

Моделирование спектров поглощения парниковых газов до высот 25 км от поверхности Земли

А.С. Кузьмичев¹, А.И. Надеждинский², Я.Я. Понуровский², В.У. Хаттатов³

¹ - Московский Физико-Технический Институт, г. Долгопрудный, Московская обл.

² - Институт Общей Физики Российской Академии Наук им.А.М. Прохорова

³ - Центральная Аэрологическая Обсерватория, г. Долгопрудный, Московская обл.



Введение

В настоящее время в Центральной Аэрологической Обсерватории функционирует высотный самолет М-55, который измеряет содержание атмосферных примесей и имеет потолок 25 км. Кроме этого проводится работа по созданию самолета-лаборатории на базе самолета Ил-114. В рамках этого проекта ИОФАН разрабатывает измерительный комплекс на основе диодных лазеров ближнего ИК-диапазона для измерения высотного профиля концентраций H_2O , CO_2 , CH_4 , CO и их изотопомеров [1]. В этой связи представляется необходимым моделирование спектров поглощения парниковых газов для выбора оптимальных спектральных диапазонов.

При выборе линии важны следующие параметры:

- ☐ *Её значительная интенсивность*
- ☐ *Отсутствие интерференции с коэффициентами поглощения основных составляющих атмосферы.*

В этой работе с использованием базы данных HITRAN-2008 [2] и высотных профилей концентраций (модель стандартной атмосферы) проведен выбор спектральных областей и расчет коэффициента поглощения в ближнем ИК диапазоне для парниковых газов H_2O , CO_2 , CH_4 , CO и их изотопических модификаций.

Программа вычисления коэффициента поглощения (принцип “Line-by-line”) на базе пакета "LabView 8.6" и базы данных HITRAN-2008 учитывает влияние интерферирующих газов. Для определения коэффициента используется профиль Фойгта.

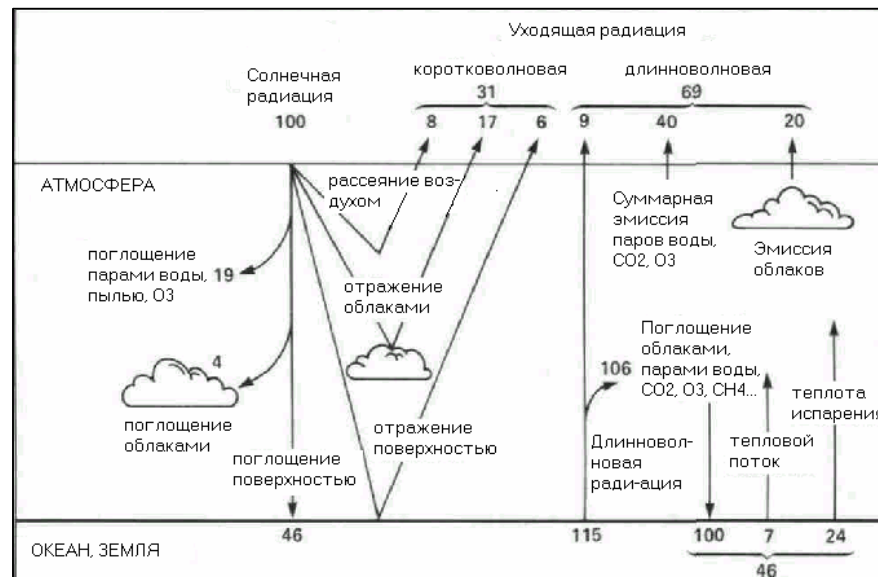
Результаты в диапазоне длин волн 1,3-1,7 мкм при различных длинах оптических трасс, температурах и давлениях, были получены для изотопомеров H_2^{16}O , H_2^{18}O , H_2^{17}O , HDO , $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$.

[1] V.Galaktionov, V.Khattatov, A.Nadezhdinskii, Ya.Ponurovskiy, D.Stavrovskii, I.Vyazov, V.Zaslavskii, TDLS complex development for airplane-laboratory “Atmosphere”, p.44. ABSTRACTS OF PAPERS 7th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, July 13-17, 2009 Zermatt, Switzerland

[2] <http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN>

Парниковые газы

Молекула	Содержание в атмосфере, %	Вклад в парниковый эффект ¹ , %
H ₂ O	7.75E-2	36-70
CO ₂	3.3E-4	9-26 (ув.31%)
CH ₄	1.7E-6	4-9 (ув.149%)
N ₂ O	3.2E-7	
NO	3E-10	
NO ₂	2.3E-11	
CO	1.5E-7	
NH ₃	5E-11	
SO ₂	3E-10	
фреоны	1E-14	



²Распределение потоков длинноволновой и коротковолновой радиации в атмосфере в процентах. За 100% принимается поток, равный 342 Вт·м²

Самолеты-лаборатории, в настоящее время проводящие зондирование парниковых газов и других параметров атмосферы по вертикальному профилю:



Модель ИЛ-114	
Крейсерская	500 км/ч
Дальность полёта:	1500 км
Высота:	9 км

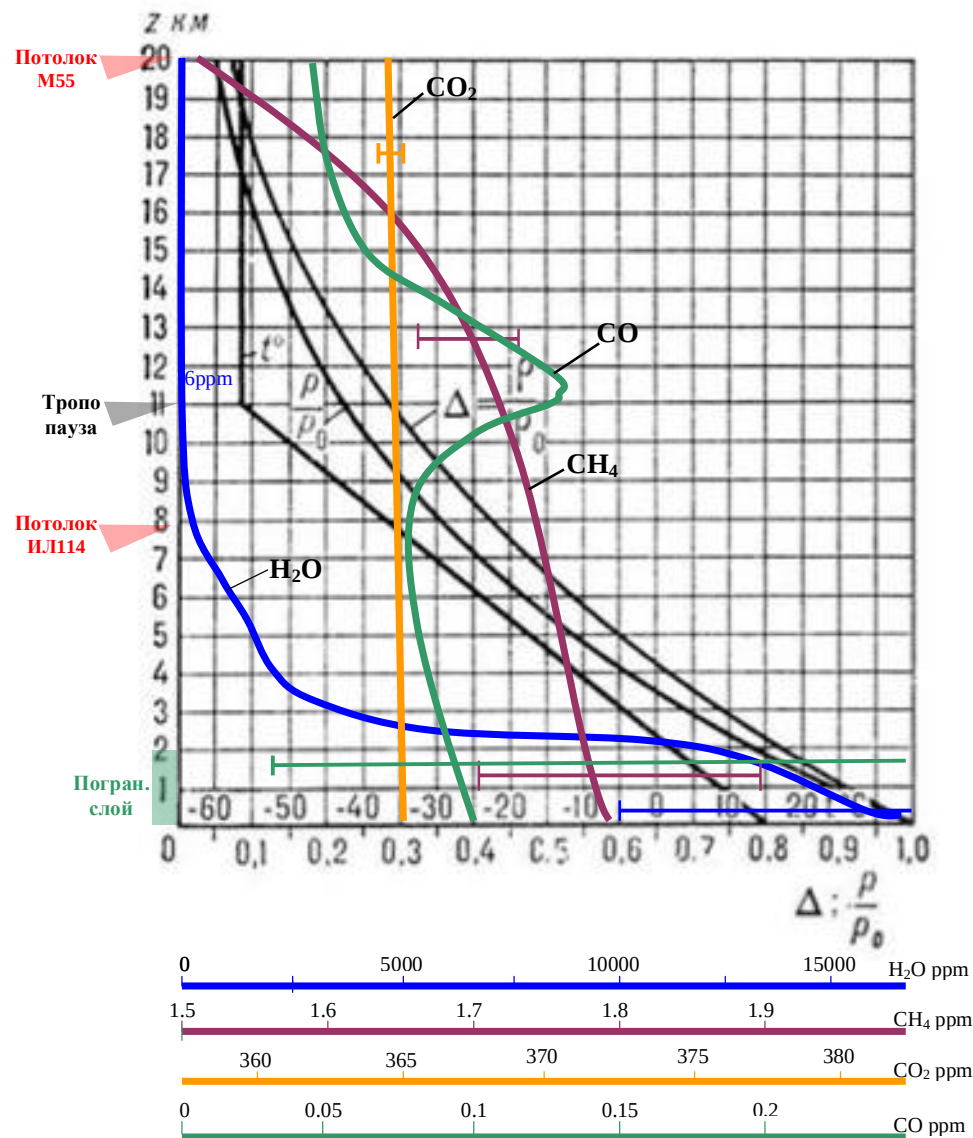


Модель М-55	
Крейсерская	740 км/ч
Дальность полёта:	1350 км
Высота:	22 км

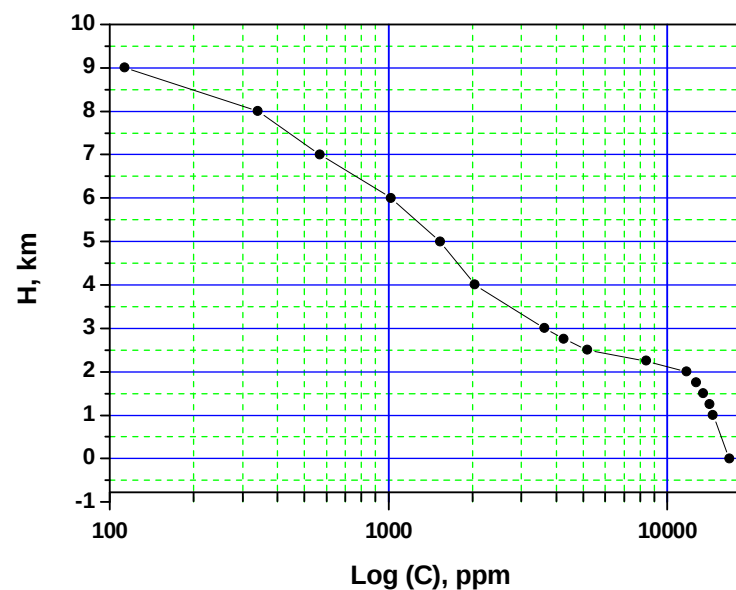
¹-Парниковый эффект был обнаружен Жозефом Фурье в 1824году и впервые был количественно исследован Сванте Аррениусом в 1896.

²-“Химия и жизнь”, №7-8, 2001, стр. 46-51

Высотные профили концентраций H_2O , CO_2 , CH_4 , CO



Молекула	Изменения концентрации от поверхности Земли до 25км ,
H_2O	3-15000
CO_2	363-365
CH_4	1.6-1.8
CO	0.05-0.12



Профиль изменения концентрации воды от высоты

Основы моделирования

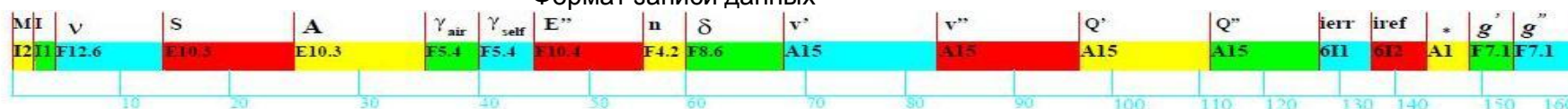
- Спектральные базы данных Hitran 2004-2008 (1,2)
- Софт “Line-by-line”(3)

Example of 160-character HITRAN line-transition format.

FORTRAN Format (I2,I1,F12.6,1P2E10.3,0P2F5.4,F10.4,F4.2,F8.6,2A15,2A15,6I1,6I2,A1,2F7.1) corresponding to:					
Mol	I2	Molecule number	δ_{air}	F8.6	Air-broadened pressure shift of line transition in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ @ 296K
Iso	I1	Isotopologue number (1= most abundant, 2= second most abundant, etc.)	v', v''	2A15	Upper-state global quanta, lower-state global quanta
ν_{ij}	F12.6	Wavenumber in cm^{-1}	q', q''	2A15	Upper-state local quanta, lower-state local quanta
S_{ij}	E10.3	Intensity in $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \times \text{cm}^2)$ @ 296K	i_{err}	6I1	Uncertainty indices for wavenumber, intensity, air- and self-broadened half-widths, temperature-dependence, and pressure shift
A_{ij}	E10.3	Einstein-A coefficient	i_{ref}	6I2	Indices for table of references corresponding to wavenumber, intensity, air- and self-broadened half-widths, temperature-dependence, and pressure shift
γ_{air}	F5.4	Air-broadened half-width (HWHM) in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ @ 296K	Flag	A1	Flag (*) for lines supplied with line-coupling algorithm
γ_{self}	F5.4	Self-broadened half-width (HWHM) in $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ @ 296K	g'	F7.1	Upper-state statistical weight
E''	F10.4	Lower state energy in cm^{-1}	g''	F7.1	Lower-state statistical weight
n_{air}	F4.2	Coefficient of temperature dependence of air-broadened half-width			

HITRAN Molecule Number	Molecule Chemical Symbol	Number of trans-itions	HITRAN Molecule Number	Molecule Chemical Symbol	Number of trans-itions
1	H ₂ O	63197	21	HOCl	16276
2	CO ₂	62913	22	N ₂	120
3	O ₃	311481	23	HCN	4253
4	N ₂ O	47835	24	CH ₃ Cl	31119
5	CO	4477	25	H ₂ O ₂	100781
6	CH ₄	251440	26	C ₂ H ₂	3517
7	O ₂	6428	27	C ₂ H ₆	4749
8	NO	102280	28	PH ₃	11790
9	SO ₂	38853	29	COF ₂	70601
10	NO ₂	104223	30	SF ₆	22901
11	NH ₃	29084	31	H ₂ S	20788
12	HNO ₃	271166	32	HCOOH	24808
13	OH	42373	33	HO ₂	38804
14	HF	107	34	O	2
15	HCl	613	35	ClONO ₂	32199
16	HBr	1293	36	NO ⁺	1206
17	HI	806	37	HOBr	4358
18	ClO	7230	38	C ₂ H ₄	12978
19	OCS	19920	39	CH ₃ OH	19899
20	H ₂ CO	2702			

