

Ж.-М. Фло¹, К. Пикколо², Б. Карли², А. Перрен¹, Л.Х. Кудер¹,
Ж.-Л. Теффо³, Л.Р. Браун⁴

Параметры молекулярных линий для эксперимента MIPAS (Интерферометр Майкельсона для пассивного зондирования атмосферы)

¹ Лаборатория молекулярной фотофизики, Университет Париж-Юг, Франция

² Институт прикладной физики им. Н. Каррары, г. Флоренция, Италия

³ Лаборатория молекулярной и прикладной физики, Университет им. Пьера и Мари Кюри, Франция

⁴ Лаборатория реактивного движения, Калифорнийский технологический институт, США

Поступила в редакцию 16.01.2003 г.

Эксперимент MIPAS (интерферометр Майкельсона для пассивного зондирования атмосферы) проводился со спутника ENVISAT с использованием Фурье-спектрометра с целью получения инфракрасных лимбовых спектров атмосферы Земли из космоса с высоким разрешением. Возможности измерительной аппаратуры позволяли регистрировать вертикальные профили малых атмосферных газов каждые 75 с как днем, так и ночью с почти полным покрытием всего земного шара. Таким образом получались трехмерные картины состава атмосферы. Для обработки большого потока данных международной группой ученых в рамках контракта ESA была разработана оптимизированная программа потокового анализа данных MIPAS. В постоянном автоматическом режиме данная программа выдает вертикальные профили температуры и давления, а также концентраций таких газов, как O₃, H₂O, CH₄, HNO₃, N₂O и NO₂, для высот от 6 до 68 км. Для анализа и интерпретации лимбовых спектров требуется знание молекулярных параметров этих газов, а также мешающих газов. В данной статье описывается база данных параметров спектральных линий для эксперимента MIPAS.

Введение

Эксперимент MIPAS (интерферометр Майкельсона для пассивного зондирования атмосферы), который начался 11 марта 2002 г., подразумевает регистрацию лимбового спектра атмосферы Земли с высоким разрешением (0,025 см⁻¹ без аподизации) в пяти спектральных полосах, охватывающих диапазон 685 – 2410 см⁻¹. Измерения проводятся в непрерывном режиме как днем, так и ночью с охватом почти всего земного шара. Анализ каждой серии измерений позволяет определить вертикальное распределение нескольких атмосферных газов, а также температуры и давления. Для каждой орбиты в рамках эксперимента MIPAS проводится 75 сканирований (плюс еще одно для калибровки аппаратуры). Объединяя результаты сканирования для каждой орбиты, можно получить глобальное распределение (в виде функции высоты и широты) геофизических параметров.

Обработка такого большого потока данных невозможна без использования автоматической процедуры, проводящей анализ в режиме реального времени. С этой целью в рамках контракта ESA международным коллективом ученых был разработан и внедрен оптимизированный алгоритм, получивший название Optimized Retrieval Model (ORM) [1]. Соответствующая программа позволяет получать на основе калиброванных спектров вертикальный ход температу-

ры атмосферы, касательное давление, т.е. давление, соответствующее касательной высоте лимбовых измерений, и объемное содержание шести газов (O₃, H₂O, CH₄, HNO₃, N₂O, NO₂). С этой целью обработка проводилась в узких (уже 3 см⁻¹) спектральных интервалах, называемых микроокнами [2], которые выбирались по критериям максимальной информативности по отношению к исследуемым параметрам и наименьшего влияния систематических ошибок, таких как, например, неопределенность спектроскопических данных, мешающее влияние других газов, неравновесное состояние [3] и перекрывание спектральных линий.

Поскольку качество обработки зависит от точности параметров молекулярных линий, были проведены сбор и уточнение параметров для каждого перехода [4, 5], включая такие данные, как центры и интенсивности спектральных линий, коэффициент уширения воздухом (полуширина по полувывоте), коэффициент самоуширения, энергия нижнего состояния перехода, температурная зависимость коэффициента уширения воздухом, сдвиги линий давлением воздуха, интерпретация колебательных и вращательных спектров, а также оценочные значения ошибок и литературные источники. Параметры были, как правило, взяты из открытых литературных источников, где они обновляются каждые 2–4 года на основании новейших исследований. Чтобы ускорить обработку

данных эксперимента MIPAS, было принято решение создать отдельную специализированную базу данных для диапазона 600–2500 см⁻¹ на основе хорошо известных баз данных спектральных линий HITRAN [4] и GEISA [5] с включением всех новейших добавлений и обновлений.

Перед началом эксперимента MIPAS для проверки и обоснования обновлений, а также для оценки возможных спектроскопических ошибок использовались данные прибора ATMOS, установленного на Space Shuttle [6]. До запуска спутника Envisat прибор ATMOS обеспечивал наиболее точные данные спутниковых измерений атмосферы в случае лимбовой геометрии. Эксперимент ATMOS имел целью солнечно-затменные измерения и геометрию, аналогичную эксперименту MIPAS, но более высокие отношение сигнал-шум и разрешение. Впоследствии предварительные результаты эксперимента MIPAS также использовались для проверки спектроскопических параметров. Были предприняты значительные усилия по уточнению параметров спектральных линий CO₂ (на основе которых определялись температура и давление) и шести исследуемых газов (O₃, H₂O, CH₄, HNO₃, N₂O, NO₂), но по возможности также включались уточненные данные для других газов. Наконец, целесообразно отметить, что формат базы данных, а также нумерация молекул и их изотопических модификаций были сохранены такими же, как в базе данных HITRAN-96 и HITRAN-2K.

Изменения в параметрах спектральных линий молекул

В данном разделе для каждой молекулы обсуждаются изменения, внесенные в базу данных HITRAN и GEISA при создании базы данных MIPAS, и приводится соответствующая аргументация.

1. Вода H₂O

На данном этапе исследования во внимание принимались три набора спектральных параметров для молекулы H₂O (в дальнейшем изложении, если конкретная изотопная модификация не указана напрямую, термин «молекула H₂O» подразумевает различные изотопные модификации этой молекулы: H₂¹⁶O, H₂¹⁸O, H₂¹⁷O, HD¹⁶O, HD¹⁸O и HD¹⁷O), а именно:

- параметры HITRAN-96 [4], обозначаемые 01_HIT96;
- обновленные параметры, которые можно найти на Интернет-сайте HITRAN [7] и которые обозначаются как 01_HIT01;
- параметры, полученные для основного изотопа на основе последних расчетов с использованием новой теоретической модели [8–10] при подгонке к экспериментальным данным [11–17] и обозначаемые 01_CAL02.

Первым шагом было сравнение спектральных параметров, включенных в файлы 01_HIT01 и 01_HIT96,

для всех изотопных модификаций за исключением H₂¹⁶O. Результаты представлены в табл. 1 и могут быть прокомментированы следующим образом.

– В среднем наблюдается довольно хорошее согласие между двумя наборами данных для самой сильной полосы ν₂ (HIT 2-1)¹, а также, хотя и в меньшей степени, для более слабых полос 2ν₂ – ν₂ (HIT 3-2) и ν₃ – ν₂ (HIT 5-2).

– Основное отличие (± 20%) наблюдается для чисто вращательной полосы (HIT 1-1), но следует отметить, что эта полоса достаточно слабая в рассматриваемом нами спектральном диапазоне и, если принимать во внимание природное содержание различных изотопных модификаций молекулы воды, маловероятно, что соответствующие линии будут наблюдаться в стратосферных спектрах, полученных в рамках MIPAS.

Таблица 1

Сравнение интенсивностей линий, включенных в файлы 01_HIT01 и 01_HIT96 для менее распространенных изотопических модификаций молекулы воды (спектральный диапазон 600–2500 см⁻¹)

Полоса (обозначение в HITRAN)	Изотопическая модификация				
	H ₂ ¹⁸ O	H ₂ ¹⁷ O	HD ¹⁶ O	HD ¹⁸ O	HD ¹⁷ O
1-1	1,176(86) (104)	1,163(47) (65)	0,748(64) (17)	–	–
2-2					
2-1	0,997(54) (968)	0,969(46) (840)	0,984(240) (1542)	–	–
3-2	1,044(200) (262)	1,017(54) (190)	–	–	–
4-2					
5-2	1,084(48) (16)	–	–	–	–
6-3					
N(01_HIT01)	1599	1118	2355	438	175
N(01_HIT96)	1350	1148	1773	0	0

Примечание. Для каждого изотопа и для каждой полосы приведены среднее отношение интенсивностей (01_HIT01/01_HIT96), соответствующее стандартное отклонение и общее число линий (ниже, в скобках). Для каждого изотопа N (01_HITxx) – число линий, включенных в файл 01_HITxx.

