

Оценка влияния точности спектроскопической информации на результаты лидарных измерений метана с использованием экспертных списков линий

И.А. Василенко, С.А. Садовников, О.А. Романовский*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 16.03.2020 г.

Проведено сравнение спектров пропускания и коэффициентов поглощения метана для разных ширин аппаратной функции спектрального распределения мощности лазерного излучения при использовании разных источников спектроскопической информации. Получен экспертный список линий метана.

Ключевые слова: метан, метод дифференциального поглощения, экспертные списки линий; methane, differential absorption method, expert line lists.

Фоновое значение концентрации метана в приземном слое атмосферы составляет порядка 2 ppm. Его увеличение приводит к усилению парникового эффекта, так как метан интенсивно поглощает тепловое излучение Земли в ИК-области спектра. Поэтому требуется постоянный мониторинг распределения и динамики изменения концентрации CH_4 .

Для проведения мониторинга окружающей среды с помощью лидарного метода дифференциального поглощения (МДП) [1] очень важна точность параметров спектральных линий, таких как центр, интенсивность, полуширина и сдвиг, поскольку погрешности в этих данных приводят к существенным систематическим ошибкам в определении концентрации исследуемого вещества. Широко известные базы данных, например HITRAN [2] и GEISA [3], содержат информацию о колебательно-вращательных переходах молекул, но использовать эти базы нужно очень аккуратно, поскольку, несмотря на заявленные высокие точности всех вышеупомянутых параметров, для каждой молекулы в этих базах содержатся как экспериментальные, так и расчетные данные. Последние, в свою очередь, могут иметь ошибки в положениях центров линий (достигающие для некоторых молекул нескольких см^{-1}), в интенсивностях (достигающие 100%). При этом пользователь, не являясь специалистом в области спектроскопии высокого разрешения, может ошибочно использовать расчетные данные.

Чтобы избежать ошибок подобного рода, научное сообщество предложило пользоваться так называемыми экспертными списками линий, в частности для линий воды они были опубликованы в [4–5].

Экспертные списки линий — это подробные списки, которые включают в себя центры колебательно-вращательных линий поглощения молекул, определенные из известных экспериментальных данных, при этом интенсивности берутся из вариационного расчета. Эти списки хороши тем, что приведенные в них центры линий определяются с наилучшей экспериментальной точностью, так как значения верхних и нижних колебательно-вращательных уровней энергии усредняются по всем известным экспериментальным переходам, исключая слабые и искаженные линии.

Цель настоящей работы — оценка влияния точности спектроскопической информации на результаты лидарных измерений метана методом дифференциального поглощения с использованием экспертных списков линий.

Нами был проведен обзор литературных данных, из которых можно извлечь необходимую информацию для получения экспертного списка линий.

В работе [6] были представлены экспериментальные данные в широком спектральном диапазоне от 0 до 4800 см^{-1} . Исследование [6] включало в себя идентификацию линий (приписывание квантовых чисел) с использованием расчета, основанного на методе эффективного гамильтониана. Таким образом были получены списки линий в диапазоне $2750\text{--}5600 \text{ см}^{-1}$, в которых центры приведены с точностью $0,0001 \text{ см}^{-1}$ и интенсивности — 5%. Больше в этом диапазоне лабораторные спектры не регистрировали. Позже, в 2013 г., был опубликован вариационный расчет [7], который имел точность, по заявлению авторов, порядка $0,01 \text{ см}^{-1}$ для положений линий, 1–2% для интенсивностей переходов с квантовым числом $J < 10$ и 3–5% — с более высокими J .

Было проведено сравнение этого вариационного списка линий и списка из базы данных HITRAN2016 [2] (рис. 1). Видно, что для самых сильных

* Ирина Александровна Василенко (via@iao.ru); Сергей Александрович Садовников (sadsa@iao.ru); Олег Анатольевич Романовский (roa@iao.ru).

линий с интенсивностью порядка 10^{-21} – 10^{-19} $\text{см}^{-1}/\text{мол.}$ точность вариационного расчета достигает заявленных 1–2%, в то время как для более слабых линий некоторые переходы вообще отсутствуют.

