, 确定系统的最佳调制振幅; 然后在最优实验条件下对不同浓度的 N_2O 气体进行测量, 获得系统的信号- N_2O 浓度定标曲线。实验结果表明系统的 N_2O 体积分数的最小探测极限为 1.34×10^{-9} , 满足大气 N_2O 气体的测量需要。利用此探测系统对空气中 N_2O 气体进行6 h连续探测, 获得6 h内 N_2O 气体的平均体积分数为 325×10^{-9} , 与大气 N_2O 体积分数 320×10^{-9} 相当。

关键词: 量子级联激光器; 氧化亚氮; 波长调制吸收光谱; 痕量气体探测

中图分类号: O433.1

文献标识码: A

文章编号: 1673-6141(2025)04-461-009

Detection of nitrous oxide based on 7.6 μm quantum cascade laser

ZHOU Yu¹, WANG Li¹, ZHA Shenlong^{2*}

(1 School of Mathematics and Physics, Bengbu University, Bengbu 233030, China;

2 School of Electronic Engineering and Intelligent Manufacturing, Anqing Normal University, Anqing 246133, China)

Abstract: The greenhouse effect has a great impact on the earth's environment and climate, so accurate detection of greenhouse gases is of great significance. As one of the important greenhouse gases, nitrous oxide (N_2O) has a much higher greenhouse effect potential than carbon dioxide (CO_2). However, compared to the widely studied CO_2 and methane (CH_4), there is less research on N_2O . In this paper, a system based on a domestically developed 7.6 μm mid infrared quantum cascade laser was established for atmospheric N_2O detection. The system adopts wavelength modulation and the second harmonic detection technology, with the N_2O absorption line at 1307.66 cm^{-1} as the target line. Firstly, the optimal modulation amplitude of the system was determined by detecting the second harmonic signal of a certain concentration of N_2O at

基金项目: 国家自然科学基金 (62205005), 安徽省教育厅自然科学研究重点项目 (KJ2020A0752, 2022AH051923), 蚌埠学院自然科学研究一般项目 (2022ZR01)

作者简介: 周彧 (1986-), 安徽合肥人, 博士, 讲师, 主要从事高灵敏度激光光谱技术应用方面的研究。E-mail: bbxyzyhu@126.com

收稿日期: 2024-03-15; **修改日期:** 2024-06-26

***通信作者:** E-mail: zslwinner@163.com

different modulation amplitudes. Then under the optimal experimental conditions, N_2O gas with different concentrations was measured, and the signal-volume fraction calibration curve of the system was obtained. The results showed that the minimum detection limit of N_2O volume fraction of the system was 1.34×10^{-9} , indicating that the system can meet the needs of atmospheric N_2O measurement. A 6-hour detection of N_2O was further carried out, and the averaged volume fraction of N_2O during detection was 325×10^{-9} , which is equivalent to the well-known volume fraction of atmospheric N_2O of 320×10^{-9} .

Key words: quantum cascade laser; nitrous oxide; wavelength modulation absorption spectroscopy; trace gas detection

0 引言

氧化亚氮 (N_2O) 是导致全球变暖和气候变化的主要大气温室气体之一^[1,2]。相比而言,大气中的 N_2O 浓度远小于 CO_2 , 但其温室效应潜能却是 CO_2 的 310 倍, 且寿命也远长于 CO_2 ^[1,3]。现在大气中的 N_2O 含量 (体积分, 全文同) 正以每年 0.7×10^{-9} 的速率增加, 其含量比工业革命前增加了 19%, 达到 320×10^{-9} ^[1,4]。因此, 对 N_2O 进行高精度和高灵敏度的测量有助于人们进一步了解全球变暖和气候变化。

量子级联激光器 (QCL) 是由美国贝尔实验室于 1994 年研制出的一种新型激光器, 其受激辐射是通过量子阱间的电子跃迁产生, 且激射波长由量子阱层的厚度决定^[5]。与传统的二极管激光器、基于差频产生的相干光源以及光参量振荡器 (OPO) 相比, QCL 激光器具有体积小、线宽窄、功率高、可在室温工作以及波长可调谐范围宽等优点。而另一方面, 激光光谱检测技术具有可靠性高、响应速度快、可快速实时检测等特点, 被广泛应用于大气温室气体探测^[6-16]。因此, QCL 激光器与激光光谱检测技术的结合受到广泛关注。

