

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛН

УДК 551.521.3, 535.343.4, 551.581.212

Моделирование атмосферного пропускания с различными контурами линий поглощения CO₂

А.В. Ченцов, Ю.В. Воронина, Т.Ю. Чеснокова*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 8.05.2013 г.

Проведено моделирование атмосферного пропускания с использованием параметров спектральных линий поглощения CO₂ из базы данных HITRAN-2008 и банка CDSD, а также с применением аппроксимации контура линий поглощения CO₂, учитывающей эффект интерференции близко расположенных линий. Для CO₂ приводятся характерные примеры спектральных диапазонов, в которых в атмосферных условиях вклад этого эффекта следует учитывать при расчете пропускания.

Ключевые слова: углекислый газ, атмосферное пропускание, интерференция линий поглощения; carbon dioxide, atmospheric transmission, line-mixing.

Введение

Углекислый газ является одним из основных парниковых газов, оказывающих влияние на климат планеты. Его содержание в атмосфере непрерывно увеличивается. Согласно данным [1], за последние 50 лет скорость роста общего содержания (ОС) CO₂ увеличилась более чем в 4 раза. Так, в 1962 г. она составила 0,56 ppm в год, в 2012 г. 2,59 ppm в год. На январь 2013 г. глобальное значение ОС CO₂, усредненное над всей морской поверхностью, составило 395 ppm.

Для определения ОС атмосферного CO₂ спектроскопическими методами необходимо моделировать функцию пропускания на основе параметров линий поглощения CO₂. В настоящее время существуют различные спектроскопические базы данных, в которых содержатся параметры линий поглощения CO₂, например такие, как HITRAN [2], GEISA [3, 4], CDSD (Carbon Dioxide Spectroscopic Databank) [5, 6]. Неопределенности в параметрах линий поглощения в различных базах данных могут привести к погрешностям при моделировании функции пропускания, и, соответственно, к неточности в восстановленной величине ОС атмосферного CO₂. Также использование контура Фойгта при вычислении атмосферного пропускания приводит к отклонениям измеренных спектров от расчетных в случае сильно перекрывающихся линий поглощения CO₂, когда наблюдаются эффекты интерференции.

В работах [7–9] проведены исследования интерференции линий CO₂ и предложены методы ее учета при расчете атмосферного пропускания, основанные на вычислении матрицы релаксации.

В работе [10] измеренный в лабораторных условиях коэффициент поглощения CO₂ отличается от вычисленного коэффициента поглощения без учета интерференции на 17% при давлении 4 атм в диапазоне 5304–5320 см⁻¹. Применение авторами [10] своего метода расчета с учетом эффекта интерференции линий привело к уменьшению различия до 4% по сравнению с экспериментальными данными, что объясняется экспериментальной погрешностью и/или погрешностями параметров линий, используемых в расчетах.

В исследованиях [11] показано, что абсолютная разница между измеренным с помощью Фурье-спектрометра и рассчитанным атмосферным пропусканием с использованием контура Фойгта может достигать 0,25 (~200%) в спектральной области 720–723 см⁻¹. Учет в расчетах интерференции линий CO₂ приводит к лучшему согласию измеренного и модельного пропускания (различие в пропускании уменьшилось на порядок). В работе [12] влияние эффектов интерференции линий CO₂ исследовалось с помощью измеренных затменных солнечных спектров в нижней стратосфере Фурье-спектрометром в рамках эксперимента ATMOS. Различия в измеренном и вычисленном пропусканиях составили 14% на высоте сканирования 14,8 км для спектрального диапазона 1930–1936 см⁻¹. Расчет пропускания с учетом интерференции линий CO₂ улучшил согласие с измерениями, максимальное различие не превышает 5%.

Согласно данным [13], погрешность восстановления ОС CO₂ в атмосфере из измерений солнечного излучения в спектральном диапазоне 4765–4915 см⁻¹ при неучете интерференции линий CO₂ может достигать 0,75% при спектральном разрешении 0,01 см⁻¹.

В настоящей статье проведено моделирование атмосферного пропускания CO₂ с применением

* Алексей Владимирович Ченцов (alex86@pochta.ru); Юлия Викторовна Воронина (yulia@iao.ru); Татьяна Юрьевна Чеснокова (ches@iao.ru).