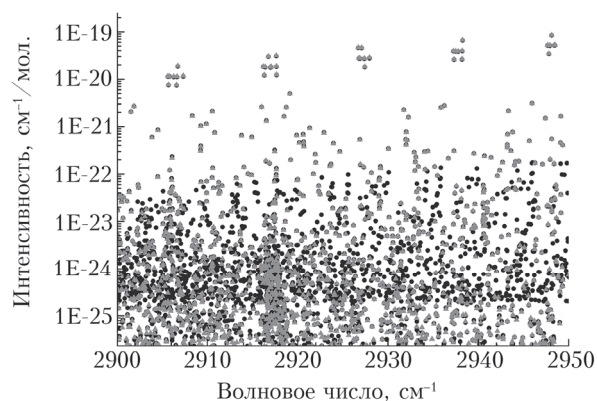


Рис. 1. Сравнение экспериментальных (серые треугольники) интенсивностей и интенсивностей, полученных вариационным методом [7] (черные точки)

Стоит отметить, что авторы в том же году опубликовали другую работу [8] с более полным набором колебательно-вращательных переходов. Сравнение экспериментальных интенсивностей линий с полученными в [8] показало, что точность определения последних, действительно, составляет 1–2%. Более того, основываясь на этом вариационном расчете,

авторы [8] сделали экспертный список линий по технологии, описанной выше.

Затем мы сравнили используемые при лидарном зондировании по МДП базы данных GEISA2015 и HITRAN2016. Известно, что чувствительность метода дифференциального поглощения в значительной степени зависит от ширины линии зондирующего лазерного излучения, и с ее увеличением чувствительность метода снижается [9]. Поэтому было проведено сравнение спектров пропускания и коэффициентов поглощения для разных ширин аппаратной функции спектрального распределения мощности лазерного излучения. Оказалось, что при ширине аппаратной функции спектрального распределения мощности лазерного излучения, равной 3 см^{-1} , отклонения в пропускании незначительные, что отображено на рис. 2, в, а именно: в спектре пропускания метана практически нет разницы, и относительная ошибка $(T_{\text{GEISA}}/T_{\text{HITRAN}} - 1) \cdot 100\% \approx 0,2\%$ (рис. 2, з). Можно сделать вывод, что максимальная погрешность, вносимая в результаты наших измерений пропускания, составит не более 1%.

Для подтверждения того, что при использовании разных баз данных и при более узкой линии лазерного излучения относительные ошибки становятся более существенными, было проведено сравнение спектров пропускания при разных ширинах аппаратной функции спектрального распределения мощности лазерного излучения. На рис. 2, а показано, что отклонения в значениях параметров,