近年来, 基于 QCL 激光器的 N_2O 探测实验研究相继报道, 其中使用最广泛的技术为可调谐吸收光谱技术。如 Cao 等^[10] 使用 $7.73 \mu\text{m}$ 的 QCL 激光器对空气中的 N_2O 进行探测, 其检测灵敏度达到 1.7×10^{-9} 。Li 等^[11] 使用有效光程长为 76 m 的多通池结合 $4.5 \mu\text{m}$ 的连续波长 QCL (CW-QCL) 探测空气中的 N_2O , 探测极限可以达到 1.15×10^{-9} 。Liu 等^[12] 采用 $1.653 \mu\text{m}$ 和 $4.56 \mu\text{m}$ 的两个激光器对大气中的 CO 、 N_2O 和 CH_4 进行同时探测, 获得的检测限分别为 6.36×10^{-9} 、 4.9×10^{-9} 和 23.6×10^{-9} 。谈图等^[13] 利用 $4.3 \mu\text{m}$ 外腔 QCL 结合小型光学多通吸收池实现了大气中 N_2O 的高灵敏度探测, 检测极限为 2×10^{-9} 。Sun 等^[14] 基于 $3.939 \mu\text{m}$ 的带间级联激光器, 结合新型锁频技术和免标定波长调制吸收光谱技术, 实现了对 N_2O 的探测, Allen 方差表明在 1 s 的积分时间下探测限可以达到 20×10^{-9} , 在 40 s 的积分时间下, 探测限可达到 5×10^{-9} 。Cao 等^[15] 使用 $4.53 \mu\text{m}$ 的量子级联激光结合光声光谱技术研究了湿度对 N_2O 信号的影响, 结果表明水汽可以提高 N_2O 气体的信号, 并在水汽浓度为 2.3% 的条件下获得了 28×10^{-9} 的最小探测限。此外石英音叉增强型光声光谱技术^[16] 也被应用于 N_2O 的探测。

然而, 以上基于 QCL 的 N_2O 的探测基本都是利用国外研发的商用 QCL 光源, 基于国内自主研发的 QCL 激光器进行的探测研究还鲜见报道。本文采用中国科学院半导体研究所自主研发的 $7.6 \mu\text{m}$ QCL 作为光源, 以 N_2O 位于 1307.66 cm^{-1} 的强吸收线作为探测目标, 采用波长调制吸收光谱技术, 实现了对大气 N_2O 气体的探测。

1 谐波探测理论

已有文献对波长调制吸收光谱技术的理论进行了详尽的阐述^[17-19]。其基本原理如下: 当一束强度为 I_0 、频率为 ν 的单色激光穿过程为 L 的气体介质后, 其出射光强 I 的计算公式为

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

式中 $\alpha(\nu)$ 是气体吸收系数, 计算公式为

$$\alpha(\nu) = N\sigma(\nu) = NS\Phi(\nu), \quad (2)$$

式中 N 是分子数密度, $\sigma(\nu)$ 是吸收截面, S 是吸收线强, $\Phi(\nu)$ 是谱线吸收线型。

进行谐波探测时, 当激光器的注入电流叠加一个频率为 f_m 的正弦波时, 激光输出的瞬时频率 $\nu(t)$ 表示为

$$\nu(t) = \nu_0 + \beta \cos(2\pi f_m t), \quad (3)$$

式中 ν_0 为激光器的中心频率, β 是调制振幅。引入调制系数 M , 其计算公式为

$$M = \frac{\beta}{\gamma}, \quad (4)$$

式中 γ 是吸收谱线的半峰半宽。则瞬时吸收系数的傅里叶级数可写为

$$\alpha[\nu(t)] = \alpha[\nu_0 + \beta \cos(2\pi f_m t)] = - \sum_{n=0}^{+\infty} H_n(\nu_0, \beta) \cos(n2\pi f_m t). \quad (5)$$

