

М.Ю. Катаев¹, А.В. Никитин², И.В. Бойченко¹,
С.Н. Михайленко², А.Я. Суханов¹

Влияние спектроскопической погрешности на решение задачи восстановления концентрации метана

¹ Томский госуниверситет систем управления и радиоэлектроники

² Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 29.08.2007 г.

Рассматривается влияние погрешности спектроскопической информации на точность обратной задачи концентрационного анализа на примере газа (метан). Рассматривается погрешность спектроскопических параметров в диапазоне 900–7000 см⁻¹ для трех изотопических модификаций метана. Приводятся примеры расчетов для полос поглощения метана от видимой до инфракрасной области спектра, для которых известны характеристики типичных и новых лазерных излучателей.

Введение

Газ метан (СН₄) является малой составляющей атмосферы, который участвует во многих атмосферных процессах. Метан образуется у поверхности Земли и постепенно переносится вверх до тех высот, где он окисляется, превращаясь в оксид углерода (СО) и формальдегид (Н₂СО) [1]. Среднее время жизни СН₄ в атмосфере составляет 4–10 лет. Метан является вторым по важности парниковым газом благодаря наличию у него сильной ИК-полосы поглощения в районе 7,66 мкм. Поэтому измерение концентрации метана в атмосфере по всей ее толще является актуальной задачей.

Среди всех методов измерений концентрации газов оптический способ является наиболее развитым в техническом и методическом плане. Последние достижения измерительной и излучательной (полупроводниковые лазеры) техники приводят к необходимости оценивать перспективность применения этих излучателей для целей газоанализа.

Основой для оптических методов измерения концентрации газов являются абсорбционные методики, когда используется информация о поглощении газов. Информация о спектроскопических параметрах линий поглощения метана содержится в специализированных базах данных. Одной из самых распространенных на сегодня спектроскопических баз данных является база HITRAN [2]. Сведения о полосах поглощения СН₄, содержащиеся в этой базе, приведены в следующем разделе статьи.

Связь измеряемого сигнала в трассовом газоанализаторе дифференциального поглощения с концентрацией x_0 измеряемого газа задается известным соотношением [3–5]:

$$\tilde{y}(\lambda) = y_{inp}(\lambda)\eta(\lambda)\exp\{-L[K_0(\lambda)x_0 + \beta(\lambda)]\}, \quad (1)$$

где \tilde{y} , y_{inp} — мощность излучения соответственно после прохождения в атмосфере и посылаемая на длине волны λ ; $\eta(\lambda)$ — аппаратная функция измерительной системы (получается из результатов калибровки), включающая эффективность фотоприемника, пропускание приемопередающей оптики, степень перехвата пучка, коэффициент отражения мишени и другие потери; $K_0(\lambda)$ — коэффициент поглощения анализируемого газа на длине волны λ ; L — полная длина трассы; $\beta(\lambda)$ — так называемая оптическая толщина фона, т.е. «мешающих» (всех, кроме исследуемого газа) газов, поглощающих в данном спектральном диапазоне:

$$\beta(\lambda) = \beta_a(\lambda) + \beta_k(\lambda) + \sum_{j=0}^{N_g} K_j(\lambda)x_j.$$

Здесь $\beta_a(\lambda)$ — аэрозольная компонента ослабления, $\beta_k(\lambda)$ — континуальное поглощение водяного пара; N_g — число газов исследуемой смеси за исключением исследуемого газа (индекс 0); $K_j(\lambda)$, x_j — коэффициент поглощения и концентрация j -го газа в смеси.

Как известно [3–6], при использовании двухволнового метода измерения (метода дифференциального поглощения) концентрация искомого газа (0-го) определяется из сравнения сигналов (1), зарегистрированных на двух длинах волн: в линии поглощения исследуемого газа — λ_{on} и вне линии поглощения — λ_{off} :

$$x_0 = \frac{1}{L\Delta K} \left(\ln \left\{ \frac{\tilde{y}(\lambda_{off})}{\tilde{y}(\lambda_{on})} \right\} + \Psi \right), \quad (2)$$

$$x = \tilde{K}z, \quad (3)$$

где

$$\Psi = \ln \left\{ \frac{y_{inp}(\lambda_{on})\eta_{on}}{y_{inp}(\lambda_{off})\eta_{off}} \right\} - \Delta\beta;$$

$$\Delta\beta = L \sum_{j \neq 0} \Delta K_j x_j + \Delta\beta_a + \Delta\beta_k.$$