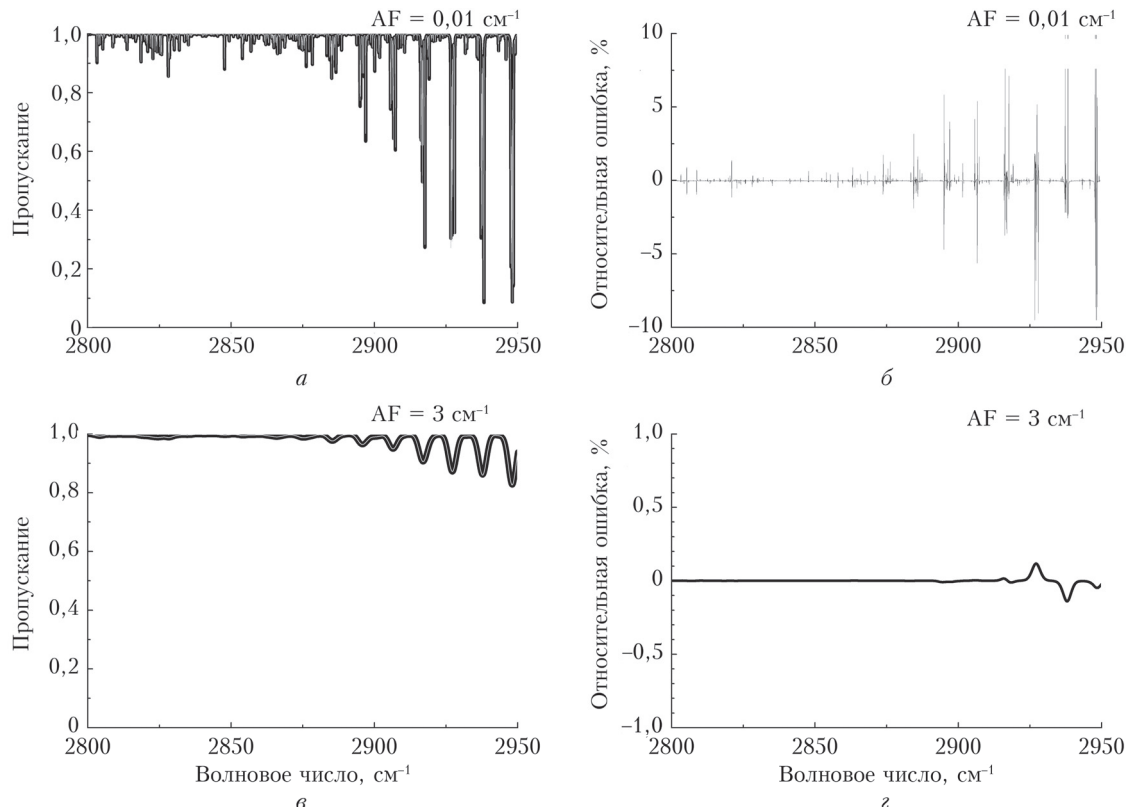


Рис. 2. Сравнение спектров пропускания, рассчитанных с использованием параметров линий из GEISA2015 [3] (серые кривые) и HITRAN2016 [2] (черные кривые); AF – ширина аппаратной функции