根据文献 [19], 在实际应用中通常采用二次谐波探测 ($n=2$), 同时令 $\theta = 2\pi f_m t$, 则有

$$H_2(\nu_0, \beta) = - \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \alpha(\nu_0 + \beta \cos \theta) \cos(2\theta) d\theta. \quad (6)$$

对于谐波探测, 通常气体吸收较弱, 一般满足 $\alpha(\nu)L \leq 0.1$, 再结合式 (2) 和式 (6), 得到二次谐波信号的傅里叶系数

$$H_2(\nu_0, \beta) = \frac{-NSL}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \Phi(\nu_0 + \beta \cos \theta) \cos(2\theta) d\theta. \quad (7)$$

获得的二次谐波信号包含气体吸收信息, 在已知 I_0 、 L 时, 可以通过二次谐波信号反推待测气体的浓度。调制系数 M 会影响信号幅值和信噪比, 对于二次谐波探测, 当 $M = 2.2$ ^[19] 时, 二次谐波信号最优。

2 实验系统设计

2.1 谱线选择

根据 HITRAN 数据库^[20]可知: 1) N_2O 在 QCL 激光器可调谐范围内具有多条强吸收线, 因此可以使用 QCL 激光器作为探测光源; 2) 在 QCL 激光器调谐范围内, 除了有 N_2O 气体的吸收谱线外, 还有 CH_4 和 H_2O 分子的吸收谱线, 因此需要进行模拟计算以确定最佳的 N_2O 吸收谱线。假定有效光程长为 100 m、压强为 9.6 kPa 时, 基于 HITRAN 数据库, 对体积分数分别为 320×10^{-9} 、 2×10^{-6} 和 1% 的 N_2O 、 CH_4 和 H_2O 气体进行模

拟计算,结果如图1所示。从图中可以看出,位于 1307.66 cm^{-1} 的 N_2O 吸收谱线在具有较强吸收的同时,受 CH_4 和 H_2O 的吸收干扰最小。因此,选择这条谱线作为探测目标谱线。图2为压强为 20 kPa 和 9.6 kPa 时, H_2O 和 N_2O 的吸收模拟计算结果。从图中可以看出,当压强为 9.6 kPa 时, N_2O 吸收谱线受到 H_2O 吸收尾翼的影响较小,同时本身的吸收强度也没有大的变化,因此对 N_2O 气体探测研究的压力条件选为 9.6 kPa 。

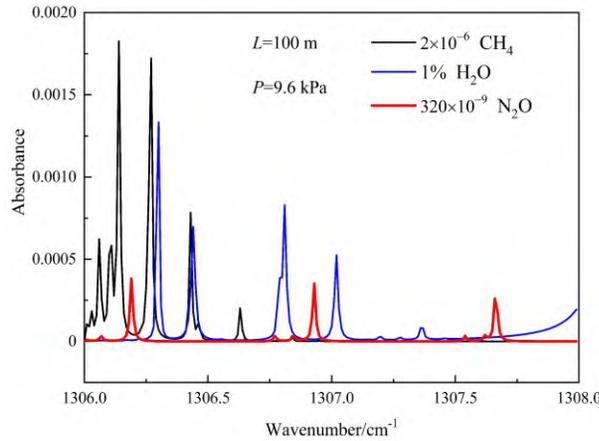


图1 有效吸收光程为 100 m 、压强为 9.6 kPa 时给定浓度的 N_2O 、 CH_4 和 H_2O 模拟吸收结果

Fig. 1 Simulated absorption lines for N_2O , CH_4 and H_2O at given concentrations with an effective absorption optical path of 100 m and a pressure of 9.6 kPa