Здесь \tilde{K} – матрица, составленная из элементов ΔK (так называемое дифференциальное поглощение $\Delta K = K_0(\lambda_{on}) - K_0(\lambda_{off})$); z – вектор, содержащий измерения; $\Delta\beta$ – дифференциальный фон, определяемый разностями:

$$\Delta\beta_a = \beta_a(\lambda_{on}) - \beta_a(\lambda_{off}), \quad \Delta\beta_k = \beta_k(\lambda_{on}) - \beta_k(\lambda_{off}).$$

Из выражения (2) видно, что одной из величин, которая, с одной стороны, является основой измерительной методики и, с другой стороны, определяет погрешность восстановления концентрации газа методом дифференциального поглощения, является величина дифференциального поглощения ΔK . Коэффициент поглощения может быть получен экспериментальным путем или рассчитан на основе спектроскопической информации. Для расчета необходимо знание двух важнейших спектроскопических характеристик: интенсивности и полуширины линии поглощения. Как показано в [6], величину относительной погрешности восстанавливаемой концентрации газа можно оценить из выражения

$$\delta x_0 \approx \text{cond}(K) \{ \delta K + \delta y \}, \quad (4)$$

где $\text{cond}(K)$, δK , δy – число обусловленности матрицы коэффициентов поглощения, относительная погрешность задания коэффициентов поглощения и погрешность измерений сигнала y .

Надо отметить, что практически вся информация о газовом составе определяется из данных измерений оптического диапазона спектра [4, 5, 7–9], полученных с помощью лазерных газоанализаторов, спутниковых и самолетных спектрометров различных типов.

Помимо задач восстановления концентрации газовых составляющих атмосферы возникают задачи моделирования измеряемого излучения (пропускание атмосферы, уравнение переноса излучения), поиска оптимальных каналов измерений и др. Во всех этих приложениях точность спектроскопической информации является центральной и определяющей решение задачи в целом. В большинстве работ рассматривается влияние точности спектроскопической информации на извлечение из данных измерений концентрации таких газов, как H_2O , CO_2 , O_3 и CH_4 . Однако в указанных работах рассматривается не влияние точности спектроскопической информации как таковой, а различие версий банка HITRAN на расчеты прохождения излучения на атмосферных трассах.

Из (4) видно, что погрешность расчета атмосферного пропускания, весовых функций и восстановления концентрации газа определяется точно-

стью знания коэффициентов поглощения исследуемого вещества. В данной статье приводится оценка влияния погрешности спектроскопической информации на точность восстановления концентрации метана в области действия разнообразных лазерных излучателей.

Точность спектроскопической информации

На рис. 1 приведены основные полосы поглощения метана по данным базы HITRAN-2004 [2, 10]. В атлас включено 18 полос, расположенных в диапазоне 3–8,5 мкм (1000 – 9000 см^{-1}), в том числе 9 полос основной изотопической модификации $^{12}\text{CH}_4$, 6 полос $^{13}\text{CH}_4$ и 3 полосы $^{12}\text{CH}_3\text{D}$. Общее количество линий поглощения 24439, из них 1060 линий, расположенных между 2430 и 3195 см^{-1} , не идентифицированы (т.е. представлены без указания колебательно-вращательного перехода).

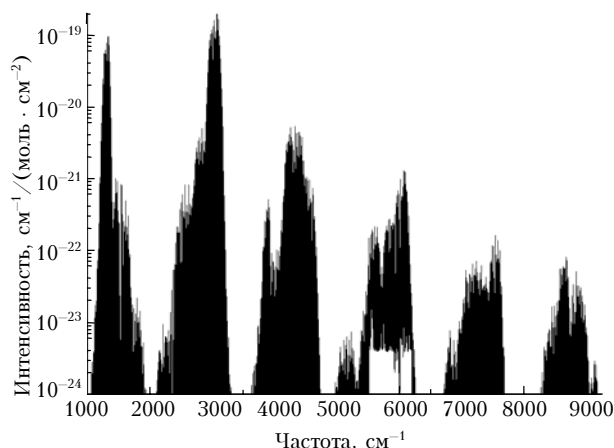


Рис. 1. Основные ИК-полосы поглощения метана по данным базы HITRAN-2004

Инфракрасные спектры метана можно условно разделить на пять диапазонов: диада (1100 – 1700 см^{-1}), пентада (2200 – 3200 см^{-1}), октада (3500 – 4800 см^{-1}), тетрадекада (4900 – 6200 см^{-1}) и выше 6500 см^{-1} . Такое разделение обусловлено характерной полиадной структурой спектра метана [11].