Принимая во внимание тот факт, что новые данные являются результатом высокоточных лабораторных исследований, выполненных в последние годы [18], для всех изотопных модификаций, за исключением H₂¹⁶O, мы включили эти новые данные в базу данных MIPAS.

Следующий шаг был посвящен сравнению интенсивностей линий изотопных модификаций H₂¹⁶O. Сравнились три набора данных: 01_HIT96, 01_HIT01 и 01_CAL02, результаты сравнения приведены в табл. 2.

Сравнение проводилось:

- для всех пар общих линий,

¹ HITm-n используется в статье для представления колебательной идентификации полосы в обозначениях HITRAN-96.

Таблица 2

Сравнение интенсивностей линий, включенных в три файла 01_CAL02, 01_HIT01 и 01_HIT96 для молекулы H₂¹⁶O (спектральный диапазон 600–2500 см⁻¹)

Полоса	01_HIT01/01_HIT96		01_CAL02/01_HIT96		01_CAL02/01_HIT01	
	$I \geq 10^{-25}$	Все линии	$I \geq 10^{-25}$	Все линии	$I \geq 10^{-25}$	Все линии
1-1	1,093(274) (253)	1,541(1571) (463)	1,084(276) (252)	1,709(1960) (491)	0,987(58) (252)	1,063(823) (461)
2-2	0,937(40) (35)	0,958(97) (84)	0,956(40) (34)	0,906(110) (92)	1,026(51) (36)	0,955(125) (118)
2-1	1,023(97) (1286)	1,351(2466) (1671)	1,021(121) (1288)	1,387(3059) (1671)	0,998(64) (1288)	1,021(352) (1796)
3-2	1,020(125) (483)	1,100(364) (724)	1,012(109) (491)	1,084(450) (728)	0,993(73) (491)	1,014(788) (861)
4-2	1,170(289) (188)	1,437(942) (395)	1,201(289) (186)	1,322(743) (399)	1,013(120) (186)	1,088(878) (510)
5-2	1,081(133) (173)	1,099(265) (350)	1,117(137) (169)	1,236(445) (350)	1,034(66) (169)	1,178(432) (434)
6-3	0,640(255) (22)	0,871(433) (121)	–	–	–	–

Примечание. Для каждой полосы приведены среднее отношение интенсивностей, соответствующее стандартное отклонение и общее число линий (ниже, в скобках). $I \geq 10^{-25}$ означает, что сравнивались только линии с интенсивностью больше 10^{-25} см⁻¹/(молек · см⁻²).

– для пар общих линий с интенсивностями выше 10^{-25} см⁻¹/(молек · см⁻²), это значение было выбрано достаточно произвольно в качестве нижнего предела для значительно поглощающих линий в атмосферных спектрах.

Фокусируясь на сильных и средних линиях (интенсивности выше 10^{-25} см⁻¹/(молек · см⁻²)), можно прийти к следующим выводам:

- Для всех полос наблюдается очень хорошее согласие между наборами данных 01_CAL02 и 01_HIT01.

- В то время как данные 01_CAL02, 01_HIT01 и 01_HIT96 для сильной полосы ν_2 (НИТ 2-1) и среднеинтенсивной горячей полосы $2\nu_2 - \nu_2$ (НИТ 3-2) находятся в хорошем согласии, для всех остальных полос данные 01_HIT96 значительно отличаются от двух остальных наборов (примерно от -5 до +20% в зависимости от полосы). Для эксперимента MIPAS такое расхождение может оказаться значительным, поскольку в 01_HIT96 чисто вращательная полоса (НИТ 1-1), лежащая в диапазоне 14–9 мкм, оказывается слабее на 8–9%.

Что касается сравнения для всех линий, то можно отметить следующее:

- По-прежнему наблюдается достаточно хорошее согласие, в среднем, для всех полос между 01_CAL02 и 01_HIT01, но следует отметить увеличение стандартных отклонений: это означает, что для более слабых линий наблюдается более сильное расхождение.

- Сравнение 01_HIT01 и 01_HIT96, а также 01_CAL02 и 01_HIT96, наоборот, показывает: а) сильное изменение усредненных отношений интенсивностей линий по сравнению со значениями, полученными для сильных и средних интенсивностей; б) сильное увеличение стандартного отклонения. Все это означает, что для слабых линий расхождение достаточно велико.

Принимая во внимание перечисленные ниже факты:

- набор данных 01_HIT01, как уже говорилось, основан на ряде высокоточных новейших лабораторных исследований [18],

- файл 01_CAL02 был получен в результате расчетов с использованием теоретической модели [8–10], которая охватывает все полосы (это означает, что интенсивности оказываются менее значимыми, чем при рассмотрении каждой полосы отдельно),

- данные табл. 2 демонстрируют лучшее согласие 01_CAL02 с 01_HIT01, чем с 01_HIT96, можно заключить, что два файла 01_CAL02 и 01_HIT01 обеспечивают лучшие спектральные параметры для H₂¹⁶O, чем 01_HIT96. Это также подтверждается моделированием спектра ATMOS с использованием для сравнения данных 01_HIT96 и 01_HIT01.

Установив, что 01_HIT01 и 01_CAL02 обеспечивают лучшие спектральные параметры, чем 01_HIT96, мы промоделировали спектры ATMOS с использованием 01_HIT01 и 01_CAL02. В табл. 3 приводится статистический анализ результатов для полос H₂¹⁶O на касательной высоте 23 км.

Таблица 3

Сравнение экспериментальных спектров ATMOS с расчетными при использовании данных 01_CAL02 и 01_HIT01 для молекулы H₂¹⁶O на высоте 23 км

Полоса	Спектральный диапазон, см ⁻¹	СКО · 10 ⁻² 01_CAL02/01_HIT01	Число интервалов, в которых CAL02 дает лучший результат
A	745–970	2,3581/2,4941	45 из 75
AB	1041–1170	1,9230/1,9229	16 из 38
B	1215–1500	2,2379/2,2357	29 из 91
C	1573–1750	2,6402/2,6583	32 из 59
D	1820–2240	1,8160/1,8444	85 из 160
Всего		2,1275/2,1644	207 из 423

Анализ проводился для интервалов шириной 3 см⁻¹, покрывающих весь спектральный диапазон MIPAS, за исключением тех участков, в которых

спектры ATMOS являлись непрозрачными и наблюдалось значительное континуальное поглощение. Для каждой спектральной полосы приводятся три колонки. В первой колонке даны спектральные диапазоны полосы, в которых проводился анализ, вторая колонка приводит среднеквадратические отклонения для двух наборов данных, и в третьей колонке приведено число интервалов, в которых новые данные (данные 01_CAL02) обеспечивают лучшие результаты по сравнению с общим числом интервалов. Исключая результаты в полосе АВ и В, где общие среднеквадратические отклонения имеют сравнимые значения, принимая во внимание другие полосы и общий эффект, а также помня, что данные 01_CAL02 согласованы со спектроскопической точки зрения, поскольку они являются результатом глобальной подгонки, мы можем сделать вывод, что, по-видимому, данные 01_CAL02 обеспечивают лучшие результаты, чем 01_HIT01.

Таким образом, в базу данных MIPAS были включены следующие параметры спектральных линий молекулы H₂O:

- параметры линий из файла 01_HIT01 для всех изотопических модификаций H₂O за исключением H₂¹⁶O;

- параметры из файла 01_CAL02 для H₂¹⁶O. Следует заметить, что эти новые данные, которые представлены в табл. 4, включают также чисто вращательные полосы в возбужденных состояниях 2v₂, v₁ и v₃ (полосы 3–3, 4–4 и 5–5 в обозначениях HITRAN), которые отсутствуют в других базах данных;

- для полосы HIT 6–3 основной изотопной модификации были сохранены данные из 01_HIT01.

значениям центров и интенсивностей линий [20–27]. Это метод был использован для расчета новых параметров спектральных линий, вошедших в банк данных CDS (Carbon Dioxide Spectroscopic Databank), для четырех наиболее распространенных изотопных модификаций молекулы CO₂, а именно ¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹⁶O¹²C¹⁸O и ¹⁶O¹²C¹⁷O. Как и для воды, мы провели сравнение всех полос, включенных в новую базу данных, с соответствующей информацией из HITRAN.

Первое замечание касается того факта, что число полос и линий в CDS больше, чем в HITRAN, и, таким образом, CDS является более исчерпывающей и включает полосы, отсутствующие в HITRAN. Однако следует отметить, что новые полосы в основном весьма слабые.