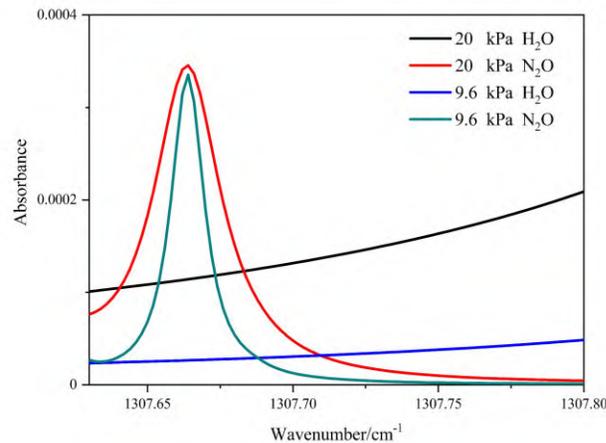


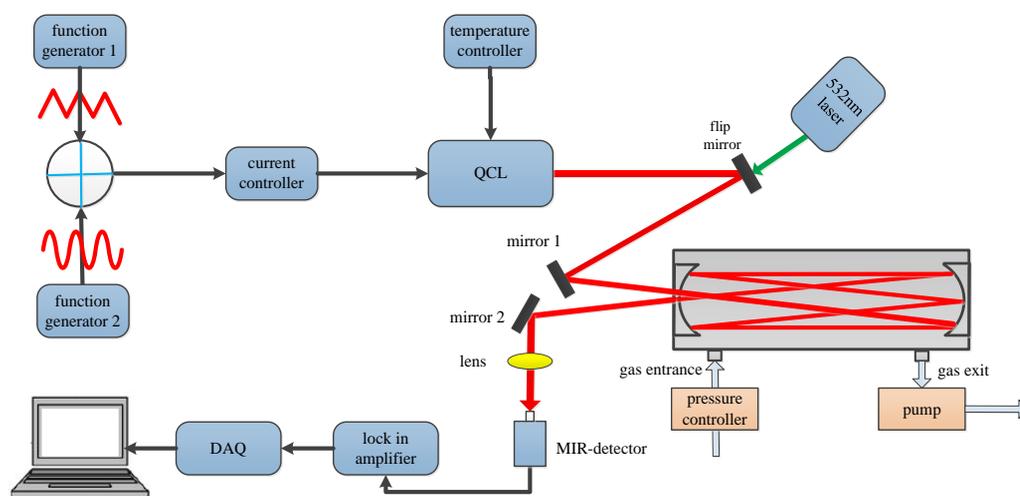
图2 20 kPa 和 9.6 kPa 时 H_2O 和 N_2O 的吸收谱对比

Fig. 2 Comparison of N_2O and H_2O absorption spectra at 20 kPa and 9.6 kPa

2.2 实验系统

图3是基于 $7.6\text{ }\mu\text{m}$ QCL激光器搭建的 N_2O 气体探测系统。光源为国内自主研发的 $7.6\text{ }\mu\text{m}$ QCL激光器,其电流调谐系数为 $-0.0108\text{ cm}^{-1}/\text{mA}$,温度调谐系数为 $-0.2446\text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C}$,最大输出功率为 6.3 mW 。文献[10]中的QCL激光器(Corning Inc.)输出功率可达 130 mW ,其电流调谐系数为 $-0.014\text{ cm}^{-1}/\text{mA}$,温度调谐系数为 $-0.09\text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ 。与国外的QCL激光器相比较,自主研发的QCL激光器受温度影响更大,输出光功率较低。因此在使用中需要注意两点:1)温度能保持长期稳定在设定温度上;2)在进行气体探测时,可以通过选择对 N_2O 气体吸收更强的目标谱线、使用有效光程更长的光学多通池以及采用探测灵敏度更高的光谱探测技术,从而获得较好的探测性能。