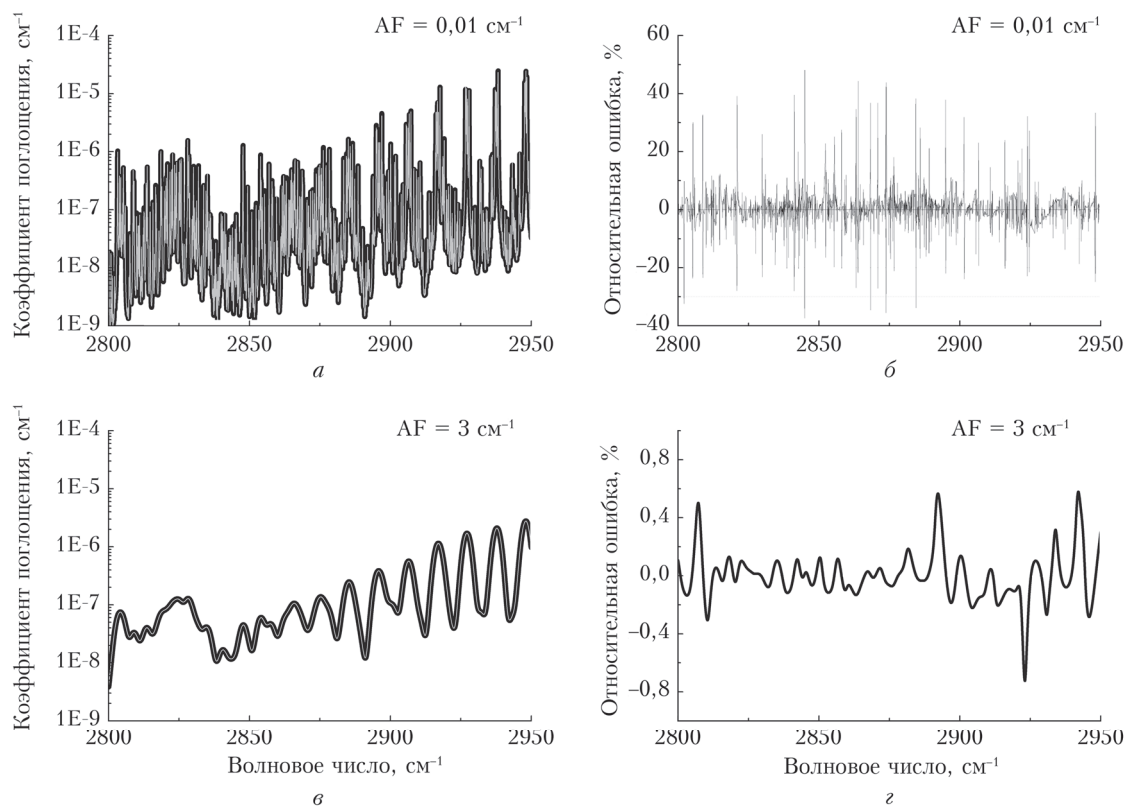


Рис. 3. Сравнение коэффициентов поглощения, рассчитанных с использованием параметров линий из GEISA2015 [3] (серые кривые) и HITRAN2016 [2] (черные кривые)

размещенных в базах данных [2] и [3], приводят к относительной ошибке в расчете пропускания порядка 10% при ширине аппаратной функции $0,01 \text{ см}^{-1}$. Если выделить диапазон $2916\text{--}2923 \text{ см}^{-1}$, в котором расположены информативные линии поглощения метана, то максимальная ошибка для ширины аппаратной функции 3 см^{-1} составит всего 0,02%.

При сравнении коэффициентов поглощения с шириной аппаратной функции 3 см^{-1} отклонения между данными из разных источников составляют всего 0,8% (рис. 3, в, г), в то время как для ширины аппаратной функции $0,01 \text{ см}^{-1}$ — 50% (рис. 3, а, б).

Все расхождения в базах данных объясняются тем, что в GEISA отсутствует часть данных в рассматриваемом диапазоне. Особенно это касается тех колебательно-вращательных линий, которые находятся под одним контуром либо на крыле более сильных линий. С этой точки зрения корректнее использовать либо вариационные списки, как это сделано в HITRAN2016, либо формировать экспертные списки.

В ходе работы был составлен экспертный список колебательно-вращательных переходов метана в диапазоне $2800\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$, частоты для которых определялись из верхних и нижних экспериментальных уровней энергии [6] с использованием метода Ридберга—Ритца [10], а интенсивности были взяты из нового вариационного расчета [11]. Стоит отметить, что эта процедура не является тривиаль-

ной, поскольку молекула метана — это молекула типа сферического волчка, и поэтому она обладает высокой симметрией, из-за чего возникают сильные резонансные взаимодействия не только в рамках одной подгруппы, но и межподгруппные. Таким образом, при приписывании колебательно-вращательных квантовых чисел может возникнуть неоднозначность, и двум уровням энергии, принадлежащим разным колебательным состояниям, могут быть приписаны одинаковые квантовые числа. При появлении вариационного расчета для метана эта проблема была частично решена (процедура подробно описана в [11]). Однако возникает сложность в сопоставлении уровней энергии двух разных источников для одного и того же колебательно-вращательного уровня энергии: в одном источнике содержатся старые квантовые числа, а в другом — новые.

Было проведено сравнение коэффициентов поглощения, рассчитанных с использованием полученного экспертного списка и HITRAN2016 [2]. Оказалось, что относительная ошибка в коэффициентах поглощения составляет ~4% (рис. 4), а относительная ошибка в мощности отраженного сигнала при протяженности трассы в 1 км достигает 10%. Список линий метана доступен по ссылке <https://yadi.sk/d/Cgtjt0x1fEDSYA>.

Таким образом, можно сделать вывод, что использование различных баз данных может существенно влиять на точность восстановления профилей концентраций газовых составляющих атмосферы. Поэтому важно использовать экспертные списки

линий для повышения точности измерений. Безусловно, качество расчетных экспертных линий будет зависеть от точности как вариационного расчета, так и экспериментальных данных, из которых извлекаются частоты колебательно-вращательных переходов.

