

Анализ спектроскопической информации для поиска выбросов метана на локальных трассах с помощью СО- и He–Ne-лазеров

О.К.Войцеховская, Д.Е.Каширский, О.В.Шефер

Продемонстрирована актуальность измерения концентрации метана в атмосфере, поскольку увеличение его содержания способствует усилению парникового эффекта. Показано, что погрешность определения концентрации CH_4 зависит от многих факторов: от достоверности параметров спектральных линий поглощения газов, от точности определения концентрации, от погрешности измерений и др. Проанализирована необходимая спектроскопическая информация для поиска источников повышенной концентрации метана в атмосфере с помощью СО- и He–Ne-лазеров.

Ключевые слова: лазер, метан, концентрация, спектр поглощения, метод дифференциального поглощения.

1. Введение

Интенсивное выделение метана из природных (болота, водоемы, геохимические процессы) и антропогенных (угольные шахты, газопроводы, процессы горения) источников приводит к повышению его концентрации в атмосфере Земли. Одним из таких источников являются газовые гидраты, или клатраты, – кристаллические соединения, образующиеся при высоком давлении и низкой температуре из воды и газа. Под дном Северного Ледовитого океана находятся метангидраты, содержащие в одном объеме примерно 160–180 объемов метана. Наибольший интерес у исследователей вызывают процессы разрушения газогидратов метана в результате подъема уровня Мирового океана и увеличения температуры вод шельфовых морей Арктики [1–3].

С прикладной точки зрения обнаружение газогидратов и высокой концентрации метановых пузырей может служить индикатором наличия нефтегазовых залежей и зон разломов. Но наибольшее внимание уделяется опасности вовлечения донных залежей метана в биогеохимический цикл атмосферы Земли. Совместная оценка микрофизических характеристик метана, находящегося в газообразном или твердом состоянии в водной или надводной среде, опирается на результаты исследования метангидратов оптическими методами [4, 5], включающими лазерное зондирование [6]. Высокая чувствительность при определении параметров среды, содержащей метан, достигается методами абсорбционной спектроскопии в среднем и ближнем ИК диапазонах, где расположены активные колебательно-вращательные полосы поглощения метана.

В настоящее время мониторинг содержания метана в атмосфере Земли в ближней и средней ИК областях ведет-

ся многими научными коллективами. В большинстве приборов для контроля содержания метана используется метод дифференциального поглощения (МДП) [7] на различных длинах волн. Основной принцип МДП – измерение на двух лазерных линиях коэффициентов поглощения зондируемого газообразного соединения, причем линии излучения выбираются таким образом, что поглощение на одной линии максимально, а на второй – минимально. Определение разности этих величин позволяет найти коэффициент поглощения (КП) зондируемого газа, т.к. влияние фонового поглощения при этом сглаживается.

Осуществляются длительные измерения содержания метана на поверхности Земли на суше и на море [8, 9]. Наблюдения со спутников позволяют определять содержание метана во всей толще атмосферы, что в комбинации с моделированием расширяет знания об источниках метана для прогнозирования климатических условий на Земле. Ценная информация поступает со спутникового спектрометра SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography), базирующегося на спутнике ENVISAT Европейского космического агентства [10–12]. Отметим также спутниковую систему, на которой установлен интерферометр Майкельсона для пассивного зондирования атмосферы Земли MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding). С ее помощью проводится мониторинг многих атмосферных и примесных газов, включая метан [13].

Применяется также метод комбинационного рассеяния [14], преимуществом которого является возможность построения вертикального профиля метана, что и было осуществлено до высоты 4 км с шагом 100 м с помощью трехчастотного Nd:YAG-лазера. Согласие между измеренной скоростью фотоотчета в рамановском канале CH_4 в свободной тропосфере и скоростью, полученной численным моделированием для типичной фоновой концентрации (2 ppm) CH_4 , подтверждает достоверность определения содержания CH_4 .

В последнее время особое внимание уделяется исследованию спектров метана в ближней ИК области, что мотивируется спутниковыми измерениями спектров теплового излучения Земли и ее атмосферы. При зондировании из космоса наиболее широко используются вертикальные

О.К.Войцеховская, Д.Е.Каширский. Томский государственный университет, Россия, 634050 Томск, просп. Ленина, 36; e-mail: kde@mail.tsu.ru

О.В.Шефер. Томский политехнический университет, Россия, 634050 Томск, просп. Ленина, 30

Поступила в редакцию 1 февраля 2019 г., после доработки – 6 марта 2019 г.

трассы. В этом случае полоса поглощения метана на $\lambda = 3.39$ мкм для зондирования не подходит, т. к. вся толща атмосферы оказывается на этой длине волны полностью непрозрачной. Поэтому для спутниковых измерений используют полосы поглощения метана на длинах волн 0.76, 1.6 и 2.0 мкм, где абсолютный коэффициент поглощения метана значительно меньше. Применяются лидары, использующие оптические параметрические усилители и генераторы (ОПГ). Модифицированное после прохождения через толщу атмосферы излучение ОПГ регистрируется лавинным фотодетектором [15, 16].