аппроксимации контура линий поглощения, учитывающей эффект интерференции близко расположенных линий с использованием модели [7]. Для CO_2 приводятся характерные примеры спектральных диапазонов, в которых в атмосферных условиях вклад этих эффектов следует учитывать при расчете пропускания. Сделано сравнение атмосферного пропускания, вычисленного с параметрами линий CO_2 из базы данных HITRAN-2008 и банка данных CDSD.

Моделирование атмосферного пропускания

Чтобы оценить влияние неопределенностей спектроскопической информации по линиям поглощения CO_2 , было проведено моделирование пропускания атмосферы методом *line-by-line* [14] с использованием базы данных HITRAN [2] и банка CDSD [5, 6].

База данных HITRAN-2008 представляет собой компиляцию спектроскопических параметров, используемых в различных кодах для моделирования радиационного переноса в атмосфере. В настоящее время последней версией этой базы является HITRAN-2008, которая содержит информацию о 314919 спектральных линиях для девяти изотопических модификаций углекислого газа в диапазоне $0\text{--}12785\text{ см}^{-1}$. Спектроскопический банк данных линий поглощения CO_2 CDSD был создан в результате цикла работ по глобальному моделированию колебательно-вращательных спектров высокого разрешения молекулы углекислого газа в основном электронном состоянии, проведенных в ИОА СО РАН совместно с Лабораторией молекулярной физики и приложений Университета им. Пьера и Марии Кюри (Париж, Франция). Этот банк включает в себя параметры спектральных линий (положения, интенсивности, полуширины, сдвиги и коэффициенты температурной зависимости полуширин) семи наиболее распространенных в природе изотопологических модификаций [6]. Положения и интенсивности линий были сгенерированы с использованием метода эффективных операторов. Расчет полуширин и сдвигов, а также коэффициентов температурной зависимости полуширин был произведен с использованием полуэмпирической методики. Создано три версии банка данных в зависимости от температуры T и отсечки по интенсивности: CDSD-296 ($T = 296\text{ K}$), CDSD-1000 (1000 K) и CDSD-4000 (4000 K). Всего банк CDSD-296 включает в себя параметры 419610 спектральных линий углекислого газа в интервале $5,89\text{--}12\,784,05\text{ см}^{-1}$ с отсечкой по интенсивности $10^{-30}\text{ см}^{-1}/(\text{молек.}\cdot\text{см}^{-2})$.

На рис. 1 представлено атмосферное пропускание, рассчитанное с учетом всех поглощающих газов на основе базы данных HITRAN-2008, и пропускание только CO_2 в диапазоне $3000\text{--}7000\text{ см}^{-1}$ ($1,4\text{--}3,3\text{ мкм}$) со спектральным разрешением $0,01\text{ см}^{-1}$. Моделирование осуществлялось для метеоусловий лета средних широт [15]. Атмосфера разбивалась на 45 слоев, в пределах которых концентрация ат-

мосферных газов, давление и температура оставались постоянными. Концентрации основных газов распределялись по высоте согласно высотным профилям [15], кроме CO_2 , у которого концентрация на слоях до высоты 75 км была заменена на 380 ppm, для больших высот были взяты значения содержания углекислого газа согласно метеомодели [15]. Как показано на рис. 1, углекислый газ имеет сильные полосы поглощения с центрами на 1,6 и 2,06 мкм.

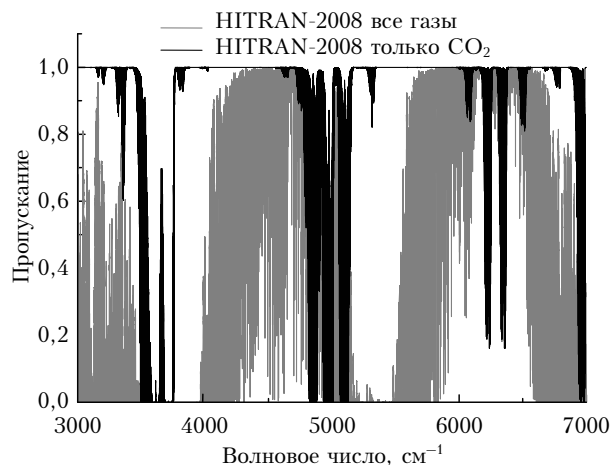


Рис. 1. Спектр атмосферного пропускания на вертикальной трассе от 0 до 100 км. Метеомодель – лето средних широт. Спектральное разрешение $0,01\text{ см}^{-1}$

На рис. 2 приведено абсолютное различие в атмосферном пропускании, рассчитанном на основе параметров спектральных линий из базы данных HITRAN-2008 и банка линий поглощения CO_2 CDSD-296, в спектральном диапазоне $3000\text{--}7000\text{ см}^{-1}$ при различном спектральном разрешении.

