

Л.И. Несмелова, О.Б. Родимова, С.Д. Творогов

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ В КРЫЛЬЯХ ПОЛОС

Обсуждается возможность определения концентраций газов из измерений прозрачности в спектральных интервалах, где коэффициент поглощения не зависит от температуры. Такие интервалы могут быть найдены в крыльях полос. В качестве иллюстрации рассмотрено определение полного содержания CO_2 в атмосфере из имеющихся в литературе натуральных измерений прозрачности в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 .

Характерные температурные зависимости коэффициента поглощения в крыльях спектральных линий и полос могут быть использованы в задачах спектроскопического определения содержания атмосферных газов. В данной работе предлагается определять концентрацию поглощающего газа, выбирая для этого спектральные интервалы, где коэффициент поглощения слабо зависит или совсем не зависит от температуры. В этом случае нахождение концентрации сводится, по существу, к определению соответствующей оптической толщи. Величина коэффициента поглощения при этом может быть взята либо из эксперимента, либо из достаточно хорошего расчета. Основная задача заключается, таким образом, в поиске подходящих спектральных интервалов.

Спектральные интервалы, обладающие нужными свойствами, с большой вероятностью могут быть обнаружены в крыльях полос, где возможна смена характера температурных зависимостей коэффициента поглощения. Такие участки имеются, например, в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 , в крыле основной полосы CO и т.п. Мы выбрали для иллюстрации область высокочастотного крыла полосы 4,3 мкм углекислого газа, так как для нее наиболее отчетливо проявляется специфика поглощения крыльями линий и имеются достаточно полные экспериментальные данные. Сначала будут представлены результаты расчета прозрачности T_ν для условий атмосферы с использованием экспериментального коэффициента поглощения, зависящего от температуры [1], среднего объемного содержания CO_2 ($C = 0,03\%$) и профилей температуры и давления, приведенных в [2]. Убедившись в адекватности выбранной модели атмосферы путем сравнения рассчитанной прозрачности и определенной экспериментально, мы далее используем эту модель уже с независимым от температуры коэффициентом поглощения для определения концентрации CO_2 из экспериментальных [2, 3] значений прозрачности.

Прозрачность атмосферы в рассматриваемой области спектра применительно к экспериментальной ситуации [2] определяется поглощением CO_2 и индуцированным поглощением N_2 :

$$T_\nu = T_{\nu, N_2} \cdot T_{\nu, \text{CO}_2 - \text{воздух}}. \quad (1)$$

Индуцированное поглощение здесь практически не зависит от частоты. Так, используя данные [2, 4], можно получить $T_{N_2} = 0,66$ для $\nu = 2400 \text{ см}^{-1}$ и $T_{N_2} = 0,69$ для $\nu = 2428 \text{ см}^{-1}$. Для прозрачности $T_{\nu, \text{CO}_2 - \text{воздух}}$ можно записать следующее выражение (см. например, [2]):

$$T_{\nu, \text{CO}_2 - \text{воздух}}(P, \theta, \Theta) = \exp \left(- \text{CH}_0 \sec \theta \sum_{i=1}^M \frac{273}{\Theta_i} \frac{P_i^2 - P_{i-1}^2}{2} \times k_{\nu, \text{CO}_2 - \text{воздух}}(\Theta_i) \right), \quad (2)$$

где θ — зенитный угол; Θ_i — средняя температура в давлениями P_i и P_{i-1} , $H_0 = 7,99 \text{ км}^{-1}$ при $\Theta_0 = 273^\circ\text{K}$ ($H_0 = \frac{k\Theta_0}{mg}$).

Значения $k_{\nu, \text{CO}_2 - \text{воздух}}$ рассчитывались по формуле

$$k_{\nu, \text{CO}_2 - \text{воздух}} = 0,79 k_{\nu, \text{CO}_2 - N_2} + 0,21 k_{\nu, \text{CO}_2 - \text{O}_2}. \quad (3)$$

Экспериментальные данные $k_{\nu, \text{CO}_2 - \text{O}_2}$, $k_{\nu, \text{CO}_2 - N_2}$ для четырех температур ($\Theta = 193, 218, 238, 296^\circ\text{K}$) приведены в [1]. Недостающие данные k_ν , находились путем линейной интерполяции. Значения $k_{\nu, \text{CO}_2 - \text{воздух}}$ приведены на рис. 1 для двух температур. Так как значения $k_{\nu, \text{CO}_2 - N_2}$ и $k_{\nu, \text{CO}_2 - \text{O}_2}$ достаточно близки, $k_{\nu, \text{CO}_2 - N_2}$ и $k_{\nu, \text{CO}_2 - \text{воздух}}$ практически совпадают, и для расчета прозрачности атмосферы T_ν можно ис-