Формат записи данных

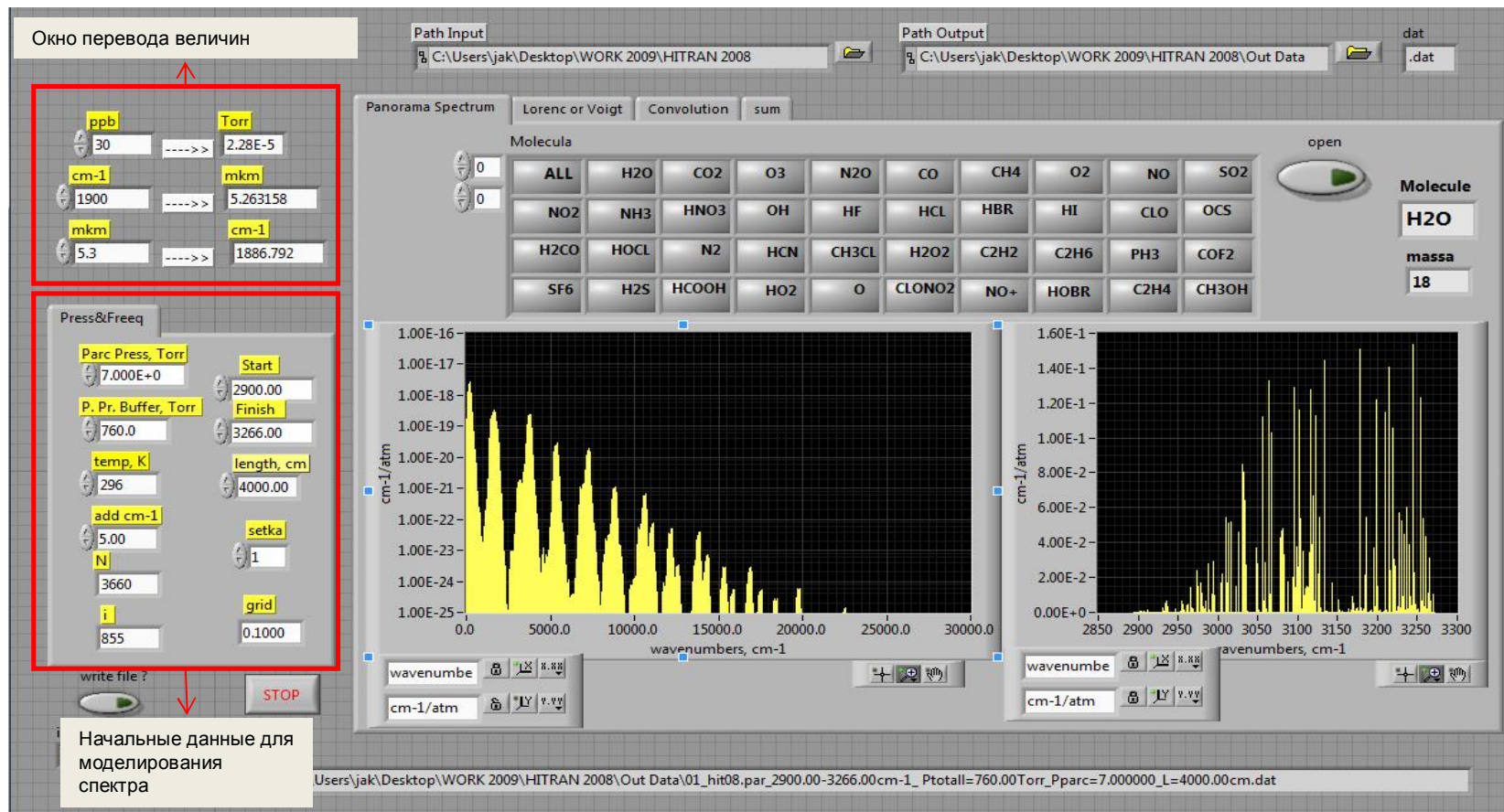


[1] <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/>

[2] L.S. Rothman, I.E. Gordon, A. Barbe, D.Chris Benner, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L.R. Brown, A. Campargue, J.-P. Champion, K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, S. Fally, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, I. Kleiner, N. Lacome, W.J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, S.N. Mikhailenko, C.E. Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O.V. Naumenko, A.V. Nikitin, J. Orphal, V.I. Perevalov, A. Perrin, A. Predoi-Cross, C.P. Rinsland, M. Rotger, M.Simeckova, M.A.H. Smith, K. Sung, S.A. Tashkun, J. Tennyson, R.A. Toth, A.C. Vandaele, J. Vander Auwera, "The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database", JQRST, 110, pages 533-572 (2009).

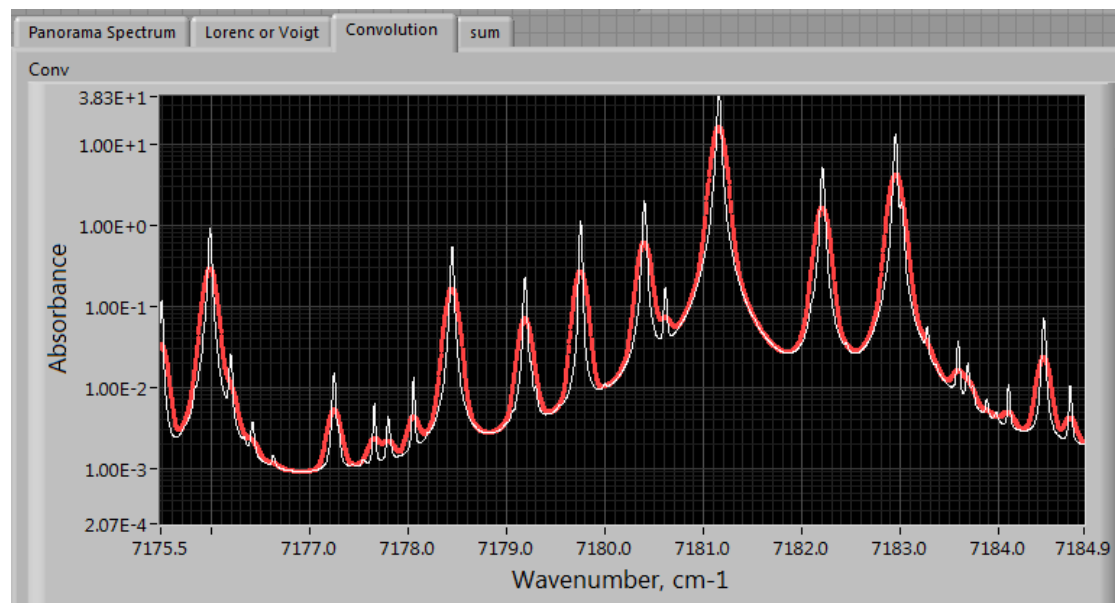
[3] A.Nadezhdinskii, Ya.Ponurovskiy, "LINE-by-LINE" SOFTWARE FOR SPECTRA SIMULATION ", p.59. ABSTRACTS OF PAPERS 7th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, July 13-17, 2009 Zermatt, Switzerland