Затем мы сравнили отношения интенсивностей для всех линий, включенных в обе базы данных. По этому поводу можно привести следующие комментарии:

- Как уже отмечалось, некоторые полосы из CDS отсутствуют в HITRAN.

- Для большинства полос отношения интенсивностей были близки к 1 с небольшим стандартным отклонением. Понятно, что в этих случаях между базами данных наблюдается хорошее согласие.

- Для некоторых полос отношения интенсивностей и были близки к единице, но наблюдалось достаточно большое стандартное отклонение. Это указывало на расхождение между двумя базами данных: например, линии R-ветви давали значение больше единицы, в то время как для линий P-ветви

Таблица 4

Полосы молекулы H₂¹⁶O из 01_CAL02, включенные в базу данных MIPAS (спектральный диапазон 600 – 2500 см⁻¹)

№ полосы	Полоса	XMIN	XMAX	SMIN	SMAX	STOT	NB
1	0 0 0 0 0 0	600,0273	1457,6674	0,101D-26	0,248D-20	0,224D-19	506
2	0 0 1 0 2 0	600,8882	913,0041	0,101D-26	0,838D-25	0,112D-23	78
3	0 2 0 0 2 0	601,0321	645,1868	0,137D-26	0,466D-26	0,803D-26	3
4	0 1 0 0 1 0	601,5922	1883,9023	0,100D-26	0,326D-23	0,215D-22	152
5	1 0 0 0 2 0	634,2877	829,0096	0,124D-26	0,514D-26	0,270D-25	11
6	0 1 0 0 0 0	640,5014	2497,2495	0,100D-26	0,314D-18	0,111D-16	1928
7	0 2 0 0 1 0	819,7767	2406,1835	0,103D-26	0,277D-21	0,953D-20	971
8	1 0 0 0 1 0	1221,4098	2496,8647	0,101D-26	0,377D-23	0,150D-21	624
9	0 0 1 0 1 0	1298,1170	2497,6887	0,103D-26	0,915D-23	0,234D-21	477
10	0 2 0 0 0 0	2387,9933	2449,9804	0,256D-26	0,718D-26	0,975D-26	2

Примечание. Полоса – колебательная идентификация; XMIN, XMAX – минимальное и максимальное значения центров линий; SMIN, SMAX – минимальная и максимальная интенсивности линий; STOT – суммарная интенсивность полосы; NB – число линий.

2. Углекислый газ CO₂

Последняя версия базы данных HITRAN – HITRAN-2K включает те же параметры спектральных линий для углекислого газа, что и HITRAN-96 [4]. Эти данные были получены, в основном, с использованием метода прямой численной диагонализации [19]. Однако в последнее время был разработан новый аналогичный метод, использующий глобальную подгонку параметров эффективного оператора к наблюдаемым

оно было меньше единицы, и таким образом среднее значение оказывалось близким к единице.

- Наконец, для некоторых полос отношение интенсивностей не равнялось единице, демонстрируя, таким образом, отсутствие согласия между базами данных.

Обнаружив различия между двумя базами данных, мы, как и в случае с H₂O, использовали данные для моделирования спектра ATMOS и последующего сравнения.

Сравнение со спектрами ATMOS проводилось для трех значений касательной высоты (15, 27 и 43 км) с целью выявить эффекты в изменении слабых, средних и сильных линий с использованием, с одной стороны, базы данных HITRAN и, с другой, – CDS, дополненной данными HITRAN для изотопмеров CO₂, не учтенных в CDS.

Результаты моделирования спектров ATMOS представлены в табл. 5, где приводятся результаты статистического анализа расхождений. Как и для воды, анализ проводился для интервалов шириной 3 см⁻¹, покрывающих весь спектральный диапазон MIPAS, за исключением тех участков, в которых спектры ATMOS

в результате глобальной подгонки, и что сравнение со спектром ATMOS дает либо аналогичный результат, либо лучший (в полосе D), можно заключить, что база данных CSD является более предпочтительной, чем HITRAN-2K.

В итоге в новую версию базы данных MIPAS были включены следующие параметры спектральных линий молекулы CO₂:

- параметры CDS для четырех наиболее часто встречающихся изотопических модификаций CO₂, а именно: ¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹⁶O¹²C¹⁸O и ¹⁶O¹²C¹⁷O;
- параметры линий из HITRAN-96 для всех других изотопических модификаций CO₂.

Таблица 5

Сравнение экспериментальных спектров ATMOS с расчетными при использовании данных CDS и HITRAN-2K

Поло- са	Спектральный диапазон, см ⁻¹	СКО · 10 ⁻² CDS/ HITRAN-2K	Число интер- валов, в ко- торых CDS дает лучший результат
<i>Высота 15 км</i>			
A	925–971	4,62240/4,6593	13 из 16
AB	1065–1092; 1122–1170	–	–
B	1215–1278; 1310–1500	2,5182/2,5157	18 из 34
D	1820–2102; 2111–2201	2,5057/2,5026	24 из 64
Всего		2,8065/28092	55 из 114
<i>Высота 27 км</i>			
A	704–752; 826–971	2,6664/2,6561	23 из 47
AB	1065–1092; 1122–1170	1,3784/1,3800	8 из 30
B	1215–1278; 1310–1500	2,1366/2,1354	24 из 55
D	1820–2102; 2111–2201	1,8282/1,8545	71 из 136
Всего		1,9877/1,9996	126 из 268
<i>Высота 43 км</i>			
A	680–770; 925–971	2,9032/2,9033	19 из 45
AB	1065–1092; 1122–1170	1,4803/1,4806	21 из 49
B	1215–1278; 1310–1500	1,1645/1,1647	10 из 19
D	1820–2102; 2111–2201	1,4624/1,7548	81 из 128
Всего		1,7116/1,8670	131 из 241

являлись непрозрачными и наблюдалось значительное континуальное поглощение. Для каждой спектральной полосы приводятся три колонки. В первой колонке даны спектральные диапазоны, в которых проводился анализ, вторая колонка приводит среднеквадратические отклонения для двух наборов данных, и в третьей колонке приведено число интервалов, в которых новые данные (данные CDS) обеспечивают лучшие результаты по сравнению с общим числом интервалов. Сравнение показывает, что даже если процент интервалов, в которых новые данные оказываются лучшими, не является решающим, общая среднеквадратическая ошибка для новых данных (CDS) оказывается меньше, чем для HITRAN. Более детальный анализ показывает, что выбор одной из двух баз данных является непростой задачей, за исключением полосы D, для которой новые данные обеспечивают значительно лучшее согласие.

Принимая во внимание тот факт, что база данных CDS является согласованной со спектроскопической точки зрения, поскольку она получена в ре-

3. Озон O₃

3.1. Озон ¹⁶O₃

В последнее время молекула озона ¹⁶O₃ является предметом обширных лабораторных исследований, проводимых четырьмя различными группами [28–31] в районе 10 мкм с целью уточнить положения центров линий и их интенсивности в этом спектральном диапазоне, который широко используется для измерений в атмосфере с помощью различного оборудования, в частности MIPAS. Было проведено сравнение четырех наборов спектральных данных и на основании этого получено следующее заключение (дополнительную информацию можно найти в [32]). Между тремя наборами данных из [29–31] наблюдается хорошее согласие, что касается абсолютных значений интенсивностей (отклонение $\approx 0,8\%$, 1σ стандартное отклонение $\approx 1,7\%$), в то время как интенсивности из [28] заметно выше ($\approx 4\%$).

Как следствие, было решено остановиться на данных [29–31], и именно эти значения интенсивностей использовались при подгонке с целью определения постоянных момента перехода [32]. Полученные значения использовались затем для расчета линий двух полос, поглощающих в районе 10 мкм, а именно ν_1 (HIT 4-1) и ν_3 (HIT 5-1).

При сравнении с данными HITRAN, которые основаны на результатах [33], получаются следующие отношения интенсивностей:

полоса	ν_1	ν_3
HIT96/NEWCAL	1,044(35)	1,035(14)

Для проверки новые параметры линий сравнивались с данными ATMOS (результаты сравнения приведены в табл. 6).

Таблица 6

Сравнение экспериментальных спектров ATMOS с расчетными при использовании данных HITRAN-96 и новых данных (CAL) для озона

Высота, км	34	26
Спектральный диапазон, см ⁻¹	1023–1170	1065–1170
СКО (CAL/HIT96)	0,669/0,725	0,460/0,482
Число интервалов, в которых CAL дает лучший результат	44 из 49	33 из 35

Оказалось, что:

– общее среднеквадратическое отклонение для двух значений высоты с новыми данными лучше, чем с данными HITRAN-96;

– статистический анализ отклонений в интервалах шириной 3 см^{-1} , перекрывающих весь спектральный диапазон спектров ATMOS, показывает, что новые данные дают лучший результат на 90% всего спектрального интервала.