使用激光控制器 (LDX3232 和 LDT-5980) 将激光器的工作温度和电流分别设置为 $11.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 413 mA , 其出射光波长为 1307.66 cm^{-1} , 此时对应的光功率为 3.5 mW 。两个信号发生器 (SP F120) 分别产生三角波和正弦波, 将两个信号叠加后加载在激光控制器上, 从而实现对激光器出射波长的扫描和调制。由于 QCL 激光器的出射光为不可见光, 因此先使用波长为 532 nm 的激光作为参考光进行光路调节, 再通过翻转镜片实现 QCL 出射光和参考光的重合。QCL 的出射光经过反射镜进入光学多通池 (Aerodyne-Model-5612)。该多通池基长为 62 cm , 光束可在其中经过反射 182 次实现 100 m 的有效程长。从多通池中出射的 QCL 激光经透镜汇聚到探测器 (Vigo, MCT) 上, 探测器的输出信号通过锁相放大器 (Stanford research systems, SR830) 进行 $2f$ (f 为激光器的调制频率) 解调。解调得到的 $2f$ 信号通过高速采集卡 (NI -6210) 采集并输入计算机。待测 N_2O 气体由气泵抽入多通池中, 气体在进气口处经干燥管干燥, 避免水汽对测量结果的影响。通过压力控制器 (MKS Inc, Type 640B) 将多通池中的压力保持在 9.6 kPa 。

图3 N_2O 探测系统结构示意图Fig. 3 Schematic of N_2O sensor system

3 实验结果与分析

3.1 最佳调制振幅

实验采用波长调制吸收光谱技术。图4 (a) 是不同调制振幅下 N_2O 气体的二次谐波信号, 表明 $2f$ 信号与调制幅值有关, 即通过测量不同调制幅值下的 $2f$ 信号, 可以获得最佳的调制幅值。向多通池中充入体积分数为 10×10^{-6} 的 N_2O 气体, 三角波参数设置为频率 2 Hz 、幅值 100 mV , 正弦波参数设置为频率 14 kHz , 改变正弦波的调制幅值从而获得 $2f$ 信号随调制幅值的变化曲线, 如图4 (b) 所示。在给定条件下, 发现最佳调制幅值为 30 mV 。

3.2 N_2O 气体探测

随后在 30 mV 的调制幅值下对 N_2O 气体进行探测研究。三角波频率为 2 Hz 、幅值为 100 mV , 正弦波频率为 14 kHz 、幅值为 30 mV 。锁相放大器的积分时间设置为 1 ms , 灵敏度设置为 1 V 。使用高纯氮气对体积分数为 10×10^{-6} 的 N_2O 气体进行不同程度的稀释, 并利用直接吸收光谱技术对稀释后的样品进行浓度标定。

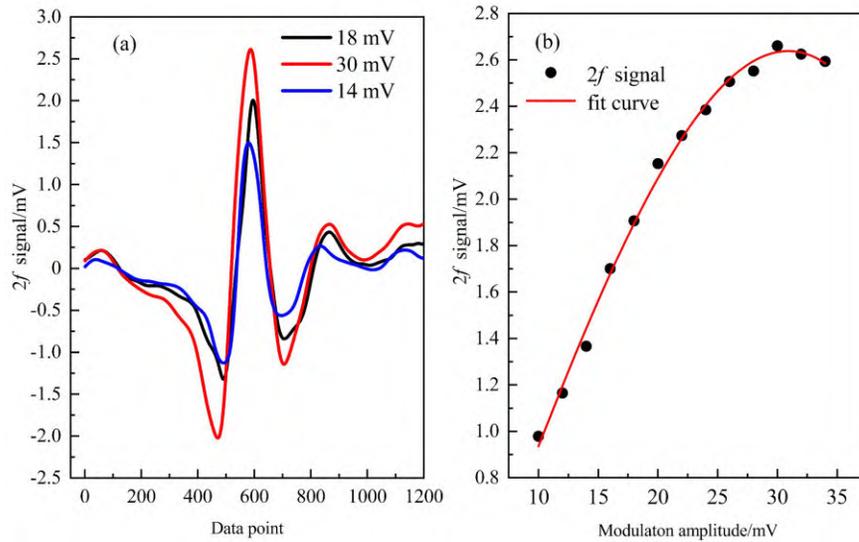


图4 不同调制振幅下 N_2O 气体的二次谐波信号。(a)信号图;(b)关系曲线

Fig. 4 The $2f$ signals of N_2O gas at different modulation amplitudes. (a) Signal graph; (b) relationship curve