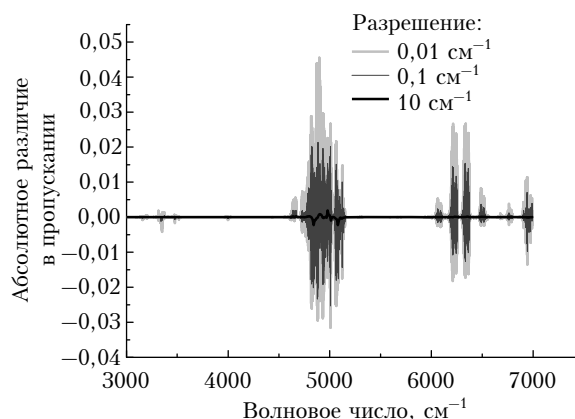


Рис. 2. Сравнение атмосферного пропускания, вычисленного с использованием HITRAN-2008 и банка линий поглощения CO_2 CDSD-296 при различном спектральном разрешении. Вертикальная трасса через всю атмосферу. Метеомодель – лето средних широт

В данном спектральном диапазоне в HITRAN-2008 содержится 137881 линия поглощения углекислого газа, в банке CDSD-296 – 188918 линий поглощения CO_2 . Различие в модельном пропускании

при спектральном разрешении $0,01 \text{ см}^{-1}$ достигает $0,046$ (что составляет $10,46\%$) для полосы поглощения CO_2 с центром на $2,06 \text{ мкм}$ и $0,03$ ($5,04\%$) для полосы с центром на $1,6 \text{ мкм}$. С увеличением спектрального разрешения разница в пропускании уменьшается, при разрешении 10 см^{-1} разница составляет $0,002$ ($0,5\%$) для полосы поглощения CO_2 с центром на $2,06 \text{ мкм}$ и становится несущественной для полосы с центром на $1,6 \text{ мкм}$.

Учет интерференции линий поглощения CO_2 при моделировании пропускания

В работе [7] предлагается модель учета интерференции близко расположенных линий CO_2 на основе вычисления матрицы релаксации. Спектроскопические данные, используемые при моделировании коэффициента поглощения в [7], являются компиляцией параметров линий из HITRAN-2008 и CDS. Большинство интенсивностей, положений центра линий, чисел квантовой идентификации и нижних уровней энергии для CO_2 было взято из HITRAN-2008. Чтобы корректно учесть интерференцию линий в полосе, необходимо знать линии с квантовым числом J до 70. Поэтому данные HITRAN-2008 при расчетах интерференции дополнялись данными CDS для высоких квантовых чисел в случае, если такая информация отсутствовала в HITRAN-2008. Коэффициенты уширения воздухом и коэффициенты температурной зависимости для $J > 50$ получены по эмпирическому методу полиномиальной аппроксимации [16]. На основе модели учета интерференции линий CO_2 из работ [7, 8] мы провели моделирование коэффициента поглощения CO_2 при атмосферном давлении в спектральных диапазонах $4750\text{--}4900$ и $6000\text{--}6300 \text{ см}^{-1}$. Данные спектральные диапазоны были выбраны для моделирования, так как они содержат сильные полосы поглощения CO_2 .

Коэффициент поглощения с учетом интерференции линий рассчитывался по формуле

$$\alpha(\sigma, X_{\text{CO}_2}, P, T) = \frac{1}{\pi} X_{\text{CO}_2} P \frac{8\pi^3}{3hc} \sigma \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\sigma}{k_B T}\right) \right] \times \left\{ \sum_k \rho_k(T) d_k^2 \frac{1}{\gamma_D(\sigma_k, T)} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \operatorname{Re} \left[(1 - iP Y_k(T)) \omega \times \left(\frac{\sigma - \sigma_k}{\gamma_D(\sigma_k, T) / \sqrt{\ln 2}} + i \frac{P Y_k(T)}{\gamma_D(\sigma_k, T) / \sqrt{\ln 2}} \right) \right] \right\},$$

где σ – волновое число; k – номер линии; X_{CO_2} – парциальное давление CO_2 ; P – давление; h – постоянная Планка; c – скорость света; T – температура; γ_D – доплеровская полуширина; Y_k – коэффициент интерференции 1-го порядка; d_k – дипольный матричный элемент; ρ_k – населенность исходного уровня; γ_k – коэффициент уширения воздухом; ω – комплексная функция вероятности:

$$\omega(z = x + iy) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{z - t} dt.$$

Коэффициент интерференции 1-го порядка определяется как

$$Y_k(T) = 2 \sum_{k' \neq k} \frac{d_{k'}}{d_k} \frac{W_{k'k}(T)}{\sigma_k - \sigma_{k'}}.$$

Здесь $W_{k'k}$ – матрица релаксации.