Таким образом, новые данные лучше подходят для моделирования.

Как следствие, было решено включить в базу данных MIPAS новые данные, а именно:

– холодные полосы ν_1 (НИТ 4-1), ν_3 (НИТ 5-1) и ν_2 (НИТ 2-1) (последняя приводится в [31] в качестве дополнительного измерения);

– интенсивности всех прочих полос (горячих полос, полос изотопических модификаций), деленные на 1,04, чтобы учесть изменения в абсолютных интенсивностях холодных полос.

3.2. Менее распространенные изотопические модификации озона

В дополнение к данным HITRAN в районе 10 мкм мы включили в базу данных MIPAS полосы ν_1 и ν_3 молекул $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$. На основании результатов [35, 36], можно сказать, что эти полосы действительно наблюдались в атмосфере [34]. Кроме того, самая сильная полоса озона $\nu_1 + \nu_3$ в диапазоне 4,8 мкм для молекул $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ наблюдалась в атмосферных спектрах [37, 38], и, соответственно, параметры линий этой полосы были включены в базу данных. Что касается этого спектрального диапазона, целесообразно отметить следующее:

– В диапазоне 4,8 мкм существуют три взаимодействующие полосы поглощения: $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ и $2\nu_3$. Как следствие, спектроскопический анализ [39, 40] проводился с учетом колебательно-вращательных резонансов, оказывающих влияние на уровни энергии и интенсивности линий. Однако основной проблемой является то, что только сильная полоса $\nu_1 + \nu_3$ наблюдалась в лабораторных спектрах. Соответственно, параметры гамильтониана для двух других полос определялись экстраполированием, и это не позволило провести точный расчет соответствующих центров линий.

– Кроме того, хотя относительные интенсивности линий сильной полосы $\nu_1 + \nu_3$ определены достаточно точно, этого нельзя сказать о слабых полосах $2\nu_1$ и $2\nu_3$, поскольку они очень чувствительны к колебательно-вращательным взаимодействиям.

Наконец, следует признать, что чрезвычайно трудно оценить величину неопределенности в значениях абсолютной интенсивности в районе 4,8 мкм. Действительно, интенсивности линий изотопных модификаций озона рассчитывались с использованием значения момента перехода основной молекулы. Это неправильно с теоретической точки зрения, поскольку

нельзя просто перенести момент перехода $^{16}\text{O}_3$ на другие изотопозамещенные молекулы (в рассмотрении участвуют вторые производные оператора момента перехода по нормальным координатам). Фактически, на этой стадии мы принимаем, что абсолютные интенсивности линий полосы $\nu_1 + \nu_3$ молекул $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ известны с точностью порядка 30–40% (умеренная оценка).

В заключение, принимая во внимание все вышесказанное, мы включили в базу данных MIPAS параметры линий только сильной полосы $\nu_1 + \nu_3$ с учетом того, что в настоящий момент абсолютные интенсивности для этой полосы известны с точностью 30–40%. Таким образом, мы бы не рекомендовали использовать соответствующие линии для точного определения содержания $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ в атмосфере. Однако они могут использоваться в качестве мешающих линий.

4. Метан $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$, CH_3D

Файл 06.HIT01.par, не включенный в HITRAN-2K, полностью заменяет значения спектроскопических параметров 1996 г. в канале MIPAS. Новая база данных объединила предсказания центров и интенсивностей линий всех трех изотопных модификаций [41–43], полученных в результате успешного моделирования, проведенного в последнее время. Точность составила от 0,0001 до 0,005 см^{-1} для центров линий и от 3 до 15% для интенсивностей линий, при этом сильные переходы основных полос для всех молекул характеризовались более высокой точностью.

Коэффициенты формы линий фойгтовского контура оценивались на основе последних измерений коэффициентов уширения (см. [44–46] и ссылки в них). Ширина линий в случае уширения воздухом, измеренная с точностью 3%, подставлялась для нескольких сотен переходов молекулы метана, и значение по умолчанию для остатка определялось с точностью 20% путем усреднения измеренных величин в соответствии с m (m – значение J нижнего состояния для линий P - и Q -ветвей и значение J верхнего состояния для линий R -ветви). Тем не менее точные значения ширины и сдвигов линий молекулы CH_4 обычно отсутствуют для линий средней интенсивности, которые дают вклад в сигнал MIPAS.

Более полная информация по уширению представлена для CH_3D , поскольку коэффициенты самоуширения и уширения воздухом этой молекулы измерены для значительно большего числа линий и ширина неизмеренных линий может быть аппроксимирована с точностью 6% при помощи эмпирического выражения (см. [47] и ссылки в ней). Полный список линий (доступный на Интернет-сайте HITRAN в 2001 г. в разделе «Обновления») подробно описан в работе Браун с соавт. [48]. Много линий слабее $1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^{-1}/(\text{молек} \cdot \text{см}^{-2})$ было включено в базу данных для использования в различных приложениях. Наконец, целесообразно подчеркнуть, что недавно группой ИМК [49] было

заявлено, что качество подгонки атмосферного Фурье-спектра, измеренного с Земли, в диапазоне 1202 см^{-1} ухудшилось с точки зрения спектральных невязок при использовании обновленных спектральных параметров.

Тщательный анализ, проведенный группой ИМК [49], показал, что для некоторых линий существовали проблемы с новыми значениями сдвигов и, в меньшей степени, новыми значениями коэффициента уширения давлением. Оказалось, что некоторые параметры были нечаянно изменены, и предлагался новый список линий [50]. Этот новый набор данных был сравнен с предыдущим (HITRAN-96) при помощи спектра ATMOS. Статистический анализ невязок в основных диапазонах поглощения CH_4 ($1050\text{--}1899$ и $2149\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) по сравнению со спектрами ATMOS, зарегистрированными на высоте $23,334\text{ км}$ (табл. 7), подтверждает большую надежность новых данных. Соответственно в базе данных MIPAS данные HITRAN-96 для молекулы метана были заменены новыми данными.

Таблица 7

Сравнение экспериментальных спектров ATMOS с расчетными при использовании данных HITRAN-96 и новых данных для метана на высоте 23,3 км

Полоса	Диапазон, см^{-1}	Число интервалов, в которых новые данные дают лучший результат
AB	1065–1170	34 из 35
B	1215–1278; 1350–1500	45 из 71
C	1570–1690	27 из 36
D	2123–2258	30 из 46

5. Двуокись азота $^{14}\text{NO}_2$

Спектральный диапазон $6,2\text{ мкм}$ широко используется для получения информации об атмосферном NO_2 на основе шар-зондовых или спутниковых измерений, поскольку он, безусловно, соответствует наиболее сильному поглощению излучения этой молекулой, а именно полосе ν_3 (HIT 5-1).

Что касается спектроскопии, инфракрасные колебательно-вращательные линии наблюдаются в форме дублетов благодаря спин-вращательному взаимодействию. Спин-вращательное взаимодействие может рассматриваться как при помощи теории возмущений, так и напрямую, причем последний метод дает значительно более точные результаты.

HITRAN-96 включал только две полосы поглощения в районе $6,2\text{ мкм}$:

- Основную полосу ν_3 (HIT 5-1), для которой спин-вращательное взаимодействие было полностью учтено [51].
- Первую горячую полосу $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ (HIT 8-2), для которой это взаимодействие учитывалось при помощи теории возмущений [52], и, следовательно, точность результатов была недостаточна для эксперимента MIPAS.

Уместно заметить, что другие горячие полосы отсутствуют в HITRAN, что не разрешает провести анализ возможного эффекта отклонения от локального термодинамического равновесия.

На основе новейших спектроскопических исследований были получены новые спектральные параметры, которые были включены в базу данных MIPAS.

Ими являлись параметры для следующих систем полос:

- [53] $\{011,030\} \leftarrow (010)$, которая заменила первую горячую полосу $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$,
- [54] $\{120,101\} \leftarrow \{100, 020, 001\}$, самой сильной в которой является полоса $\nu_1 + \nu_3 - \nu_1$ (HIT 13-4),
- [55] $\{040, 021, 002\} \leftarrow \{100, 020, 001\}$, самыми сильными в которой являются полосы $2\nu_3 - \nu_3$ (HIT 14-5) и $2\nu_2 + \nu_3 - 2\nu_2$ (HIT 11-3),
- [56] $\{022,003\} \leftarrow \{040, 021, 002\}$, самыми сильными в которой являются полосы $3\nu_3 - 2\nu_3$ (HIT 27-14) и $2\nu_2 + 2\nu_3 - (2\nu_2 + \nu_3)$ (HIT 23-11).