Наиболее изученными являются диапазоны диады (1100 – 1700 см^{-1}) и пентады (2200 – 3200 см^{-1}). В этих диапазонах достаточно хорошо промоделированы как положения линий поглощения (средняя ошибка не превышает $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$), так и интенсивности (типичная погрешность 3–4%) с полуширинами для трех основных изотопических модификаций $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ [7–9]. Кроме того, в этих диапазонах существует достаточно хорошее предсказание горячих полос [10, 11].

В диапазоне октады (3500 – 4800 см^{-1}) положения линий молекулы $^{12}\text{CH}_4$, приведенные в HITRAN-2004, промоделированы с недостаточной точностью. Среднеквадратическая ошибка расчета центров линий составляет $0,041 \text{ см}^{-1}$ [12].

В то же время интенсивности линий рассчитаны достаточно хорошо: среднеквадратическая ошибка не превышает 15%. В работе [13] измерены параметры уширения и сдвиги собственным давлением для линий $^{12}\text{CH}_4$ в диапазоне 4100–4635 cm^{-1} . Более полное моделирование октады приведено в [14, 15]. Вместе с тем моделирование горячих переходов в этом же диапазоне, например с диады на тетрадекаду, не проводилось. Также отсутствует детальное моделирование положений линий и их интенсивностей для молекулы $^{13}\text{CH}_4$ в диапазоне октады.

Интенсивности, полуширины и положения линий $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ достаточно хорошо промоделированы в диапазоне 3250–3600 cm^{-1} [16], однако выше 3600 cm^{-1} идентификация линий не проводилась. Диапазон 3250–3600 cm^{-1} является привлекательным для нахождения концентрации $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, так как в нем слабы линии основной изотопической модификации $^{12}\text{CH}_4$.

Гораздо хуже изучена тетрадекада (4900–6200 cm^{-1}). В базе данных HITRAN-2004 идентификация приведена лишь для очень небольшого числа линий полосы $2\nu_3$. Несколько больше линий проидентифицировано в [11], вместе с тем их достоверность не всегда общепризнанна [17, 18]. Идентификация, приведенная в HITRAN-2004, даже для наиболее сильной полосы $2\nu_3(F_2)$ не соответствует работе [14]. Условно тетрадекаду можно разделить на три диапазона: 4900–5200, 5200–5900 и 5900–6200 cm^{-1} .

Диапазон тетрадекады (4900–6200 cm^{-1}) включает в основном достаточно хорошо промоделированные полосы $4\nu_4$ [11]. Наиболее сложным для анализа является диапазон 5200–5900 cm^{-1} , в котором общепризнанной можно считать лишь идентификацию линий полосы $\nu_3 + 2\nu_4$. В диапазоне 5900–6200 cm^{-1} расположена самая сильная полоса тетрадекады $2\nu_3(F_2)$. Выше уже говорилось, что эта полоса в различных работах идентифицирована различно. Не подлежит сомнению идентификация достаточно сильных полос $2\nu_2 + \nu_3(2F_2 + F_1)$ и $2\nu_3(E)$ [11], также находящихся в этом диапазоне. Систематическое изучение полуширин спектральных линий в диапазоне тетрадекады не проводилось. В базе HITRAN-2004 для всех линий приведено значение полуширины 0,08 $\text{cm}^{-1}/\text{атм}$. В то же время изучение полуширин в более низколежащем диапазоне октады (3500–4800 cm^{-1}) показало достаточно большие вариации значений полуширины [19]: от 0,085 $\text{cm}^{-1}/\text{атм}$ для малых значений J до 0,060 $\text{cm}^{-1}/\text{атм}$ для больших. Для молекулы $^{13}\text{CH}_4$ в диапазоне тетрадекады в HITRAN-2004 приведено небольшое число линий для полосы $2\nu_3(F_2)$. Очевидно, что параметры спектральных линий тетрадекады нуждаются в уточнении, тем более что Q -ветвь полосы $2\nu_3(F_2)$ является достаточно привлекательной для восстановления концентрации метана.