пользовать $k_{\nu, \text{CO}_2\text{-N}_2}$ вместо $k_{\nu, \text{CO}_2\text{-воздух}}$. Экспериментальные (за вычетом индуцированного поглощения) и рассчитанные значения T_ν приведены в табл. 1. Можно констатировать хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных значений прозрачности, хотя для $\nu \lesssim 2392 \text{ см}^{-1}$ наблюдается неожиданное занижение рассчитанной прозрачности по сравнению с экспериментальной. Отметим, что использование значений k_ν , рассчитанных с различными контурами: с контуром Бенедикта [2], с контуром крыла [5], с другими контурами, найденными численно [6, 7], не позволяет преодолеть это расхождение, хотя и незначительное, но систематическое.

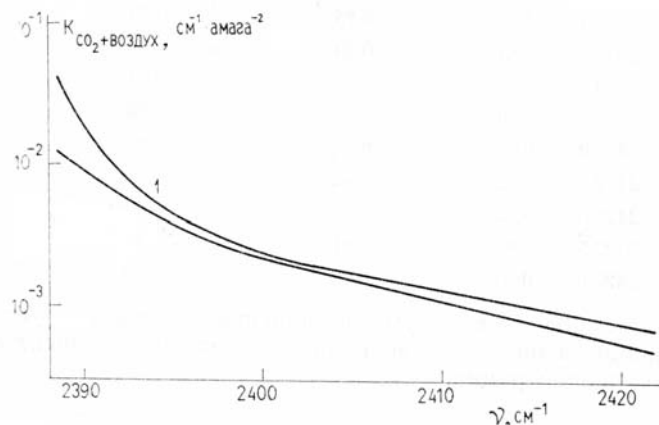


Рис 1. Коэффициенты поглощения углекислого газа, уширяемого воздухом: 1 — $\Theta = 296^\circ\text{K}$, 2 — $\Theta = 193^\circ\text{K}$

Экспериментальные значения коэффициента поглощения обнаруживают наличие спектрального интервала, где коэффициент практически не зависит от температуры (см. рис. 1). Если $k_{\nu, \text{CO}_2\text{-воздух}} \cong k_\nu(\Theta_0) = \text{const}$, то

$$T_{\nu, \text{CO}_2\text{-воздух}}(P, \Theta, \theta) = \exp \left[-k_\nu C H_0 \text{Sec } \theta \sum_i \frac{273}{\Theta_i} \frac{P_i^2 - P_{i-1}^2}{2} \right] = \exp(-\kappa C x(\Theta, P)). \quad (4)$$

Т а б л и ц а 1

Значения прозрачности
 $T_{\nu, \text{CO}_2\text{-воздух}} \cdot T_{\text{N}_2} = 0,65$, $\theta = 59^\circ$

$\nu, \text{см}^{-1}$	$T_\nu, \text{эсп}$	$T_\nu, \text{расч}(\kappa(\Theta))$	$T_\nu, \text{расч}(\kappa(282 \text{ K}))$
2389,0	0,12	0,04	0,02
2389,6	0,15	0,08	0,05
2390,3	0,20	0,15	0,10
2390,8	0,28	0,20	0,16
2391,4	0,31	0,26	0,23
2392,0	0,35	0,31	0,28
2395,0	0,51	0,52	0,50
2397,5	0,62	0,59	0,58
2400,0	0,68	0,66	0,65
2402,5	0,74	0,70	0,70
2405,0	0,77	0,75	0,74
2407,5	0,83	0,79	0,78
2410,0	0,88	0,82	0,81
2412,5	0,89	0,87	0,83
2415,0	0,91	0,86	0,86
2417,5	0,92	0,88	0,87
2420,0	0,92	0,89	0,89
2422,5	0,94	0,91	0,90
2425,0	0,95	0,92	0,90

В табл. 1 приведены значения T_ν , рассчитанные с $k_\nu(282^\circ\text{K})$. Начиная с $\nu \sim 2395 \text{ см}^{-1}$, значения $T_{\text{расч}}(\Theta)$ и $T_{\text{расч}}(282^\circ\text{K})$ практически совпадают. Это дает основание использовать соотношение (4)

для нахождения концентрации C из экспериментальных значений $T_v = T_{N_2} \cdot T_{v,CO_2-воздух}$:

$$C = \ln(T_v/T_{N_2}) / \alpha(\theta, P) \kappa_v. \quad (5)$$

Значения C , рассчитанные по формуле (5), для трех не зависящих от частоты величин индуцированного поглощения T_{N_2} , показаны на рис. 2. Для спектральной области, где κ_v можно считать не зависящим от температуры, получаем разумные значения содержания углекислого газа. Как видно из рис. 2, от величины T_{N_2} заметно зависит значение определяемой концентрации.