Программный интерфейс “Line by Line”

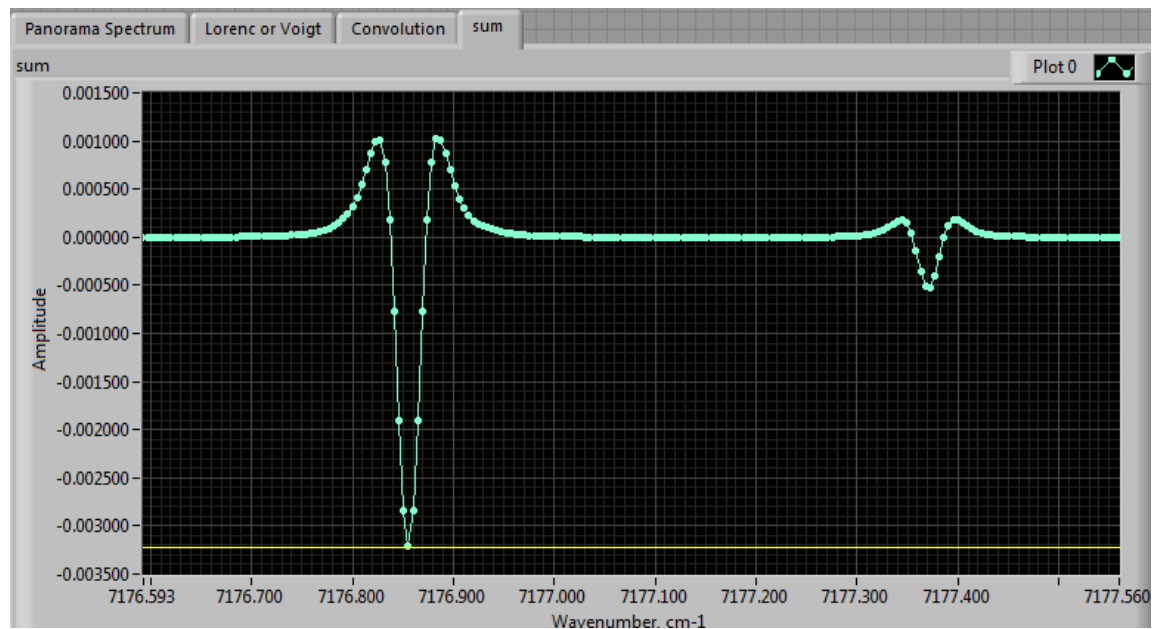


Пользователь может выбирать молекулы из пакета HITRAN 2008. Устанавливать параметры модельного спектра: парциальное давление интересующего газа, общее давление смеси газов, температуры, оптическую длину, и интересующий спектральный диапазон. Можно представить результат, как функцию поглощения или пропускания, в зависимости от волнового числа или длины волны. Программа позволяет проводить суммирование до 4 различных спектров, вычислять первые и вторые производные коэффициента поглощения для поиска оптимальных спектральных диапазонов, проводить свертку с аппаратной функцией известной ширины.

Рабочие окна программы “Line by Line”



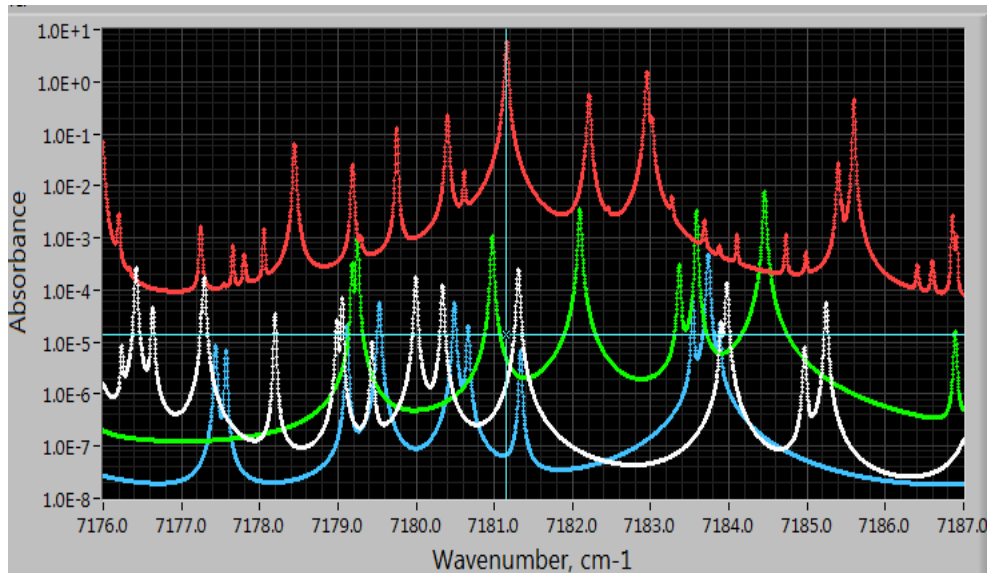
Сетка спектра поглощения водяных паров с аппаратной функцией ширины 0.06 cm^{-1} .



Вторая производная спектра поглощения водяных паров.

Моделирование спектров поглощения паров воды в диапазоне 1,39 мкм

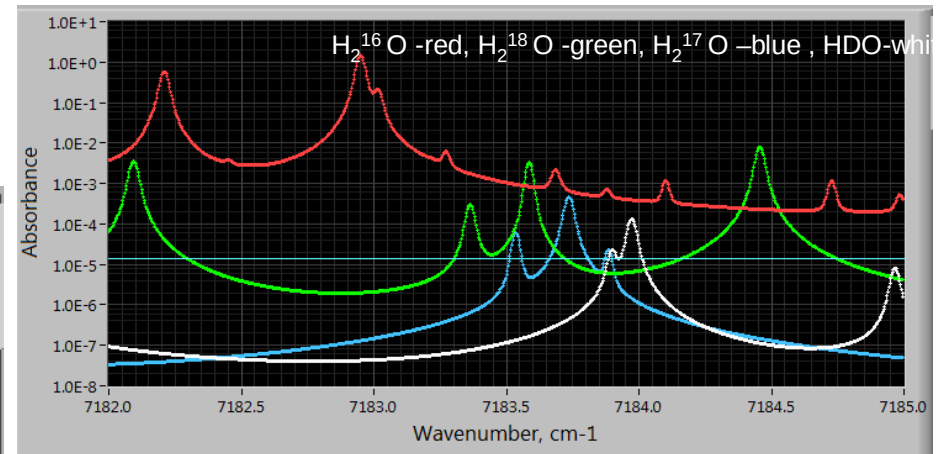
Спектр поглощения изотопов паров воды в области перестройки ДЛ (1.39мкм)