Различия в коэффициентах поглощения CO_2 , рассчитанных с учетом и без учета интерференции линий в спектральных диапазонах $4750\text{--}4900$ и $6000\text{--}6300 \text{ см}^{-1}$ при спектральном разрешении $0,02 \text{ см}^{-1}$ могут достигать соответственно 15 и 40% (рис. 3 и 4). Расчеты проводились при давлении 1 атм , температуре 294 К и парциальном давлении CO_2 380 ppm .

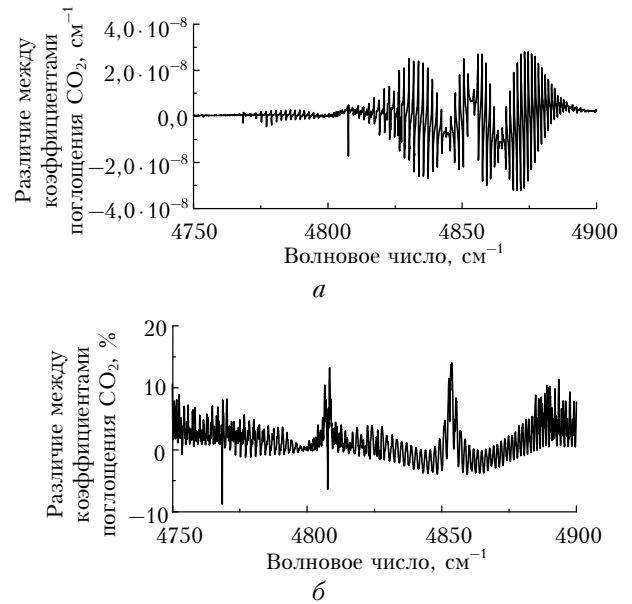


Рис. 3. Абсолютное (а) и относительное (б) различия в коэффициентах поглощения CO_2 с учетом и без учета интерференции линий в спектральном диапазоне $4750\text{--}4900 \text{ см}^{-1}$; $P = 1 \text{ атм}$, $T = 294 \text{ К}$, $P_{\text{CO}_2} = 380 \text{ ppm}$

На рис. 5 приведена абсолютная и относительная разница в атмосферном пропускании CO_2 , рассчитанном с учетом и без учета интерференции на вертикальной трассе от 0 до 100 км для условий лета средних широт в спектральном диапазоне $6000\text{--}6300 \text{ см}^{-1}$.

Различия в атмосферном пропускании для данного спектрального интервала не превышает 2% , при этом абсолютное различие достигает $0,01$. Это говорит о том, что в атмосферных условиях в данном спектральном интервале могут проявляться эффекты интерференции линий углекислого газа, которые рекомендуется учитывать в различных задачах определения содержания газов в атмосфере.

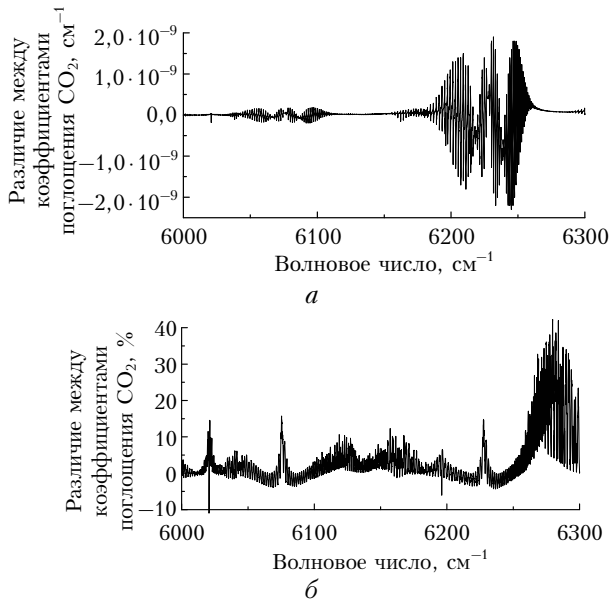


Рис. 4. Абсолютное (а) и относительное (б) различия в коэффициентах поглощения CO_2 с учетом и без учета интерференции линий в спектральном диапазоне $6000\text{--}6300\text{ см}^{-1}$; $P = 1\text{ атм}$, $T = 294\text{ К}$, $P_{\text{CO}_2} = 380\text{ ppm}$