获得 N_2O 气体二次谐波信号与 N_2O 气体不同体积分数之间的对应关系,如图5所示。通过线性拟合,获得的二次谐波信号 S_{2f} 与 N_2O 体积分数的关系为

$$S_{2f} = -0.046 + 0.00166c, \quad (8)$$

式中 c 为气体体积分数。该定标曲线线性拟合系数达到99.915%。在对探测系统进行定标后,对于任一浓度的待测 N_2O 气体,在得到待测气体的二次谐波信号之后,可由式(8)计算获得该待测 N_2O 气体的体积分数。图6(a)为 1.6×10^{-6} 体积分数的 N_2O 标样气体的二次谐波信号,其峰值为2.633 mV,根据式(8)计算出该二次谐波峰值信号对应的气体体积分数为 1.613×10^{-6} ,与充入的气体标称体积分数相当,表明根据式(8)可以准确计算出待测气体的体积分数。图6(b)为无吸收时的 1σ 背景噪声,为0.0022 mV,由此计算得到系统的信噪比为1196,从而获得当压力9.6 kPa、锁相积分时间为1 ms时,系统的探测极限约为 1.34×10^{-9} 。

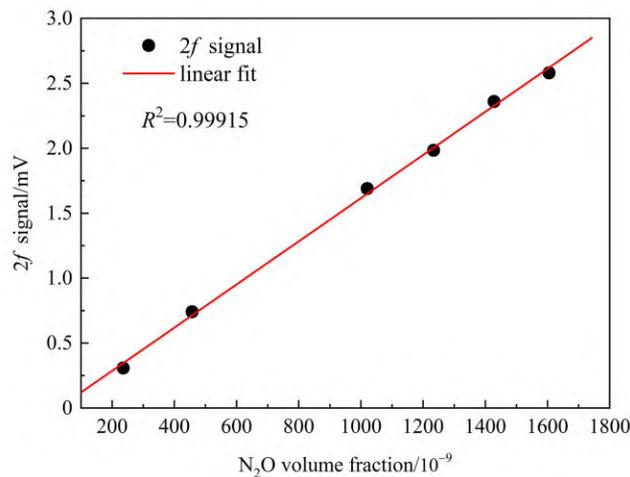


图5 N_2O 探测系统定标曲线

Fig. 5 Calibration curve of N_2O detection sensor

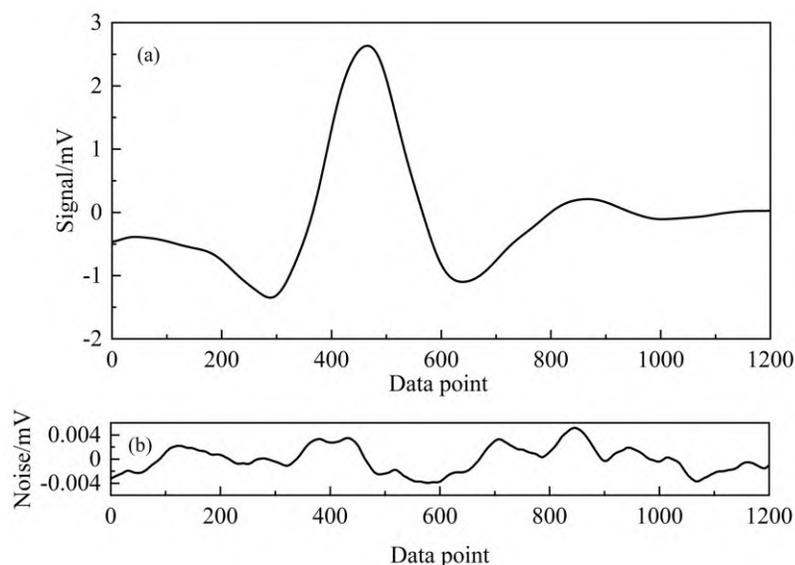


图 6 体积分数为 1.6×10^{-6} 的 N_2O 气体的信号图。(a) 二次谐波信号; (b) 无吸收时的背景噪声

Fig. 6 Signal of N_2O with a volume fraction of 1.6×10^{-6} . (a) Second harmonic signal; (b) background noise without absorption