В табл. 8 представлены характеристики 23 новых полос, которые были включены в базу данных MIPAS.

Что касается коэффициента уширения воздухом γ_{air} , то ряд последних исследований был связан

Таблица 8

Горячие полосы молекулы NO_2 , включенные в базу данных MIPAS

№ полосы	Полоса	XMIN	XMAX	S MIN	S MAX	STOT	NB
1	1 0 1 0 0 1	1142,0215	1612,7745	0,180D-27	0,113D-24	0,381D-22	5268
2	1 2 0 0 2 0	1144,4766	1517,8400	0,180D-27	0,337D-25	0,157D-22	4425
3	1 0 1 0 2 0	1175,6815	1612,1739	0,183D-27	0,270D-26	0,199D-24	253
4	0 2 2 0 2 1	1226,0473	1881,4318	0,176D-31	0,757D-25	0,307D-22	11892
5	1 2 0 0 0 1	1327,0051	1365,8081	0,181D-27	0,469D-27	0,176D-26	7
6	0 0 3 0 0 2	1348,1076	1788,3529	0,176D-31	0,664D-25	0,297D-22	9679
7	0 2 2 0 0 2	1353,0833	1803,4869	0,176D-31	0,252D-26	0,756D-25	3554
8	0 4 0 0 2 0	1367,6299	1727,4077	0,388D-28	0,198D-22	0,142D-20	4772
9	0 3 0 0 1 0	1372,8892	1797,4293	0,261D-26	0,659D-22	0,121D-20	5783
10	0 2 2 0 4 0	1380,6887	1752,2183	0,176D-31	0,175D-25	0,123D-23	6561
11	0 2 1 0 2 0	1390,7158	1833,4969	0,389D-28	0,882D-22	0,352D-19	7571
12	0 2 1 0 0 1	1395,0056	1726,4321	0,388D-28	0,460D-23	0,427D-21	2554
13	1 2 0 1 0 0	1397,1888	1695,0039	0,180D-27	0,208D-24	0,311D-22	2591
14	0 0 2 0 0 1	1401,6565	1843,2518	0,388D-28	0,988D-22	0,433D-19	7687
15	0 1 1 0 1 0	1410,5613	1836,3982	0,261D-26	0,338D-20	0,145D-17	9215
16	0 4 0 0 0 1	1430,0087	1678,6526	0,391D-28	0,319D-26	0,161D-24	504
17	0 0 3 0 2 1	1432,8641	1739,7821	0,176D-31	0,263D-26	0,138D-24	2267

№ полосы	Полоса	XMIN	XMAX	SMIN	SMAX	STOT	NB
18	1 0 1 1 0 0	1457,7296	1828,6348	0,180D-27	0,209D-21	0,912D-19	7454
19	0 0 3 0 4 0	1459,2100	1731,3784	0,176D-31	0,199D-29	0,105D-27	616
20	0 0 2 0 2 0	1507,8867	1768,1095	0,388D-28	0,326D-23	0,299D-21	1008
21	0 0 2 1 0 0	1526,4612	2035,5122	0,388D-28	0,719D-24	0,289D-21	8727
22	0 2 1 1 0 0	1532,0191	1984,5359	0,388D-28	0,105D-25	0,193D-23	1458
23	0 4 0 1 0 0	1808,9781	1855,6778	0,388D-28	0,392D-28	0,780D-28	2

Примечание. Обозначения колонок см. в табл. 4.

с шириной линий молекулы NO_2 . В частности, в [57] приведены обзор и сравнение различных работ с целью определения коэффициентов уширения воздухом и их n -температурной зависимости для особенностей поглощения NO_2 в диапазоне 13200–42000 cm^{-1} .

На основе сравнения ряда экспериментальных результатов рекомендованы следующие значения:

$$\gamma_{\text{air}}(296 \text{ K}) = 0,080(3) \text{ cm}^{-1}/\text{атм}, n = 0,8(2).$$

Для сравнения:

– в HITRAN-96 или HITRAN-2K:

$$\gamma_{\text{air}}(296 \text{ K}) = 0,067 \text{ cm}^{-1}/\text{атм}, n = 0,5;$$

– в HITRAN-01:

$$\gamma_{\text{air}}(296 \text{ K}) \approx 0,0707^* \text{ cm}^{-1}/\text{атм}, n = 0,97^{**};$$

– значения, полученные из анализа ультрафиолетового спектра [62]:

$$\gamma_{\text{air}}(296 \text{ K}) = 0,134(10) \text{ cm}^{-1}/\text{атм}, n = 1,03(80).$$

Сравнение показывает, что авторы отдают отчет в том, что значение γ_{air} вызывает сомнения из-за прогибом со смещением линий и с недостаточным разрешением.

Имея в виду эти результаты и связанные с ними ошибки (пока нет новых теоретических или экспериментальных данных), мы включили в базу данных MIPAS следующие значения:

$$\gamma_{\text{air}}(296 \text{ K}) = (0,074/0,71) \gamma_{\text{air}}(\text{HITRAN-01}), n = 0,97.$$

Для коэффициента самоуширения HITRAN-01 приводит значение 0,095 $\text{cm}^{-1}/\text{атм}$. Это значение выглядит вполне разумным, и поэтому также было включено в базу данных MIPAS.

6. Азотная кислота HNO_3

Полосы азотной кислоты, лежащие в районе 11 μm , широко используются в технологии инфракрасного зондирования, поскольку их центры попадают в атмосферное окно и таким образом оказываются относительно свободными от мешающих линий других молекул. Спектральный диапазон 11 μm включает, в основном, две взаимодействующие холодные полосы ν_5 и $2\nu_9$ и две горячие полосы $\nu_5 + \nu_9 - \nu_9$

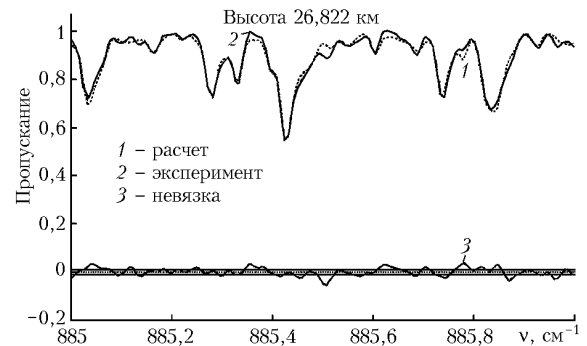
* Среднее значение, рассчитанное на основе всех отдельных значений из [58].

** Значение взято из [59–61].

и $3\nu_9 - \nu_9$, расположенные, соответственно, в районе 885,424 и 830,6 cm^{-1} .

6.1. Горячая полоса $\nu_5 + \nu_9 - \nu_9$

В данной статье мы приводим только факты, интересные с точки зрения нашего исследования, поскольку детальный анализ приведен в [63]. Моделирование спектров ATMOS с использованием данных HITRAN-96 или HITRAN-2K показало, что HITRAN-2K дает лучшие результаты, но даже в этом случае согласие между данными по поглощению в горячих полосах нельзя назвать удовлетворительным (форма и сдвиг линий воспроизводятся некорректно). В связи с этим было принято решение провести спектроскопическое исследование горячей полосы [63]. Результаты моделирования спектра ATMOS с использованием новых данных приводятся на рисунке. Можно видеть отличное согласие между экспериментальными и расчетными результатами. Соответственно, новые данные были включены в MIPAS.



Моделирование спектра ATMOS в районе 885 cm^{-1} с помощью новых параметров горячей полосы $\nu_5 + \nu_9 - \nu_9$

Полоса $3\nu_9 - \nu_9$ (HIT 23-19) также была рассмотрена и включена в MIPAS: следует отметить, что HITRAN-96 приводит некорректные спектральные параметры для этой полосы (и поэтому она не попала в HITRAN-2K). Однако нам не удалось проверить, насколько хорошо новые данные воспроизводят атмосферные спектры из-за низкого качества данных ATMOS в данном спектральном диапазоне.

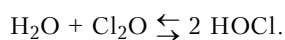
6.2. Абсолютные интенсивности

Недавно опубликованная статья [64] приводит абсолютные интенсивности линий HNO_3 в диапазоне 11 μm , а также суммарную интенсивность полосы, равную 560(5%) $\text{cm}^{-2}/\text{атм}$, для двух полос ν_5 и $2\nu_9$.