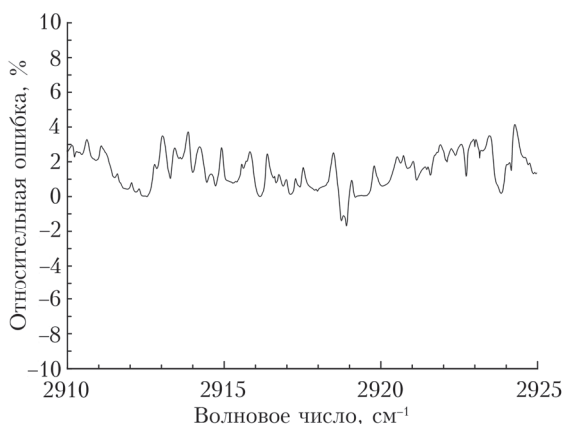


Рис. 4. Сравнение коэффициентов поглощения, рассчитанных с использованием параметров из экспертного списка линий и данных HITRAN2016 [2]

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (соглашение № 05.616.21.0118, уникальный идентификатор проекта RFMEFI61619X0118).

1. Долгий С.И., Невзоров А.А., Невзоров А.В., Makeev А.П., Романовский О.А., Харченко О.В. Лидарный комплекс для измерения вертикального распределения озона в верхней тропосфере–стратосфере // Оптика атмосфер. и океана. 2018. Т. 31, № 9. С. 764–770; Dolgii S.I., Nevzorov A.A., Nevzorov A.V., Makeev A.P., Romanovskii O.A., Kharchenko O.V. Lidar Complex for measurement of vertical ozone distribution in the upper troposphere–stratosphere // Atmos. Ocean. Opt. 2018. V. 31, N 6. P. 702–708.
2. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.-A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 3–69.
3. Jacquinet-Husson N., Armante R., Scott N.A., Chédin A., Crépeau L., Boutammine C., Bouhdaoui A.,

Crevoisier C., Capelle V., Boone C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Chris Benner D., Boudon V., Brown L.R., Buldyreva J., Campargue A., Coudert L.H., Devi V.M., Down M.J., Drouin B.J., Fayt A., Fittschen C., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hill C., Hodnebrog Ø., Hu S.-M., Jacquemart D., Jolly A., Jiménez E., Lavrentieva N.N., Liu A.-W., Lodi L., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A., Nielsen C.J., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E., Predoi-Cross A., Rotger M., Ruth A.A., Yu S.S., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Tyuterev V.I.G., Vander Auwera J., Voronin B.A., Makie A. The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 31–72.

4. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Chris Benner D., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Coudert L.H., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.I.G., Wagner G. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 4–50.
5. Lodi L., Tennyson J. Line lists for H₂¹⁸O and H₂¹⁷O based on empirical line positions and ab initio intensities // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113, N 11. P. 850–858.
6. Albert S., Bauerecker S., Boudon V., Brown L.R., Champion J.-P., Loëte M., Nikitin A., Quack M. Global analysis of the high resolution infrared spectrum of methane ¹²CH₄ in the region from 0 to 4800 cm⁻¹ // Chem. Phys. 2009. V. 356. P. 131–146.
7. Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. Predictions for methane spectra from potential energy and dipole moment surfaces: Isotopic shifts and comparative study of ¹³CH₄ and ¹²CH₄ // J. Mol. Spectrosc. 2013. V. 291. P. 85–97.
8. Tyuterev V., Tashkun S., Rey M., Kochanov R., Nikitin A., Delahaye T. Accurate spectroscopic models for methane polyads derived from a potential energy surface using high-order contact transformations // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117, N 50. P. 13779–13805.
9. Межерис П. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
10. Furtenbacher T., Császár A.G. MARVEL: Measured active rotational-vibrational energy levels. II. Algorithmic improvements // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113. P. 929–935.
11. Rey M., Nikitin A., Babikov Yu., Tyuterev V. TheoReTS – An information system for theoretical spectra based on variational predictions from molecular potential energy and dipole moment surfaces // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 138–158.

I.A. Vasilenko, S.A. Sadovnikov, O.A. Romanovskii. Assessment of the effect of spectroscopic information accuracy on the results of lidar measurements of methane using expert line lists.

The transmission spectra and methane absorption coefficients are compared for different instrumental functions of the spectral distribution of laser power using different sources of spectroscopic information. An expert list of methane lines is compiled.