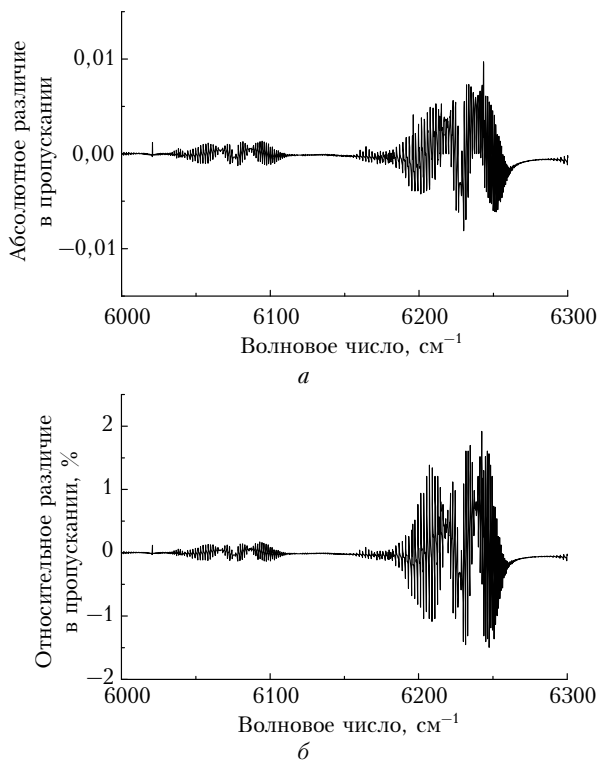


Рис. 5. Абсолютное (а) и относительное (б) различия в пропускании CO_2 с учетом и без учета интерференции линий в спектральном диапазоне $6000\text{--}6300\text{ см}^{-1}$. Вертикальная трасса $0\text{--}100\text{ км}$, метеомодель — лето средних широт. Содержание CO_2 380 ppm

Заклучение

Различие в атмосферном пропускании, вычисленном на основе базы данных HITRAN-2008 и банка CDSD для полосы поглощения CO_2 с цен-

тром на $2,06\text{ мкм}$, достигает $0,046$ ($10,46\%$) при высоком спектральном разрешении ($0,01\text{ см}^{-1}$); при разрешении 10 см^{-1} разница составляет $0,002$ ($0,5\%$). Для полосы поглощения с центром на $1,6\text{ мкм}$ различие достигает $0,03$ ($5,04\%$) при разрешении $0,01\text{ см}^{-1}$ и становится несущественным при спектральном разрешении 10 см^{-1} .

Различия в коэффициентах поглощения CO_2 , вычисленных с учетом и без учета интерференции при спектральном разрешении $0,02\text{ см}^{-1}$, могут достигать 15% в спектральном диапазоне $4750\text{--}4900\text{ см}^{-1}$ и до 40% в спектральном диапазоне $6000\text{--}6300\text{ см}^{-1}$ в условиях, близких к атмосферным (при давлении 1 атм , температуре 294 К , парциальном давлении CO_2 380 ppm).

Проведено моделирование атмосферного пропускания на вертикальной трассе через всю атмосферу для метеорологических условий лета средних широт со спектральным разрешением, характерным для Фурье-спектрометров, с помощью которых определяют ОС CO_2 . Различие в атмосферном пропускании, рассчитанном с учетом и без учета интерференции линий CO_2 , достигает $0,01$ в спектральном диапазоне $6000\text{--}6300\text{ см}^{-1}$, при этом относительное различие составило 2% .

Для повышения точности моделирования атмосферного пропускания рекомендуется учитывать интерференцию линий поглощения CO_2 для спектральных диапазонов $4800\text{--}4900$ и $6200\text{--}6300\text{ см}^{-1}$.