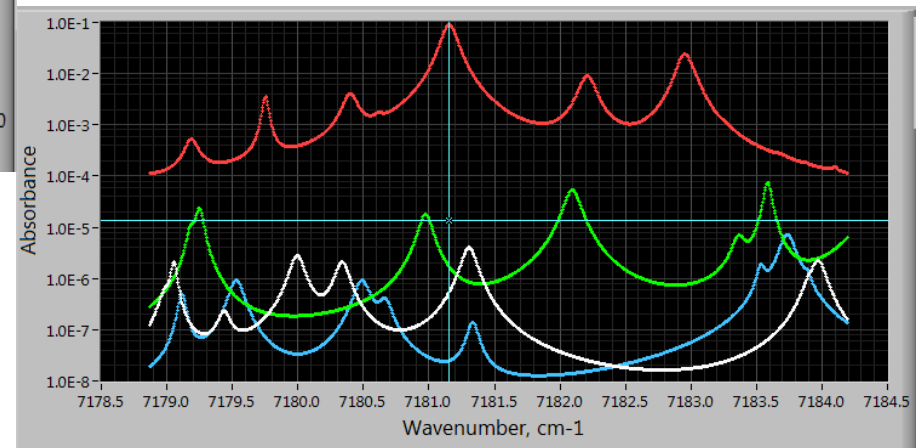
Изотопный состав воды в международной стандартной* атмосфере

H_2^{16}O	.997317E+00
H_2^{18}O	.199983E-02
H_2^{17}O	.371884E-03
HDO	.310693E-03
HD^{18}O	.623003E-06
HD^{17}O	.115853E-06

*Для МСА принимают следующие условия: давление на среднем уровне моря при температуре 15 °С равно 1013 мб (101,3 кН/м² или 760 мм рт. ст.), температура уменьшается по вертикали с увеличением высоты на 6,5 °С на 1 км до уровня 11 км

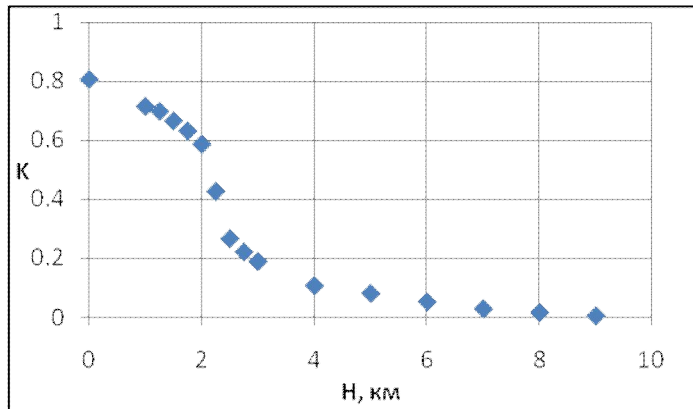
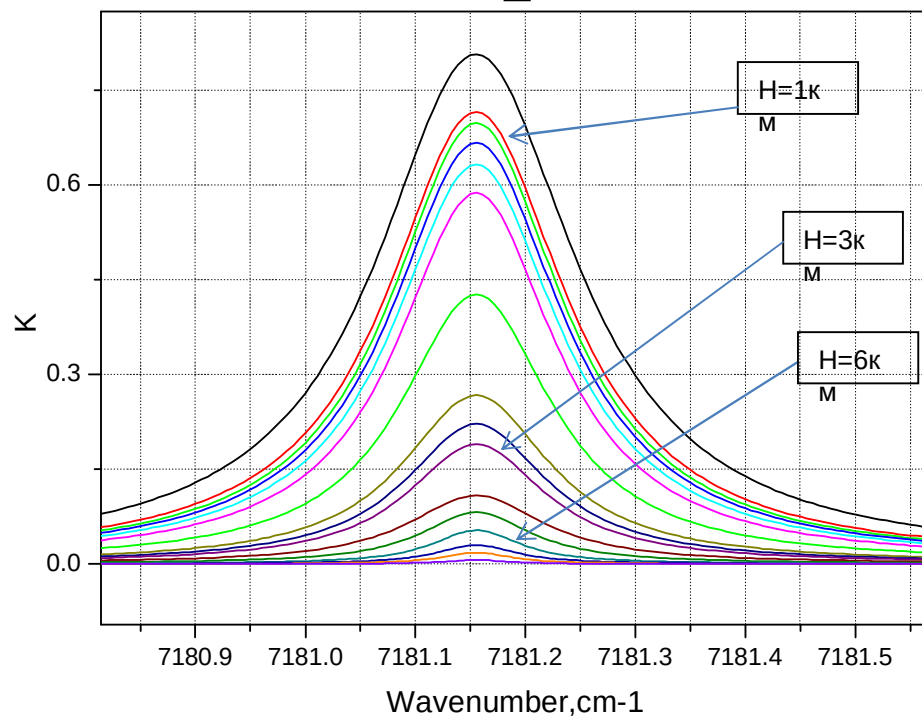


Измерение изотопного состава в закрытой кювете
h=5km L=40m, P=100mBar, C=1700ppm



Детектирование паров воды в открытой кювете
 H_2^{16}O -red, H_2^{18}O -green, H_2^{17}O -blue , HDO-white;
h=5km
L=40cm, P=540mBar , C=1700ppm

Детектирование паров основного изотопа воды H_2^{16}O в открытой атмосфере



Зависимость максимума центра линии поглощения от высоты от поверхности Земли

Изменение коэффициента поглощения H_2^{16}O (линия 7181.15 cm^{-1}) в зависимости от высоты детектирования над поверхностью земли на оптической длине 40 см.

Изменения:

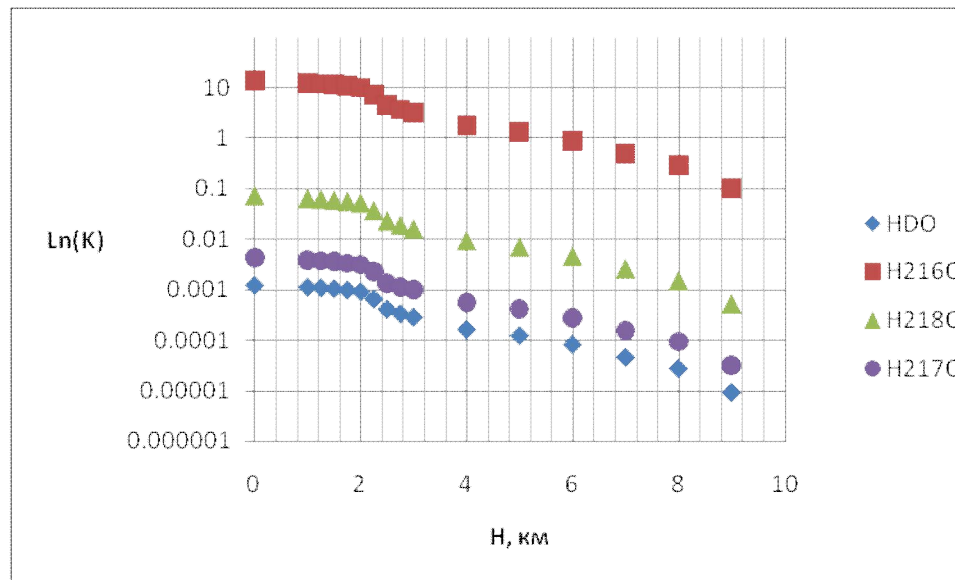
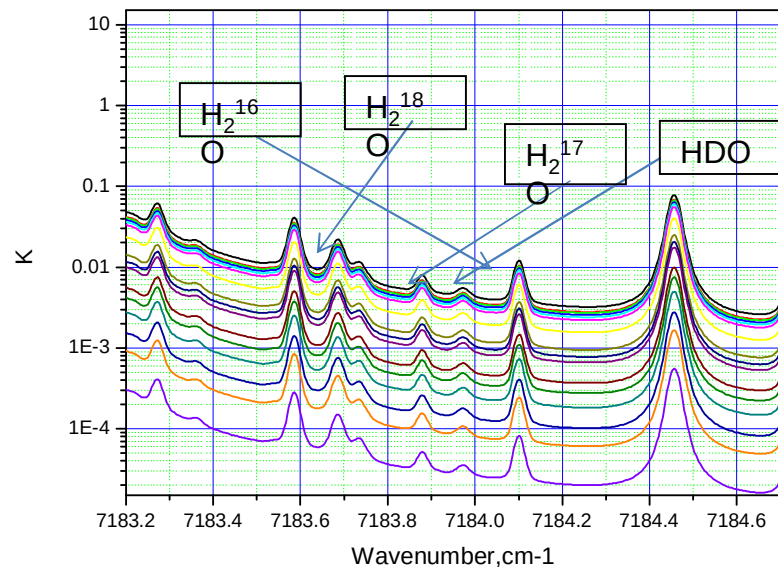
- 1) высоты от 0 до 9 км
- 2) давления от 1 до 0.3 атм.
- 3) температуры от 290 до 230 К

Использована модель стандартной атмосферы.

Спектральные параметры аналитической линии:
10 1 <<< 0 0 0, 202 <<< 303

Параметр	Величина
ν, cm^{-1}	7181.15578
$S, \text{cm}^{-1} / (\text{мол. см}^{-2})$	$1.505 \cdot 10^{-20}$
$\gamma_{\text{air}}, \text{cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	0.0997
$\gamma_{\text{self}}, \text{cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	0.488
$\delta, \text{cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	0.01251

Измерение изотопов воды в многоходовой кювете (длина оптического пути $L=40\text{м}$)

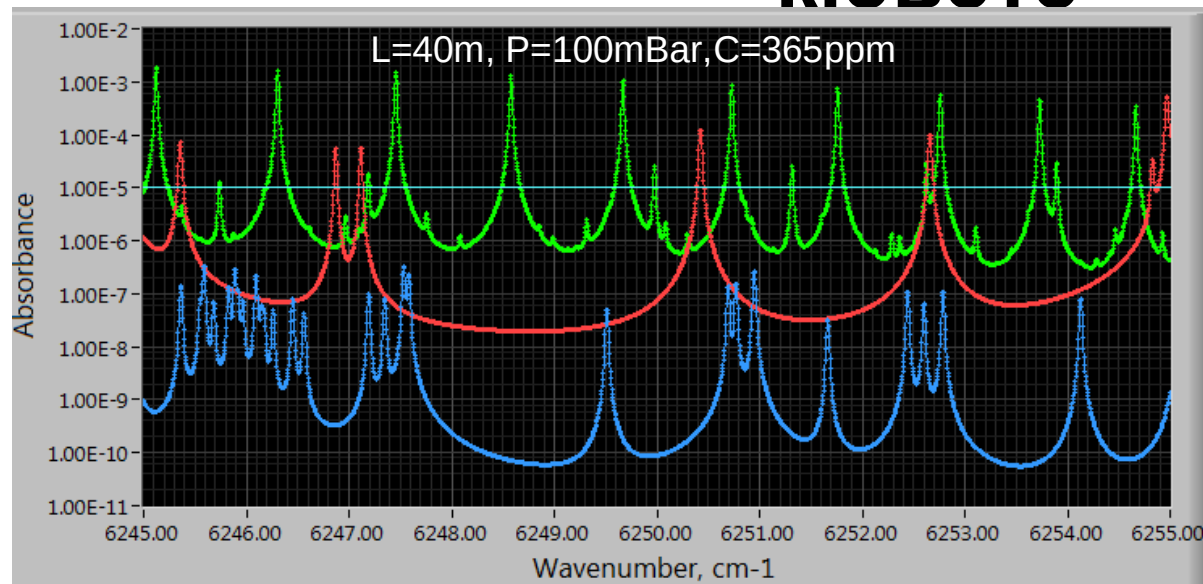


Зависимость коэффициента поглощения в максимуме центра линии от высоты для основных изотопов воды

Спектральные параметры аналитических линий изотопов

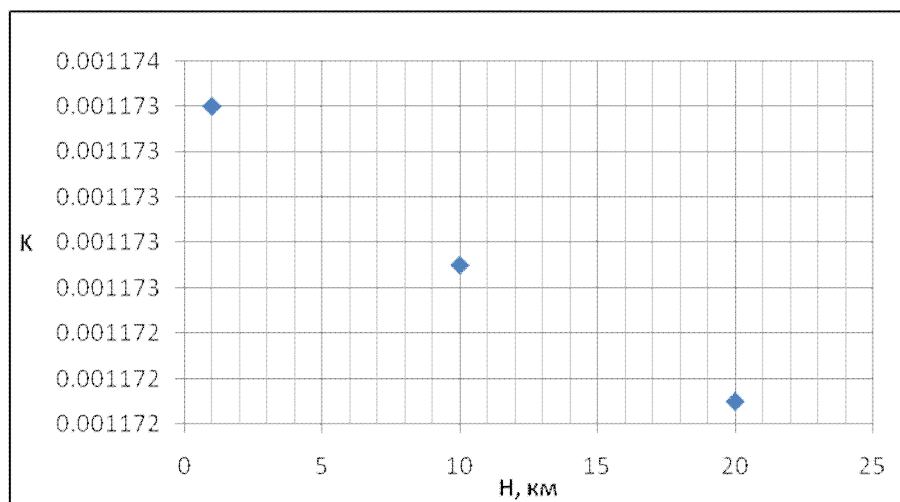
Параметр	$\nu, \text{см}^{-1}$	Квантовая идентификация	$S, \text{см}^{-1} / (\text{мол. см})$	$\gamma_{\text{air}}, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\gamma_{\text{self}}, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$
Изотоп H_2^{16}O	7183.685 8	0 0 2 << 0 0 0 5 2 4 << 6 3 3	3.671E-24	0.08880	0.455	-0.0108
H_2^{18}O	7183.585 7	1 0 1 << 0 0 0 5 5 1 << 5 5 0	6.334E-24	0.054	0.32	-0.011760
H_2^{17}O	7183.735 4	1 0 1 << 0 0 0 1 1 0 << 2 1 1	1.194E-24	0.1	0.47	-0.0045
HDO	7183.972 7	0 0 2 << 0 0 0 3 0 3 << 4 1 4	3.385E-25	0.0961	0.52	0

Детектирование CO₂ в многоходовой кювете



Изменение коэффициента поглощения CO₂ (white, линия 6248.57 cm⁻¹) в зависимости от высоты детектирования над поверхностью Земли в многоходовой кювете оптической длины 40м. Использована модель стандартной атмосферы.