Это значение, соответствующее средней величине, полученной в предыдущих исследованиях с низким разрешением [65–68], отличается от значения, используемого в HITRAN, – $637 \text{ см}^{-2}/\text{атм}$ [58]. Поскольку в статье приводится большое число переходов, мы решили использовать это новое значение интенсивности полосы для холодных полос, лежащих в диапазоне 11 мкм. Соответственно интенсивности отдельных линий полос ν_5 (НIT 18-14), $2\nu_9$ (НIT 21-14), ν_3 (НIT 27-14) и ν_4 (НIT 17-14) умножались на коэффициент 0,879. Однако следует отметить, что точность в определении абсолютной интенсивности была заявлена равной 5% и этот результат еще должен пройти независимую проверку. Согласованность параметров линий холодных и горячих полос была проверена на основе предварительных данных эксперимента MIPAS.

7. Гипохлористая кислота HOCl

Недавние исследования [69, 70] спектроскопических свойств HOCl показали, что спектральные параметры HITRAN-96, касающиеся изотопических вариантов ^{35}Cl и ^{37}Cl этой молекулы, недостаточно точны в отношении как центров линий, так и их интенсивностей. Что касается базы данных MIPAS, основная проблема была связана с интенсивностями линий в диапазоне 8,1 мкм. Действительно, данная молекула нестабильна и часто существует в равновесии между реакциями



Основная трудность при измерении интенсивности линий состоит, таким образом, в определении парциального давления HOCl в ячейке. С этой целью могут использоваться различные методы (их описание см. в [70]), но если внимательно проанализировать литературу, то можно видеть огромный разброс между различными результатами для интенсивностей полос [70, табл. 8]. Чтобы обойти эту трудность, метод из [70] использовался для одновременного измерения интенсивностей линий в дальней инфракрасной области спектра и в районе 8,1 мкм. Поскольку интенсивности в дальней инфракрасной области могут быть точно рассчитаны с использованием дипольного момента, определенного на основе штарковского эксперимента, можно применить их для нахождения точного парциального давления HOCl и таким образом получить надежные значения интенсивностей в районе 8,1 мкм. Эти новые интенсивности, в среднем, на 66% меньше величин, приведенных в HITRAN-96. Это весьма значительное изменение, но следует подчеркнуть, что новые интенсивности линий были полностью подтверждены последними *ab initio* исследованиями [71]. Новые данные были включены в MIPAS.

8. Карбонил фторид COF₂

Попытка обновить данные для параметров линий COF₂ была предпринята в [72], поскольку враща-

тельная идентификация линий, приводимая в HITRAN, была некорректной. Параметры линий COF₂ в диапазоне 5,2 мкм соответствуют трем полосам: ν_1 (НIT 5-1), $2\nu_2$ (НIT 12-1) и $2\nu_3 + \nu_6$ (НIT 14-1), находящимся в сильном взаимодействии [72]. Самой сильной среди них является основная полоса ν_1 , а две остальные полосы заимствуют часть ее интенсивности. Действительно, поскольку ν_1 – основная полоса, $2\nu_2$ и $2\nu_3 + \nu_6$ – составные, понятно, что они имеют значительно более низкую интенсивность. Соответственно относительные интенсивности были разделены между тремя полосами в предположении, что дипольный момент полосы ν_1 не равен нулю и что взаимодействия типа Ферми и Кориолиса передают часть интенсивности более слабым полосам. Затем интенсивность полосы в этой системе нормализовалась с помощью колебательной статсуммы $\sim 1,15$ к трем наилучшим значениям суммарного поглощения, полученным в эксперименте с низким разрешением [73–75], и рассчитывался спектр [72]. Эти данные сравнивались с данными, включенными в HITRAN-2K, и по результатам сравнения можно сделать следующие комментарии:

- Новые данные характеризуются чуть более высокой интенсивностью, чем данные HITRAN-2K. Среднее отношение НIT/CAL составляет около 0,973 для всех линий в целом. Это не совсем соответствует значению 0,930, полученному из сравнения суммарных интенсивностей системы полос: $0,568 \cdot 10^{-16}$ для новых данных и $0,28 \cdot 10^{-16}$ для данных HITRAN-2K, но может быть объяснено более низким порогом интенсивности в новых данных, что позволило включить в расчетный спектр значительное число слабых линий, которые и увеличили значение суммарной интенсивности.

- Слабая полоса $2\nu_3 + \nu_6$ отсутствует в HITRAN-2K.

В заключение нужно отметить, что новые данные были добавлены в базу данных MIPAS, поскольку они являются наиболее полными и представляют корректную вращательную идентификацию линий. Кроме того, благодаря более корректному теоретическому анализу, они лучше описывают интенсивности отдельных линий, чем HITRAN-2K.

Заключение

В данной статье описана база данных MIPAS по состоянию на январь 2003 г. Наши усилия были в основном направлены на улучшение параметров линий молекулы CO₂ (зависимости от температуры и от давления) и других атмосферных газов (O₃, H₂O, CH₄, HNO₃, N₂O, NO₂). В статье обсуждаются неопубликованные параметры линий и то, каким образом они были получены. Даже при том, что, как известно, невозможно создать идеальную базу данных, мы надеемся, что наши доработки сделают базу данных MIPAS более полезной для практического использования.

Авторы благодарны всем, внесшим предложения и замечания по поводу данной работы. В особенности мы хотели бы поблагодарить Н. Глатхора,

Г. Стиллера, Ф. Хаса, Т. фон Клармана, Г. Елгафа, Ж. Вандер-Аувера, М. Бирка, Г. Вагнера, М.Э. Смита, Ж. Орфалья, В. Перевалова, С.А. Ташкуна, А. Барба, Г. Негта, Ж. Ланжена, В.Ж. Лафферти, Р.А. Тоса и Л.С. Ротмана.

Мы также благодарны Ф.В.Ириону, Дж. Туну и М.Р. Гунсону, предоставившим нам спектры ATMOS.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке ESA (контракт № 11717/95/NL/CN) и Европейского Сообщества в рамках проекта AMIL2DA (проект EVG1-CT-1999-00015).