1. URL: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html> Trends in Atmospheric Carbon Dioxide
2. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.-P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacome N., Lafferty W.J., Mandin J.-Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Müller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Simeckova M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Auwera J.V. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2009. V. 110, N 9. P. 533–572.
3. Jacquinet-Husson N., Crepeau L., Armante R., Boutammine C., Chédin A., Scott N.A., Crevoisier C., Capelle V., Boone C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Campargue A., Chris Benner D., Benilan Y., Bézard B., Boudon V., Brown L.R., Coudert L.H., Coustenis A., Dana V., Devi V.M., Fally S., Fayt A., Flaud J.-M., Goldman A., Herman M., Harris G.J., Jacquemart D., Jolly A., Kleiner I., Kleinböhl A., Kwabia-Tchana F., Lavrentieva N., Lacome N., Li-Hong Xu, Lyulin O.M., Mandin J.-Y., Maki A., Mikhailenko S., Miller C.E., Mishina T., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Nikitin A., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Petkie D.T., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Remedios J.J., Rotger M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.-C., Vander Auwera J. The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2009. V. 110, N 9–10. P. 533–572.

4. URL: <http://ether.ipsl.jussieu.fr/etherTypo/?id=1293&L=0>
5. URL: <ftp://ftp.iao.ru/pub/CDS-296>
6. Ташкун С.А., Перевалов В.И. Радиационные свойства CO₂: спектроскопические банки данных для атмосферных и высокотемпературных приложений // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 12. С. 1109–1112.
7. Lamouroux J., Tran H., Laraia A.L., Gamache R.R., Rothman L.S., Gordon I.E., Hartmann J.-M. Updated database plus software for line-mixing in CO₂ infrared spectra and their test using laboratory spectra in the 1.5–2.3 μm region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2010. V. 111, N 15. P. 2321–2331.
8. Niro F., Jucks K., Hartmann J.-M. Spectra calculations in central and wing regions of CO₂ IR bands. IV: software and database for the computation of atmospheric spectra // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2005. V. 95, N 4. P. 469–481.
9. Rodrigues R., Jucks K.W., Lacome N., Blanquet G., Walrand J., Traub W.A., Khalil B., Le Doucen R., Valentin A., Camy-Peyret C., Bonamy L., Hartmann J.M. Model, software, and database for computation of line-mixing effects in infrared Q-branches of atmospheric CO₂. I. Symmetric isotopomers // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1999. V. 61, N 2. P. 153–184.
10. Tonkov M.V., Filippov N.N., Timofeyev Yu.M., Polyakov A.V. A simple model of the line mixing effect for atmospheric applications: theoretical background and comparison with experimental profiles // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1996. V. 56, N 5. P. 783–795.
11. Kochel J.-M., Hartmann J.-M., Camy-Peyret C., Rodrigues R., Payan S. Influence of line mixing on absorption by CO₂ Q branches in atmospheric balloon-borne spectra near 13 μm // J. Geophys. Res. D. 1997. V. 102, iss. 11. P. 12891–12900.
12. Curtis P., Rinsland L., Larrabee Strow. Line mixing effects in solar occultation spectra of the lower stratosphere: measurements and comparisons with calculations for the 1932-cm⁻¹ CO₂ branch // Appl. Opt. 1989. V. 28, N 3. P. 457–464.
13. Hartmann J.-M., Tran H., Toon G.C. Influence of line mixing on the retrievals of atmospheric CO₂ from spectra in the 1.6 and 2.1 μm regions // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9, N 19. P. 7303–7312.
14. Mitsel' A.A., Ptashnik I.V., Firsov K.M., Fomin B.A. Efficient technique for line-by-line calculating the transmittance of the absorbing atmosphere // Atmos. and Ocean. Opt. 1995. V. 8, N 10. P. 847–850.
15. Anderson G.P., Clough S.A., Kneizys F.X., Chetwynd J.H., Shettle E.P. AFGL-TR-86-0110, AFGL (OPI). Hanscom AFB. MA 01736.
16. Rothman L.S., Hawkins R.L., Wattson R.B., Gamache R.R. Energy Levels, Intensities, and Linewidths of Atmospheric Carbon Dioxide Bands // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1992. V. 48, N 5–6. P. 537–566.

A.V. Chentsov, Yu.V. Voronina, T.Yu. Chesnokova. **Atmospheric transmission simulation with different CO₂ absorption line profiles.**

Simulation of the atmospheric transmission, using spectral line parameters from HITRAN-2008 database and CDS database, and the approximation of CO₂ absorption line profile, taking the line-mixing effect of closely spaced lines into account, are carried out. For CO₂ it is shown the characteristic examples of the spectral regions, where contribution of the effect is recommended to be taken into account in calculation of transmission in the atmospheric conditions.