Измерение CO₂ в закрытой кювете (L=40м)
H₂O -red, CO₂ -green, CH₄ -blue

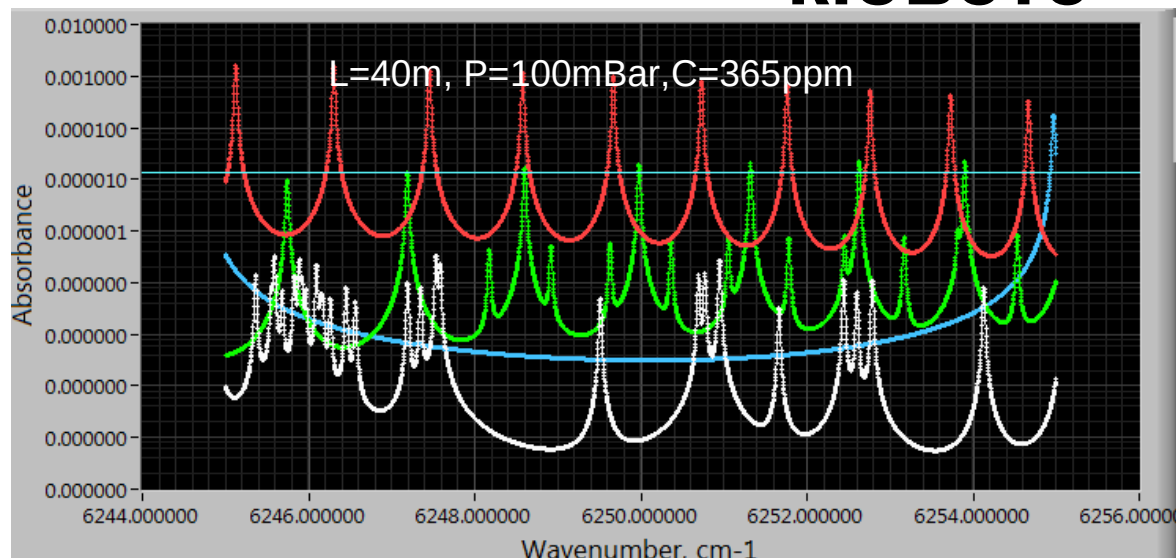


Зависимость максимума центра линии поглощения от высоты от поверхности Земли

Спектральные параметры аналитической линии:
3 0 0 13 << 0 0 0 01 R 30e

Параметр	Величина
ν , cm ⁻¹	6248.5779
S , cm ⁻¹ / (мол. см ⁻²)	$9.416 \cdot 10^{-24}$
γ_{air} , cm ⁻¹ · атм ⁻¹	0.0702
γ_{self} , cm ⁻¹ · атм ⁻¹	0.090
δ , cm ⁻¹ · атм ⁻¹	-0.0064

Измерение изотопов CO₂ в многоходовой кювете



Изменение коэффициента поглощения изотопов CO₂ в зависимости от высоты детектирования над поверхностью Земли в многоходовой кювете оптической длины 40м. Использована модель стандартной атмосферы.

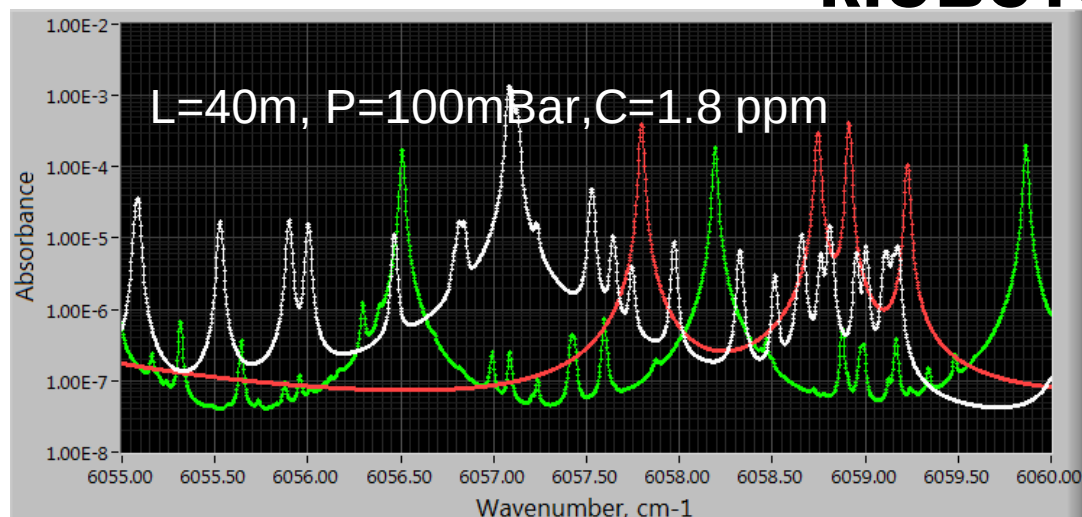
Измерение изотопов CO₂ в закрытой кювете (L=40m)
H₂O -blue, ¹²CO₂ -red, ¹³CO₂ -green, CH₄ -white

Спектральные параметры аналитической линии:

3 0 0 12 0 0 0 01 R 10e 5677641120 2 2 2 3 46.0 42.0
3 0 0 13 0 0 0 01 R 32e 5777641120 3 2 3 4 67.0 65.0