进一步利用该探测系统对实际空气中的 N_2O 气体进行探测, 使用气泵将室外空气抽入多通池, 通过压力控制器将池内压强控制为 9.6 kPa。图 7 为空气中 N_2O 气体的一个典型的二次谐波信号, 其强度约为 0.498, 根据式 (8) 计算得到空气中 N_2O 气体的体积分数为 328×10^{-9} 。随后对空气中的 N_2O 气体进行 6 h 连续测量, 得到的 N_2O 气体体积分数如图 8 所示。由图可知, 6 h 内 N_2O 气体平均体积分数为 325×10^{-9} , 与大气 N_2O 气体平均体积分数 (320×10^{-9}) 基本一致。

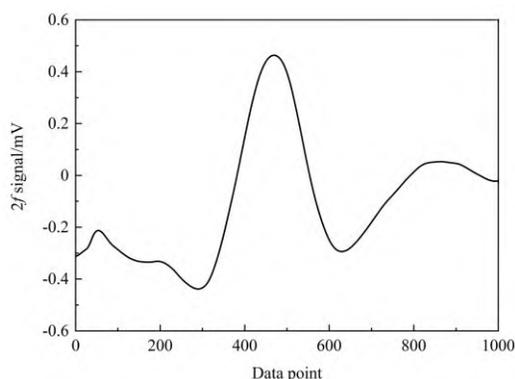


图 7 空气中 N_2O 气体的二次谐波信号

Fig. 7 $2f$ signal of N_2O in ambient air

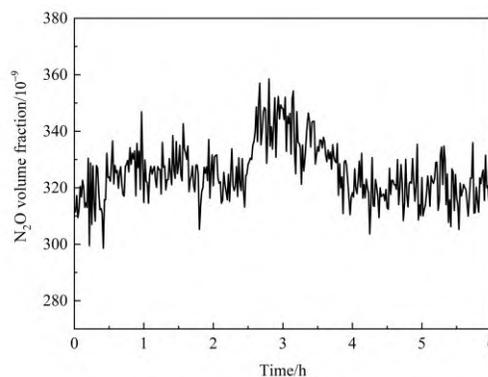


图 8 空气中 N_2O 气体体积分数连续 6 h 测量结果

Fig. 8 Continuous measurement of ambient N_2O volume fraction for 6 hours

与文献 [10] 中所设计的气体探测系统相比, 本文所用的国内自主研发的 QCL 激光器在 N_2O 气体吸收线处的功率远低于国外商用的 QCL 激光器, 但是对 N_2O 气体的探测性能基本相同: 文献 [10] 中在 2 s 的积分时间内 N_2O 气体的探测限为 1.7×10^{-9} , 本文在 1 s 的积分时间内得到的探测限为 1.34×10^{-9} 。对比结果表明采用国内自主研发的 QCL 激光器作为光源的 N_2O 气体探测系统可以达到国外同类探测系统的性能。

4 结 论

本文搭建了一套基于中红外量子级联激光器的大气 N_2O 气体探测系统,使用国内自主研发的 $7.6\ \mu\text{m}$ QCL激光器为光源,采用波长调制吸收光谱技术,对 N_2O 气体进行探测。在最优实验条件获得 N_2O 气体的定标曲线,确定系统的最小探测限为 1.34×10^{-9} 。对空气中 N_2O 气体连续6 h的测量平均结果为 325×10^{-9} ,该结果与空气中 N_2O 的含量基本一致。

参 考 文 献:

- [1] Stocker T F, Qin D H. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2013: 128-130.
- [2] Montzka S A, Dlugokencky E J, Bulter J H. Non- CO_2 greenhouse gases and climate change [J]. *Nature*, 2011, 476: 43-50.
- [3] Castillo P, Sydoryk I, Gross B, *et al.* Ambient detection of CH_4 and N_2O by Quantum Cascade Laser [J]. *SPIE Proceedings*, 2013, 8718: 67-78.
- [4] Ravishankara A R, Daniel J S, Portmann R W. Nitrous oxide (N_2O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century [J]. *Science*, 2009, 326(5949): 123-125.
- [5] Faist J, Capasso F, Sivco D L, *et al.* Quantum cascade laser [J]. *Science*, 1994, 264(5158): 553-556.
- [6] Tian X, Zhu L W, Li L, *et al.* Calibration of cavity mirror reflectivity in off-axis integrated cavity output spectroscopy based on radio frequency noise sources [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2023, 18(5): 494-502.
田兴,朱乐文,李龙,等.基于射频噪声源下的离轴积分腔输出光谱技术中腔镜反射率标定研究[J].大气与环境光学学报,2023,18(5):494-502.
- [7] Wang R F, Peng J, Cao Y, *et al.* Double-enhanced multipass cell-based wavelength modulation spectroscopy CH_4 sensor for ecological applications [J]. *Optics Express*, 2023, 31(2): 3237-3248.
- [8] Ge H, Kong W P, Wang R, *et al.* Simple technique of coupling a diode laser into a linear power buildup cavity for Raman gas sensing [J]. *Optics Letters*, 2023, 48(8): 2186-2189.
- [9] Wan F, Wang R, Ge H, *et al.* Optical feedback frequency locking: Impact of directly reflected field and responding strategies [J]. *Optics Express*, 2024, 32(7): 12428-12437.
- [10] Cao Y C, Sanchez N P, Jiang W Z, *et al.* Simultaneous atmospheric nitrous oxide, methane and water vapor detection with a single continuous wave quantum cascade laser [J]. *Optics Express*, 2015, 23(3): 2121-2132.
- [11] Li J S, Deng H, Sun J, *et al.* Simultaneous atmospheric CO , N_2O and H_2O detection using a single quantum cascade laser sensor based on dual-spectroscopy techniques [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 231: 723-732.
- [12] Liu N W, Xu L G, Zhou S, *et al.* Simultaneous detection of multiple atmospheric components using an NIR and MIR laser hybrid gas sensing system [J]. *ACS Sensors*, 2020, 5(11): 3607-3616.
- [13] Tan T, Liu K, Wang G S, *et al.* Research on high sensitivity measurement of N_2O and CO based on MIR-QCL and novel compact multi-pass gas cell [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(2): 0230005.
谈图,刘锟,王贵师,等.基于中红外QCL激光和新型多通池高灵敏度测量 CO 和 N_2O 的研究[J].光学学报,2015,35(2):

0230005.

- [14] Sun C Y, Cao Y, Chen J J, *et al.* Atmospheric N_2O gas detection based on an inter-band cascade laser around 3.939 μm [J]. *Chinese Physics B*, 2020, 29(1): 010704.
- [15] Cao Y, Wang R F, Peng J, *et al.* Humidity enhanced N_2O photoacoustic sensor with a 4.53 μm quantum cascade laser and Kalman filter [J]. *Photoacoustics*, 2021, 24: 100303-100303.
- [16] Ma Y F, Lewicki R, Razeghi M, *et al.* QEPAS based ppb-level detection of CO and N_2O using a high power CW DFB-QCL [J]. *Optics Express*, 2013, 21(1): 1008-1019.
- [17] Hu Y J, Zhao X H, Zhang R, *et al.* Research on the effect of light intensity modulation on the line shape of the second harmonic in the wavelength modulation technology [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(11): 296-304.
胡雅君, 赵学珏, 张 锐, 等. 波长调制技术中光强调制对二次谐波线型的影响研究 [J]. 光学学报, 2013, 33(11): 296-304.
- [18] Sun K, Chao X, Sur R, *et al.* Wavelength modulation diode laser absorption spectroscopy for high-pressure gas sensing [J]. *Applied Physics B*, 2013, 110(4): 497-508.
- [19] Reid J, Labrie D. Second-harmonic detection with tunable diode lasers: Comparison of experiment and theory [J]. *Applied Physics B*, 1981, 26(3): 203-210.
- [20] Rothman L, Jacquemart D, Barbe A, *et al.* The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2005, 96(2): 139-204.