Данные о погрешностях спектроскопических параметров (положения, интенсивности и полуширины линий) частично систематизированы и представлены как дополнительная информация в базе

HITRAN-2004. Особенность представления погрешности интенсивностей в том, что она не конкретизирована для индивидуальных линий поглощений, а соответствует определенному диапазону погрешности (например, 15–20, 10–15% и др.). Погрешности интенсивностей CH_4 , приведенные в HITRAN-2004, показаны на рис. 2.

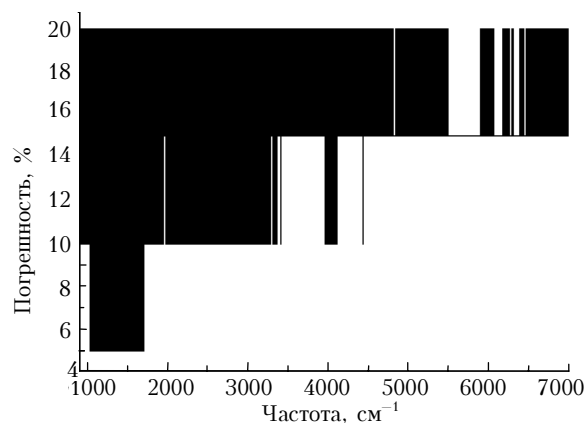


Рис. 2. Погрешности интенсивностей линий молекулы CH_4 , приведенные в базе данных HITRAN-2004

Хорошо видно, что типичная погрешность лежит в диапазоне 15–20%. И только в области 7–10 μm погрешность определения интенсивностей лежит в пределах 5%.

Спектроскопические параметры линий поглощения являются основой для расчета коэффициента поглощения. Самым распространенным подходом является метод *line-by-line* [20]. Нами проведены расчеты коэффициентов поглощения основных трех газов атмосферы (H_2O , CO_2 и CH_4), величины которых нам необходимо знать для дальнейших вычислений (рис. 3).

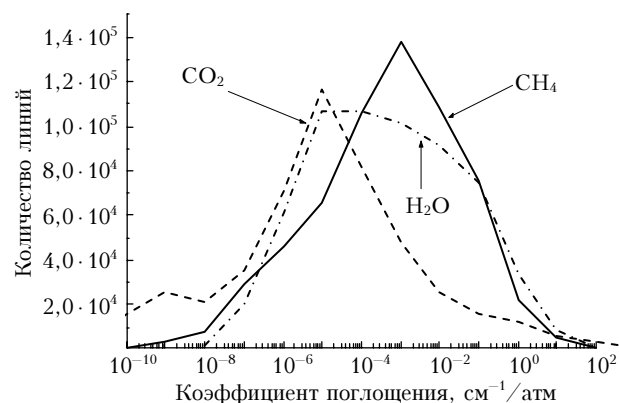


Рис. 3. Распределение числа линий молекул H_2O , CO_2 и CH_4 в зависимости от их интенсивности (величины коэффициента поглощения)

Из рис. 3 видно, что максимальное число линий для метана приходится на значения коэффициентов поглощения в диапазоне величин 10^{-4} – 10^{-2} $\text{cm}^{-1}/\text{атм}$. Для углекислого газа этот максимум приходится на коэффициент поглощения в диапазоне 10^{-6} –

$10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{атм.}$ В отличие от CO_2 и CH_4 , для молекулы воды максимум распределения не так явно выражен, имеет протяженный характер и простирается от 10^{-6} до $10^{-1} \text{ см}^{-1}/\text{атм.}$ Эти величины нам понадобятся для выполнения дальнейших расчетов.

Оценка погрешности расчета пропускания

Расчет пропускания атмосферы связан с вычислением коэффициента поглощения K , который, в свою очередь, определяется спектроскопическими параметрами (интенсивность S и полуширина γ линии). Из числа спектроскопических параметров, необходимых для описания линии поглощения исследуемого газа, нами будет оценено влияние погрешностей этих двух параметров (см. рис. 2) на величину ошибки восстановления концентрации газа. Отметим, что параметры S и γ связаны функционально в формуле контура линии поглощения и подвержены максимальным погрешностям при экспериментальном определении.