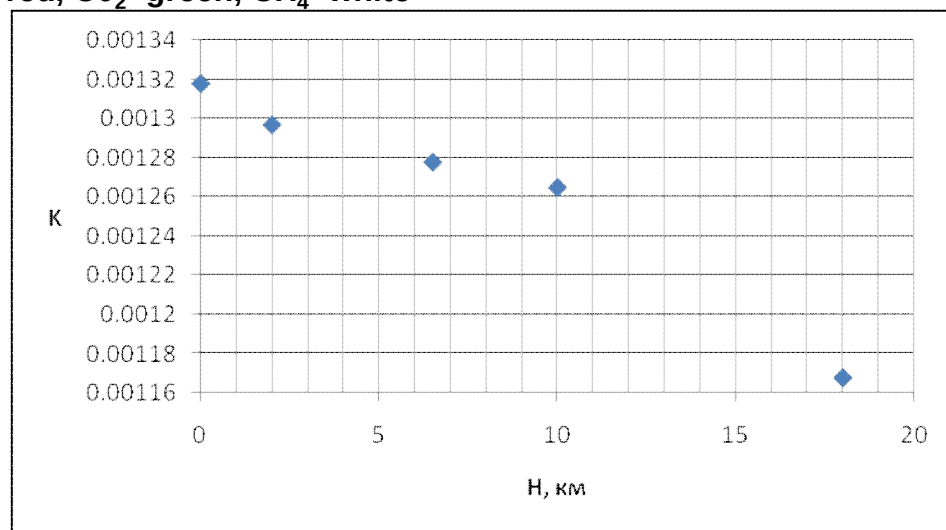
Параметр	ν , см ⁻¹	S , см ⁻¹ / (мол. см ⁻²)	γ air, см ⁻¹ · атм ⁻¹	γ self, см ⁻¹ · атм ⁻¹	δ , см ⁻¹ · атм ⁻¹
¹² CO ₂	6249.6694	7.940E-24	0.0693	0.088	-0.0065
¹³ CO ₂	6249.9753	1.909E-25	0.0799	0.107	-0.0046

Детектирование CH_4 в многоходовой кювете



Изменение коэффициента поглощения CH_4 (white, линия 6057.08 cm^{-1}) в зависимости от высоты детектирования над поверхностью Земли в многоходовой кювете оптической длины 40м. Использована модель стандартной атмосферы.

Измерение CH_4 в многоходовой кювете (L=40м)
 H_2O -red, CO_2 -green, CH_4 -white

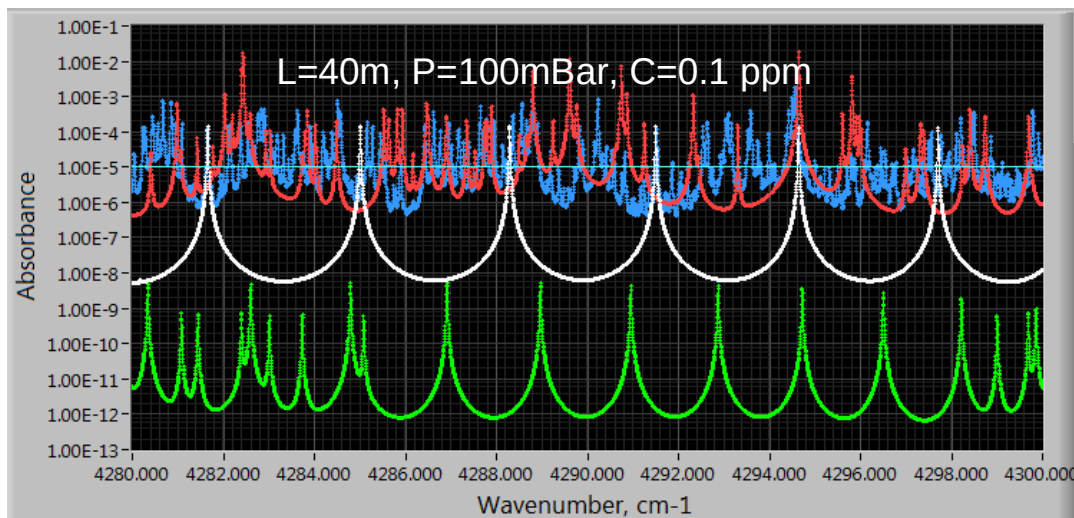


Зависимость максимума центра линии поглощения от высоты от поверхности Земли

Спектральные параметры аналитической линии
 0 0 2 0 1 F2 <<< 0 0 0 0 1 A1, 5 A2 1 <<< 4 A1 1

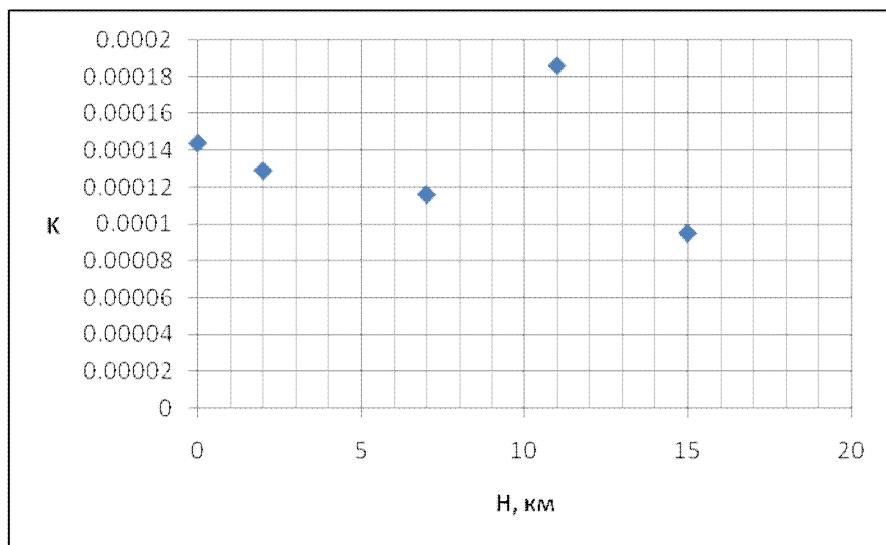
Параметр	Величина
ν , cm^{-1}	6057.0861
S , cm^{-1} / (мол. cm^{-2})	$1.27 \cdot 10^{-21}$
γ_{air} , $\text{cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	0.06720
γ_{self} , $\text{cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	0.083
δ , $\text{cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	0.011977

детектирование CO в многоходовой кювете



Изменение коэффициента поглощения CO (white, линия 4291.49 cm^{-1}) в зависимости от высоты детектирования над поверхностью Земли в многоходовой кювете оптической длины 40м. Использована модель стандартной атмосферы.

H₂O -red, CO₂ -green, CH₄ -blue, CO-white



Зависимость максимума центра линии поглощения от высоты от поверхности Земли

Спектральные параметры аналитической линии :
2 0 R 8

Параметр	Величина
ν, cm^{-1}	4291.4994
$S, \text{cm}^{-1} / (\text{мол. см}^{-2})$	$3.372 \cdot 10^{-21}$
$\gamma_{\text{air}}, \text{cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	0.0589
$\gamma_{\text{self}}, \text{cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	0.066
$\delta, \text{cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	-0.0042

Выводы

1. Проведены расчеты “Line-by-line” коэффициентов поглощения газов в зависимости от высотных профилей.
2. Выбраны оптимальные спектральные диапазоны для регистрации паров воды, метана, углекислого газа и их изотопов.
3. Получены зависимости значений пиков коэффициента поглощения парниковых газов от высоты.
4. Выбраны оптимальные режимы для регистрации парниковых газов.
5. При трассовых измерениях уверенное изучение концентраций паров воды можно вести до высот 9 км при оптической длине 40 см
6. При измерении изотопического состава уверенное изучение можно проводить на высотах до 8 км при оптической длине 40m.