1. *M. Ridolfi M., B.Carli, M. Carlotti, T.V. Clarmann, B.M. Dinelli, A. Dudhia, J.-M. Flaud, M. Hoepfner, P.E. Morris, P. Raspollini, G. Stiller, R.J. Wells*, Optimized forward model and retrieval scheme for MIPAS near-real-time data processing, *Appl. Opt.* **39**, No. 8, 1323–1340 (1999).
2. *A. Dudhia, V.L. Jay and C.D. Rodgers*, Microwindow selection for high-spectral-resolution sounders, *Appl. Opt.* **41**, 3665–3673 (2002).
3. *M. Lopez-Puertas and F.W. Taylor*, Non-LTE Radiative Transfer in the Atmosphere, World Scientific (2002).
4. *L.S. Rothman, C.P. Rinsland, A. Goldman, S.T. Massie, D.P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. Mc. Cann, R.R. Gamache, R.B. Wattson, K. Yoshino, K.V. Chance, K.W. Jucks, L.R. Brown, V. Nemtchinov and P. Varanasi*, The HITRAN molecular spectroscopic data base and HAWKS (HITRAN Atmospheric Work Station): 1996 edition, *JQSRT*, **60**, 665–710 (1998).
5. *N. Jacquinet-Husson, E. Arie, J. Ballard, A. Barbe, G. Bjoraker, B. Bonnet, L.R. Brown, C. Camy-Peyret, J.-P. Champion, A. Chedin, A. Chursin, C. Clerbaux, G. Duxbury, J.-M. Flaud, N. Fourrie, A. Fayt, G. Graner, R. Gamache, A. Goldman, Vl. Golozko, G. Guelachvili, J.-M. Hertmann, J.C. Hilico, J. Hillman, G. Lefevre, E. Lellouch, S.N. Mikhailenko, O.V. Naumenko, V. Nemtchinov, D.A. Newnham, A. Nikitin, J. Orphal, A. Perrin, D.C. Reuter, C.P. Rinsland, L. Rosenmann, L.S. Rothman, N.A. Scott, J. Selby, L.N. Sinitza, J.M. Sirota, A.M. Smith, K.M. Smith, Vl.G. Tyuterev, R.H. Tipping, S. Urban, P. Varanasi, M. Weber*, The 1997 spectroscopic GEISA databank, *JQSRT*, **62**, 205–254 (1999).
6. *M.R. Gunson et al.*, The Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy (ATMOS) experiment: Deployment on the ATLAS Space Shuttle missions, *Geophys. Res. Lett.* **23**, 17, 2333–2336 (1996).
7. <ftp://cfa-ftp.harvard.edu>
8. *L.H. Coudert*, Analysis of the rotational energy levels of water and determination of the potential energy function for the bending ν_2 mode, *J. Molec. Spectrosc.* **165**, 406 (1994).
9. *R. Lanquetin, L.H. Coudert, and C. Camy-Peyret*, High-Lying rotational levels of water: an analysis of the energy levels of the five first vibrational states, *J. Mol. Spectrosc.* **206**, 83 (2001).
10. *L.H. Coudert*, Line Frequency and line intensity analyses of water vapor, *Mol. Phys.* **96**, 941 (1999).
11. *J.W.C. Johns*, High-resolution far-infrared spectra of several isotopic species of H_2O , *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 1340 (1985).
12. *Paso and Horneman*, High-resolution rotational absorption spectra of H_2^{16}O , HD^{16}O , and D_2^{16}O between 110 and 500 cm^{-1} , *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 1813 (1995).
13. *R.A. Toth*, Water vapor measurements between 590 and 2582 cm^{-1} : Line positions and strengths, *J. Mol. Spectrosc.* **190**, 379 (1998).
14. *R.A. Toth*, $\nu_1 - \nu_2$, $\nu_3 - \nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of H_2^{16}O : line positions and strengths, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 2006 (1993).
15. *R.A. Toth*, $\nu_2 - \nu_2$ and 2 ν_2 bands of H_2^{16}O , H_2^{17}O and H_2^{18}O : line positions and strengths, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 1526 (1993).
16. *C.P. Rinsland, A. Goldman, M.A.H. Smith, and V.M. Devi*, Measurements of Lorentz air-broadening coefficients and relative intensities in the H_2^{16}O pure rotational and ν_2 bands from long horizontal path atmospheric spectra, *Appl. Optics* **30**, 1427 (1991).
17. *L.R. Brown and Plymate*, H_2 -Broadened H_2^{16}O in four infrared bands between 55 and 4045 cm^{-1} , *JQSRT*, **56**, 263 (1996).
18. *R.A. Toth*, private communication (2001).
19. *R.B. Wattson and L.S. Rothman*, Direct numerical Diagonalization: wave of the future, *JQSRT*, **48**, 763–780 (1992).
20. *S.A. Tashkun, V.I. Perevalov, J.L. Teffo, L.S. Rothman, and Vl.G. Tyuterev*, Global fitting of CO_2 vibration-rotation line positions using the effective Hamiltonian approach, *JQSRT*, **60**, 785–801 (1998).
21. *S.A. Tashkun, V.I. Perevalov, J.-L. Teffo, and Vl.G. Tyuterev*, Global fitting of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibration-rotation line intensities using the effective operator approach, *JQSRT*, **62**, 571–598 (1999).
22. *S.A. Tashkun, V.I. Perevalov and J.-L. Teffo*, CDS: a high precision high temperature spectroscopic databank of the CO_2 molecule, *V^e Colloque Atmospheric Spectroscopy Applications*. Reims (1^{er}-3 septembre 1999).
23. *S.A. Tashkun, V.I. Perevalov, J.-L. Teffo, M. Lecoutre, T.R. Huet, A. Campargue, D. Bailly, and M.P. Esplin*, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$: Global treatment of vibrational-rotational spectra and first observations of the $2\nu_1 + 5\nu_3$ and $\nu_1 + 2\nu_2 + 5\nu_3$ absorption bands, *J. Mol. Spectrosc.* **200**, 162–176 (2000).
24. *J.-L. Teffo, C. Claveau, Q. Kou, G. Guelachvili, A. Ubelmann, V.I. Perevalov and S.A. Tashkun*, Line intensities of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in the $1.2\text{--}1.4\text{ }\mu\text{m}$ spectral region, *J. Mol. Spectrosc.* **201**, 249–255 (2000).
25. *S.A. Tashkun, V.I. Perevalov and J.-L. Teffo*, Global fittings of the vibrational-rotational line positions of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopic species of carbon dioxide, *J. Mol. Spectrosc.* **210**, 137–145 (2001).
26. *J.-L. Teffo, L. Daumont, C. Claveau, A. Valentin, V.I. Perevalov and S.A. Tashkun*, Infrared spectra of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ species of carbon dioxide: The region $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, *J. Mol. Spectrosc.* **213**, 145–152 (2002).
27. *J.-L. Teffo, L. Daumont, C. Claveau, A. Valentin, V.I. Perevalov and S.A. Tashkun*, Infrared spectra of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ species of carbon dioxide: The region $1500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, *J. Mol. Spectrosc.* (to be published).
28. *M.A.H. Smith, V. Malathy Devi, D.C. Benner and C.P. Rinsland*, Absolute intensities of $^{16}\text{O}_3$ lines in the $9\text{--}11\text{ }\mu\text{m}$ region, *J. Geophys. Res.* **106**, 9909–9921 (2001).
29. *C. Claveau, C. Camy-Peyret, A. Valentin and J.-M. Flaud*, Absolute intensities of the ν_1 and ν_3 bands of $^{16}\text{O}_3$, *J. Mol. Spectrosc.* **206**, 115–125, 2001.
30. *M.-R. De Backer-Barilly and A. Barbe*, Absolute intensities of the $10\text{ }\mu\text{m}$ bands of $^{16}\text{O}_3$, *J. Mol. Spectrosc.* **205**, 43–53 (2001).
31. *G. Wagner, M. Birk, F. Schreir and J.-M. Flaud*, Spectroscopic database of ozone in the fundamental spectral region, *J. Geophys. Res.*, in press, 2002.