Влияние T_{N_2} можно устранить, если использовать две частоты для определения содержания CO_2 в атмосфере. Считая, что T_{N_2} не зависит от частоты, имеем

$$C = \ln(T_{v1}/T_{v2}) / \alpha(\kappa_{v1} - \kappa_{v2}). \quad (6)$$

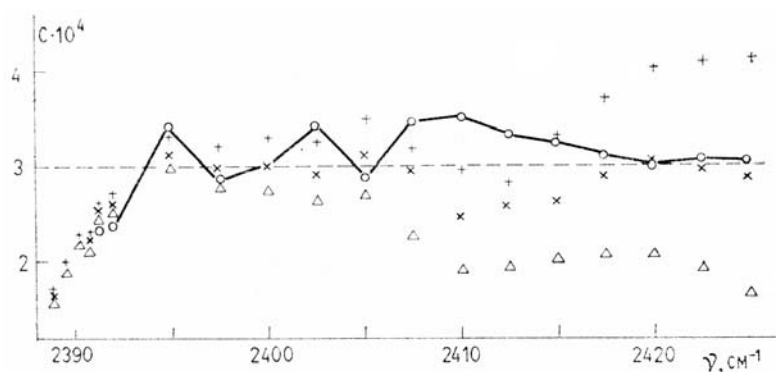


Рис. 2. Значения C объемного содержания CO_2 , извлеченные из эксперимента. Расчет по формуле (5): $\Delta - T_{N_2} = 0,65$, $\times - T_{N_2} = 0,675$, $+ - T_{N_2} = 0,7$; \circ — расчет по формуле (6), $\nu_1 = 2400 \text{ см}^{-1}$

Если зафиксировать $\nu_1 = 2400 \text{ см}^{-1}$, а в качестве ν_2 взять ряд приведенных в табл. 1 частот, получим значения концентрации, также приведенные на рис. 2. Выбор ν_1 вообще говоря, произволен. Более подробные расчеты и сравнения с концентрациями, определенными другими методами, должны привести к оптимальному выбору частот ν_1, ν_2 .

Проведенные иллюстративные расчеты позволяют заключить, что определение концентраций из спектроскопических измерений в крыльях полос действительно является возможным в условиях атмосферы и может быть полезным при исследовании газов, составляющих атмосферу, либо загрязняющих ее. Предлагаемый способ отличается от имеющихся в литературе (см., например, [8]) простотой численной реализации. Эта простота достигается благодаря специальному выбору частот, описанному выше, на которых измеряется прозрачность. Коэффициенты поглощения поэтому могут быть рассчитаны или измерены только один раз для фиксированной температуры. В каждом же акте определения концентрации должны считаться только суммы в (4), отвечающие реальным распределениям температуры и давления.

1. Cousin C., Le Doucen R., Boulet C., Henry A. — Appl. Optics, 1985, v. 24, p. 3899.
2. Susskind J., Searl J. E. — J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1977, v. 18, p. 581.
3. Kaplan D. L., Chahine M. T., Susskind J., Searl J. E. — Appl. Optics, 1977, v. 16, p. 322.
4. Shapiro M. M., Qush M. P. — Can. J. Phys., 1966, v. 44, p. 949.
5. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. — В кн.: VII Всесоюзный симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Ч. II. — Томск: ИОА СО АН СССР, 1986, с. 148.
6. Bernstein L. S., Robertson D. S., Conant J. Q., Sandford B. P. — Appl. Optics, 1985, v. 24, p. 1374.
7. Cann M. W. P., Nicholls R. W., Roney P. L., Lanchard A. B., Findlay F. D. — Appl. Optics, 1985, v. 24, p. 1374.
8. Акименко Р. М., Арефьев В. А., Каменоградский Н. Е., Сизов Н. И., Устинов В. П. — Метеорология и гидрология, 1979, № 6, с. 102.

Институт оптики атмосферы
СО АН СССР, Томск

Поступила в редакцию
26 ноября 1987 г.

L.I. Nesmelova, O.B. Rodimova, S.D. Tvorogov. **Determination of the Atmospheric Gas Concentration from Spectroscopic Observations in the Band Wings.**

The possibility is discussed of determining gas concentrations from the atmospheric transmittance measured in the spectral intervals where the absorption coefficient is independent of temperature. This kind of intervals can be found in the band wings. The proposed approach is illustrated by the determination of the total CO₂ concentration from the available observations of the atmospheric transmittance in the 4,3 μm band wing of CO₂.