Предположим, что погрешности определения интенсивности и полуширины заданы:

$$\frac{\Delta S_i}{S_i} = \text{const} = \delta_S \text{ и } \frac{\Delta \gamma_i}{\gamma_i} = \text{const} = \delta_\gamma, \quad (5)$$

где ΔS , $\Delta \gamma$ – погрешности измерения интенсивности и полуширины; δ_S , δ_γ – относительные погрешности задания интенсивности и полуширины. Обычно в расчетных задачах задают именно относительные погрешности, а не погрешности измерений, которые зависят от многочисленных условий проведения эксперимента, типа и характеристик источника излучения.

Для оценки погрешности расчета пропускания атмосферы за счет влияния погрешности спектроскопических параметров рассмотрим условия приземных измерений, когда форма контура определяется лорентцевским видом [6]. Погрешность расчета коэффициента поглощения, обусловленная погрешностями интенсивности и полуширины, будет максимальной для центра линии и определяться следующей формулой:

$$\Delta K_{\text{max}} = (\delta_S + \delta_\gamma)K. \quad (6)$$

С учетом (6) ошибка в определении оптической толщи

$$\Delta \tau = (\delta_S + \delta_\gamma)\tau, \quad (7)$$

а в пропускании

$$\Delta T = \Delta \tau T = (\delta_S + \delta_\gamma)\tau T. \quad (8)$$

Из формул (6)–(8) видно, что погрешность расчета пропускания за счет неточности в спектроскопической информации определяется как суммарное влияние ошибок задания интенсивности и полуширины.

Численный эксперимент

Для проведения численных расчетов нами выделены спектральные участки, наиболее перспективные для анализа содержания метана в воздухе. Эти спектральные участки связаны прежде всего с лазерными источниками излучения, которые известны (рис. 4).

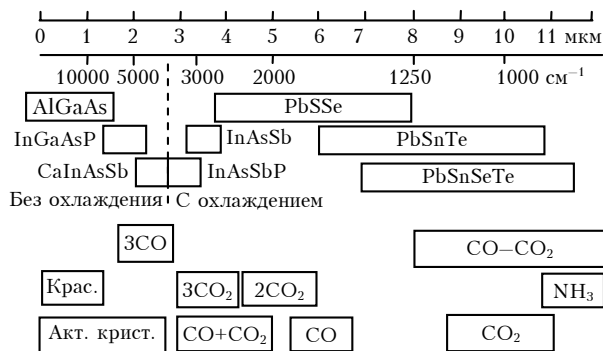


Рис. 4. Спектральные диапазоны длин волн излучения различных типов лазеров (газовые, полупроводниковые, на активированных кристаллах – акт. крист. и красителях – крас.)

На рис. 4 приведены диапазоны длин волн различных типов лазеров: на красителях, на активированных кристаллах, газовых лазеров (CO , CO_2 , NH_3) – лазеров на молекулярных средах; $\text{CO}-\text{CO}_2$ и $\text{CO}+\text{CO}_2$ – лазеров с генераторами разностных и суммарных гармоник; 2CO_2 , 3CO , 3CO_2 – лазеров с генераторами 2-й и 3-й гармоник, а также полупроводниковых лазеров с различными типами охлаждения. Видно, что диапазоны излучения различных лазерных источников покрывают практически весь оптический диапазон спектра от видимой области до ИК-области спектра.

Сравнивая рис. 1 и 4, можно заметить, что практически все полосы поглощения метана доступны для применения в газоанализе атмосферного воздуха. Однако для каждой полосы поглощения будут свои условия для реализации (оптимальные длины волн, длина трассы и др.), что связано, с одной стороны, с величиной коэффициента поглощения, а с другой – с энергетикой лазерного излучения.

Для моделирования погрешности восстановления концентрации газа мы опирались на следующее выражение, которое хотя и является приближением (2), но позволяет рассмотреть влияние именно погрешности коэффициента поглощения на погрешность восстановления концентрации газа:

$$x_0 = \frac{1}{KL} \ln\left(\frac{1}{T}\right),$$

где K , L , T – коэффициент поглощения, длина оптического пути и пропускание.

Тогда погрешность восстановления концентрации газа с учетом (8) может быть найдена из выражения

$$\sigma_x^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial K}\right)^2 \sigma_K^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)^2 \sigma_T^2 \approx \left(\frac{\ln(1/T)}{KL}\right)^2 (\delta S^2 + \delta \gamma^2). \quad (9)$$

Здесь σ_K^2 , σ_T^2 — дисперсии коэффициента поглощения и измерения пропускания.