32. J.-M. Flaud, G. Wagner, M. Birk, C. Camy-Peyret, C. Claveau, M.-R. De Backer-Barilly, A. Barbe and C. Piccolo, The ozone absorption around 10 μm , J. Geophys. Res., in press, 2003.
33. J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith and V. Malathy Devi, Atlas of ozone spectral parameters from microwave to medium infrared, Academic Press, Cambridge, Massachusetts, 1990.
34. C.P. Rinsland, J.-M. Flaud, A. Goldman, A. Perrin, C. Camy-Peyret, M. A. H. Smith, V. Malathy Devi, D.C. Benner, A. Barbe, T.M. Stephen and F.J. Murcray, Spectroscopic parameters for ozone and its isotopes: current status, prospects for improvement and the identification of $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ lines in infrared ground based and stratospheric solar absorption spectra, JQSRT, **60**, 803–814 (1998).
35. M. Heyart, A. Perrin, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith and V. Malathy Devi, The ν_1 and ν_3 bands of $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$. Line positions and intensities, J. Mol. Spectrosc. **156**, 210–216 (1992).
36. M. Heyart, A. Perrin, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith and V. Malathy Devi, The hybrid type ν_1 and ν_3 bands of $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$: line positions and intensities, J. Mol. Spectrosc. **157**, 524–531 (1993).
37. D.W. Arlander, A. Barbe, M.T. Bourgeois, A. Hamdouni, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret and Ph. Demoulin, The identification of $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ isotopes in high resolution ground-based spectra, JQSRT, **52**, 267–272 (1994).
38. A. Goldman, C.P. Rinsland, A. Perrin, J.-M. Flaud, A. Barbe, C. Camy-Peyret, M.T. Coffey, W.G. Mankin, J.W. Hannigan, T.M. Stephen, V. Malathy Devi, and M.A.H. Smith, Weak ozone isotopic absorption in the 5 μm region from FTIR solar spectra, JQSRT. **74**, 133–138 (2002).
39. J.-M. Flaud, M.T. Bourgeois, A. Barbe, J.-J. Plateaux, and C. Camy-Peyret, The $\nu_1+\nu_3$ bands of $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, J. Mol. Spectrosc. **165**, 464–469 (1994).
40. A. Perrin, J.-M. Flaud, F. Keller, M.A.H. Smith, C.P. Rinsland, V. Malathy Devi, D.C. Benner, T.M. Stephen, and A. Goldman, The $\nu_1+\nu_3$ bands of $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ isotopomers of ozone, J. Mol. Spectrosc. **207**, 54–59, 2001.
41. J.P. Champion, J.C. Hilico, C. Wenger, and L.R. Brown, Analysis of the ν_2/ν_4 Dyad of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$, J. Mol. Spectrosc. **133**, 256–272 (1989).
42. O. Ouardi, J.C. Hilico, M. Loete, and L.R. Brown, The hot bands of methane between 5 and 10 μm , J. Mol. Spectrosc. **180**, 311–322 (1996).
43. A. Nikitin, L.R. Brown, L. Fejard, J.-P. Champion, and V.I.G. Tyuterev, Analysis of the CH_3D nonad from 2000–3300 cm^{-1} , J. Mol. Spectrosc. (in press).
44. D.C. Benner, V.M. Devi, M.A.H. Smith, and C.P. Rinsland, Air-broadening, N_2 -broadening, and O_2 -broadening and shift coefficients in the ν_3 spectral region of $^{12}\text{CH}_4$, JQSRT, **50**, 65–89 (1993).
45. M.A.H. Smith, C.P. Rinsland, V.M. Devi, and D.C. Benner, Temperature-dependence of broadening and shifts of methane lines in the ν_4 band, Spectrochimica Acta **48A**, 1257–1272 (1992).
46. V.M. Devi, D.C. Benner, M.A.H. Smith, and C.P. Rinsland, Temperature-dependence of Lorentz air-broadening and pressure-shift coefficients of $^{12}\text{CH}_4$ lines in the 2.3- μm spectral region, JQSRT, **51**, 439–465 (1994).
47. V.M. Devi, D.C. Benner, M.A.H. Smith, C.P. Rinsland, and L.R. Brown, Self- and N_2 -broadening, pressure induced shift and line mixing in the ν_5 band of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ using a multi-spectrum fitting technique, JQSRT **74**, 1–41 (2002).
48. L. Brown et al. Methane line parameters in HITRAN, (JQSRT, 2003, to be published).
49. F. Hase, N. Glatthor and G. Stiller, private communication (2002).
50. L.R. Brown, private communication (2002).
51. A. Perrin, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A.M. Vasserot, G. Guelachvili, A. Goldman, F.J. Murcray and R.D. Blatherwick, The ν_1 , $2\nu_2$ and ν_3 interacting bands of NO_2 : line positions and intensities, J. Mol. Spectrosc. **154**, 391–406 (1992).
52. C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud and A. Perrin, Improved line parameters for the ν_3 and $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ bands of NO_2 , J. Mol. Spectrosc. **95**, 72–79 (1982).
53. A. Perrin, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, D. Hurtmans, M. Herman and G. Guelachvili, The $\nu_2 + \nu_3$ and $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ bands of NO_2 : line positions and intensities, J. Mol. Spectrosc. **168**, 54–66 (1994).
54. J.-Y. Mandin, V. Dana, A. Perrin, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, L. Régalia and A. Barbe, The $\{\nu_1 + 2\nu_2, \nu_1 + \nu_3\}$ bands of NO_2 : line positions and intensities, line intensities in the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ hot band, J. Mol. Spectrosc. **181**, 379–388 (1997).
55. A. Perrin, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, D. Hurtmans and M. Herman, The $\{2\nu_3, 4\nu_2, 2\nu_2 + \nu_3\}$ and $2\nu_3 - \nu_3$ bands of NO_2 : line positions and intensities, J. Mol. Spectrosc. **177**, 58–65 (1996).
56. T.M. Stephen, A. Goldman, A. Perrin, J.-M. Flaud, F. Keller and C.P. Rinsland, New high resolution analysis of the $3\nu_3$ and $2\nu_1 + \nu_3$ bands of NO_2 by Fourier transform spectroscopy, J. Mol. Spectrosc. **201**, 134–142 (2000).
57. A.C. Vandaele, C. Hermans, S. Fally, M. Carleer, M.-F. Merienne, A. Jenouvrier and R. Colin, Absorption cross-section of NO_2 : Simulation of temperature and pressure effects, JQSRT (in press).
58. V. Dana, J.-Y. Mandin, M.-Y. Allout, A. Perrin, L. Régalia, A. Barbe and X. Thomas, Broadening parameters of NO_2 lines in the 3.4 μm spectral region, JQRST **57**, 445–457 (1997).
59. V. Malathy Devi, B. Fridovich, G.D. Jones, D.G.S. Snyder, P.P. Das, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, and K. Narahari Rao, Tunable diode laser spectroscopy of NO_2 at 6.2 μm , J. Mol. Spectrosc. **93**, 179–195 (1982).
60. V. Malathy Devi, B. Fridovich, G.D. Jones, D.G.S. Snyder and A. Neuendorffer, Temperature dependence of the widths of N_2 -broadened lines of the ν_3 band of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$, Appl. Opt. **21**, 1537–1538 (1982).
61. R.D. May and C.R. Webster, Laboratory measurements of NO_2 line parameters near 1600 cm^{-1} for the interpretation of stratospheric spectra, Geophys. Res. Lett. **17**, 2157–2160 (1990).
62. S. Voigt, J. Orphal and J.P. Burrows, The temperature and pressure dependence of the absorption cross-sections of NO_2 in the 250–800 nm region measured by Fourier transform spectroscopy, J. Photochemistry and Photobiology A (in press)
63. J.-M. Flaud, A. Perrin, J. Orphal, Qingli Kou, P.-M. Flaud, Z. Dutkiewicz and C. Piccolo, New analysis of the $\nu_5 + \nu_9 - \nu_9$ hot band of HNO_3 , JQSRT (in press, 2003).
64. R.A. Toth, L.R. Brown and E.A. Cohen, Line strengths of nitric acid from 850 to 920 cm^{-1} , J. Mol. Spectrosc. (in press, 2003).
65. A. Goldman, T. G. Kyle, and F. S. Bonomo, Statistical band model parameters and integrated intensities for the

- 5.9 micron, and 7.5 μm , and 11.3 μm bands of HNO_3 vapour, Appl. Opt. **10**, 65–73 (1971).
66. *L.P. Giver, F.P.J. Valero, D. Goorvitch, and F.S. Bonomo*, Nitric-acid band intensities and band-model parameters from 610 to 1760 cm^{-1} , J. Opt. Soc. Am. **B1**, 715–722 (1984).
67. *S.T. Massie, A. Goldman, D.G. Murcray, and J.C. Gille*, Approximate absorption cross sections of F12, F11, ClONO_2 , N_2O_5 , HNO_3 , CCl_4 , CF_4 , F21, F113, F114, and HNO_4 , Appl. Opt. **24**, 3426–3427 (1985).
68. *J. Hjorth, G. Ottobriani, F. Cappellani, and G. Restelli*, A Fourier-transform infrared study of the rate-constant of the homogeneous gas-phase reaction $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ and determination of absolute infrared band intensities of N_2O_5 and HNO_3 , J. Phys. Chem. **91**, 1565–1568 (1987).
69. *J.-M. Flaud, M. Birk, G. Wagner, J. Orphal, J. Klee and W.J. Lafferty*, The far infrared spectrum of HOCl: line positions and intensities, J. Mol. Spectrosc. **191**, 362–367 (1998).
70. *J. Vander Auwera, J. Kleffmann, J.-M. Flaud, G. Pawelke, H. Bürger, D. Hurtmans and R. Petrisse*, Absolute ν_2 line intensities of HOCl by simultaneous measurements in the infrared and far infrared spectral regions, J. Mol. Spectrosc. **204**, 36–47 (2000).
71. *W. Thiel and J. Breidung*, private communication (2002).
72. *L.R. Brown*, private communication (2002).
73. *M.J. Hopper, J.W. Russell, and J. Overend*, Vibrational intensities of CSF_2 and CSCl_2 , Spectrochim Acta **28A**, 1215–1218 (1972).
74. *T.N. Adams, D.M. Weston, and R.A. Matulas*, Temperature dependence of spectral intensity of Fermi resonant 1943 cm^{-1} band of carbonyl fluoride, J. Chem. Phys. **55**, 5674–5678 (1971).
75. *R. Sams* (private communication).

J.-M. Flaud, C. Piccolo, B. Carli, A. Perrin, L.H. Coudert, J.-L. Teffo, L.R. Brown. **Molecular line parameters for the MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding) experiment.**

The Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) experiment is operating on board of the ENVISAT satellite and uses a Fourier-transform spectrometer to acquire for the first time high spectral resolution middle infrared emission limb sounding spectra of the Earth atmosphere from space. The measurement capabilities make it possible to determine every 75 sec. the vertical profile of several atmospheric trace constituents, during both day and night with an almost full coverage of the globe. This leads to a three dimensional measurement of the atmospheric composition. In order to handle the large data flow, an optimized code for the Level 2 near real time analysis of MIPAS data was developed by an international consortium of scientists under an ESA contract. The code is designed to provide, in an automated and continuous mode, atmospheric vertical profiles of temperature and pressure, as well as of concentrations of O_3 , H_2O , CH_4 , HNO_3 , N_2O , and NO_2 , in the altitude range from 6 to 68 km. The analysis and interpretation of the limb spectra require good knowledge of the molecular parameters of these species as well as of the interfering species. This paper describes the spectroscopic line parameters database compiled for the MIPAS experiment.