На основе полученной формулы для погрешности определения пропускания были проведены расчеты для всех значений пропускания от 0 до 1 с шагом 0,1 и типичных величин коэффициентов поглощения 10^{-6} – 10^{-1} см⁻¹/атм, указанных на рис. 3. При проведении расчетов варьируемыми параметрами были только ошибки спектроскопических параметров.

Результаты расчетов представлены на рис. 5 (расстояние было принято равным 1 км).

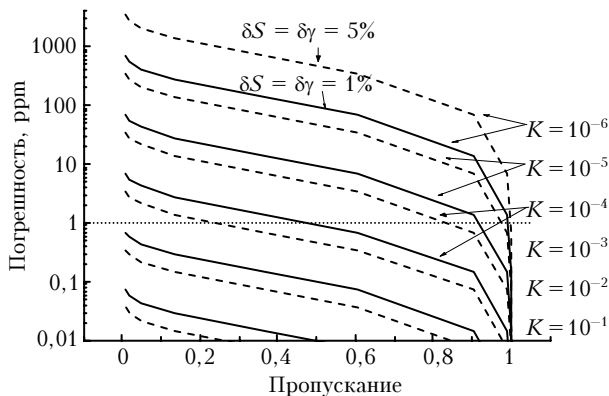


Рис. 5. Погрешности восстановления концентрации CH_4 в зависимости от величины коэффициента поглощения и спектроскопических погрешностей

Видно, что с ростом величины коэффициента поглощения погрешность восстановления концентрации уменьшается. Конечно, этот факт является предельным в силу того, что нами было допущено предположение об отсутствии погрешностей при измерении пропускания, но достаточным, чтобы оценить влияние погрешности спектроскопической информации. Несмотря на это, можно резюмировать, что для достижения погрешности восстановления концентрации метана на уровне 0,1 ppm величина коэффициента поглощения не должна быть менее 10^{-3} – 10^{-2} см⁻¹/атм (максимальное количество линий CH_4 имеет такую величину, см. рис. 3). Надо отметить, что оптимальная величина пропускания при этом должна быть на уровне 0,5–0,8, что согласуется с данными измерений [4, 5] и соответствует спектрометрической практике (см. также [21]). Из рис. 5 также следует, что неточность знания коэффициентов поглощения (1 или 5%) может приводить к существенным погрешностям в восстанавливаемой концентрации газа.

Заключение

В статье рассмотрено влияние точности спектроскопической информации на погрешность вос-

становления концентрации газов из оптического эксперимента. Проведен анализ качества данных, содержащихся в базе HITRAN-2004 и в недавних оригинальных работах, результаты которых еще не включены в современные версии спектроскопических банков. Получена формула, позволяющая оценивать погрешность восстановления концентрации газа в зависимости от ошибок имеющейся спектроскопической информации (интенсивности и полуширины линий), используемой в методе дифференциального поглощения.

Отметим, что, как показывают результаты расчетов (см. рис. 5), точность спектроскопической информации, которая содержится в базе HITRAN-2004, как правило, недостаточна для использования в практике газоанализа. Для достижения погрешности определения концентрации метана на уровне 1 ppm, в принципе, могут быть использованы линии с коэффициентами поглощения вплоть до 10^{-4} см⁻¹/атм. Однако, как видно из рис. 5, погрешности определения интенсивностей этих линий не должны превышать 1%. Отдельные участки спектра, содержащие более сильные линии, например в диапазоне 1000–1700 см⁻¹, могут быть задействованы в измерениях (погрешность интенсивностей линий и их полуширин не хуже 5%, см. рис. 2). Однако в большинстве случаев, особенно в ближнем ИК-диапазоне, необходимо уточнение параметров спектральных линий (погрешность интенсивностей достигает 15–20%), содержащихся в базе HITRAN-2004. В ближайшее время ожидается качественное улучшение данных в диапазоне пентады (2200–3200 см⁻¹) и октады (3500–4800 см⁻¹).

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-05-65010-а.

1. Брасье Г., Соломон С. Аэрономия средней атмосферы. Химия и физика стратосферы и мезосферы. Л.: Гидрометеониздат, 1987. 412 с.
2. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Benner D.C., Birk M., Brown L.R., Carleer M.R., Chackerian C., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Hartmann J.-M., Jucks K.W., Maki A.G., Mandin J.-Y., Massie S.T., Orphal J., Perrin A., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Tolchenov R.N., Toth R.A., Vander Auwera J., Varanasi P., Wagner G. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2005. V. 96. N 2. P. 139–204.
3. Лазерный контроль атмосферы / Под ред. Э.Д. Хинкли, В.Е. Зуева. М.: Мир, 1979. 416 с.
4. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
5. Применение лазеров для определения состава атмосферы / Под ред. В.М. Захарова. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 216 с.
6. Катаев М.Ю. Методические основы обработки данных лазерного трассового газоанализа // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 1–6.
7. Wilson S.H.S., Atkinson N.C., Smith J.A. The development of an airborne infrared interferometer for meteorological sounding studies // J. Atmos. Oceanic Technol. 1999. V. 16. P. 1912–1927.

8. Pinnock S., Shine K.P. The effects of changes in HITRAN and uncertainties in the spectroscopy on IR irradiance calculations // J. Atmos. Sci. 1998. V. 55. P. 1950–1964.
9. Worden J., Kulawik S.S., Shephard M.W., Clough S.A., Worden H., Bowman K., Goldman S.A. Predicted errors of tropospheric emission spectrometer nadir retrievals from spectral window selection // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D09308. doi: 10.1029.
10. Brown L.R., Benner D.C., Champion J.-P., Devi V.M., Fejard L., Gamache R.R., Gabard T., Hilico J.-C., Lavorel B., Loëte M., Mellau G.Ch., Nikitin A., Pine A.S., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Robert O., Sams R.L., Smith M.A.H., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. Methane line parameters in HITRAN // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2003. V. 82. N 1–4. P. 219–238.
11. Wenger Ch., Champion J.-P. Spherical top data system (STDS) software for the simulation of spherical top spectra // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1998. V. 59. N 3–5. P. 471–480.
12. Hilico J.-C., Robert O., Loëte M., Toumi S., Pine A.S., Brown L.R. Analysis of the interacting octad system of $^{12}\text{CH}_4$ // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 208. N 1. P. 1–13.
13. Predoi-Cross A., Brown L.R., Malathy Devi V., Brawley-Tremblay M., Benner D.C. Multispectrum analysis of $^{12}\text{CH}_4$ from 4100 to 4635 cm^{-1} : 1. Self-broadening coefficients (widths and shifts) // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 232. N 2. P. 231–246.
14. Nikitin A., Boudon V., Champion J.-P., Albert S., Bauerecker S., Quack M., Brown L.R. Global frequency and infrared intensity analysis of $^{12}\text{CH}_4$ lines in the 900–4800 cm^{-1} region // Abstracts of 9th HITRAN Database Conf. 2006. P. 9.
15. Nikitin A., Boudon V., Champion J.-P., Albert S., Bauerecker S., Quack M., Brown L.R. Global frequency and infrared intensity analysis of $^{12}\text{CH}_4$ lines in the 900–4800 cm^{-1} region // 19th Intern. Conf. on High Resolut. Mol. Spectrosc. Prague, August 29 – September 2, 2006. M6.
16. Nikitin A., Champion J.-P., Brown L.R. Preliminary analysis of CH_3D from 3250 to 3700 cm^{-1} // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 240. N 1. P. 14–25.
17. Boursier C., Menard J., Marquette A., Menard-Bourcin F. Identification of hot band transitions of CH_4 near 3000 cm^{-1} // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 237. N 1. P. 104–114.
18. Schwenke D.W., Partidge H. Vibrational energy levels for CH_4 from an ab initio potential // Spectrochim. Acta. A. 2001. V. 57. N 4. P. 887–895.
19. Schwenke D.W. Towards accurate ab initio prediction of the vibrational spectrum of methane // Spectrochim. Acta. A. 2002. V. 58. N 4. P. 849–861.
20. Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н. Спектроскопия атмосферы. Л.: Гидрометеониздат, 1987. 247 с.
21. Зайдель А.Н. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1972. 375 с.

M.Yu. Kataev, A.V. Nikitin, I.V. Boichenko, S.N. Mikhailenko, A.Ya. Sukhanov. **Influence of spectroscopic error on solution of the problem of the methane concentration retrieval.**

The influence of errors in spectroscopic information on the accuracy of the inverse problem of the concentration analysis is by the example of methane. The error of spectroscopy parameters in the range 900–7000 cm^{-1} is considered for three isotope modifications of methane. Calculations for methane absorption bands from the visible to IR spectral range are presented, for which characteristics of typical and new laser emitters are known.