Однако погрешности в привязке к точным геодезическим координатам оставляют актуальными измерения прозрачности атмосферы на ограниченных трассах, проводимые на кораблях или передвижных автомобильных установках [17]. Такая схема измерений реализована в Норвежском институте исследований воздуха [18], причем задействованы не только корабельные, но и самолетные установки. Аналогичные работы проводятся и другими исследователями [19, 20]. В случае коротких (примерно 20 м) приземных трасс, безусловно, предпочтительнее использовать полосу поглощения метана на $\lambda = 3.39$ мкм, т. к. по нашим расчетам величина абсолютного КП на участке спектра 3.22–3.31 мкм ($3105\text{--}3020\text{ см}^{-1}$) составляет $35\text{--}40\text{ см}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$, в то время как максимум КП метана в полосе 1.6 мкм для спектрального участка 1.639–1.652 мкм ($6100\text{--}6050\text{ см}^{-1}$) всего $0.4\text{ см}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$.

Большую известность получил проект MERLIN (Methane Remote Lidar Sensing Mission) [21], предложенный учеными Франции и Германии для контроля содержания метана со спутника. Наибольшее внимание авторы проекта уделили достижению максимальной точности в определении концентрации метана в столбе атмосферы Земли. Цель миссии MERLIN – измерять пространственные и временные градиенты содержания атмосферного CH_4 с высокой точностью. Основным продуктом данных MERLIN должно быть отношение концентраций смеси сухого воздуха и CH_4 . Для этого реализуется принцип МДП – находится разность коэффициентов пропускания атмосферы для лазерного излучения с длиной волны, расположенной в центре или вблизи центра линии поглощения CH_4 ($\lambda_{\text{он}} = 1.64555$ мкм), и излучения с эталонной длиной волны ($\lambda_{\text{оф}} = 1.64585$ мкм) со значительно меньшим поглощением. Приемная система собирает обратно рассеянные фотоны и фокусирует их на детекторе. Поскольку обратные сигналы очень слабые, необходимо накопление нескольких отдельных обратных сигналов вдоль трассы, чтобы достичь порогового уровня чувствительности фотоприемника.

В настоящей работе анализируется применение лазеров, излучающих в спектральной области максимального поглощения метаном электромагнитного излучения, для определения концентрации метана на локальных трассах.

При этом важна точность используемых абсолютных значений КП в обратной задаче для нахождения концентрации метана. Ряд расчетов опирается на данные, полученные при исследовании поглощения в кюветах с эталонным содержанием газа, другие базируются на теоретических зависимостях КП или функций пропускания (ФП) от концентрации. При построении зависимости КП или ФП от концентрации неизбежны погрешности, связанные с ошибками как эксперимента, так и теории расчета КП и ФП по параметрам спектральных линий.

2. Методы

Методика расчета прозрачности атмосферы стандартна [22]. В основе вычисления спектра пропускания неоднородной газовой-аэрозольной среды лежит идея ее деления на однородные слои, в которых существует локальное термодинамическое равновесие. Реальный спектр вычисляется в виде конволюции спектра высокого разрешения с аппаратной функцией приемника. Функция пропускания газовой средой на частоте ν_0 описывается следующей формулой:

$$\tau(\nu_0) = \int \prod_M \tau_m(\nu_0) A(\nu_0, \nu) d\nu,$$

где

$$\tau_m(\nu_0) = \exp\left[-\sum_i k_{\text{sel}}^i(\nu_0, T_m, p_m) \rho_{mi} l\right]$$

– функция пропускания m -го слоя; M – количество слоев; $A(\nu_0, \nu)$ – аппаратная функция приемника. Согласно методу line-by-line, коэффициент поглощения i -го газа для m -го слоя $k_{\text{sel}}^i(\nu_0, T_m, p_m)$ получается суммированием вкладов спектральных линий поглощения газового компонента в поглощении на частоте ν_0 :

$$k_{\text{sel}}^i(\nu_0, T_m, p_m) = \sum_j S_{ij}(\nu_{ij}, T_m, p_m) f(\nu_0, \nu_{ij}, T_m, p_m),$$

где $S_{ij}(\nu_{ij}, T_m, p_m)$ – интенсивность j -й линии поглощения i -го газового компонента; $f_{ij}(\nu_0, \nu_{ij}, T_m, p_m)$ – контур линии поглощения; T_m – температура слоя; p_m – общее давление в слое; l – оптическая длина пути; ρ_{mi} – парциальное давление i -го газового компонента в m -м слое. Из этой методики следует, что точность результата определяется точностью значений параметров спектральных линий (ПСЛ).

Большое число спектроскопистов работают над повышением точности ПСЛ метана [23–25]. Молекула метана представляет собой тетраэдр симметрии T_d , главные моменты ее инерции одинаковы, и следовательно, CH_4 относится к сферическим волчкам. Высокая симметрия этой молекулы приводит к тому, что только два из девяти возможных фундаментальных колебаний дают в ИК спектре активные колебательно-вращательные полосы, соответствующие трижды вырожденным колебаниям ν_3 (3.31 мкм) и ν_4 (7.65 мкм). Связанные с молекулой практические задачи привели к значительному интересу исследователей к ней, что повлекло широкое обсуждение спектральных характеристик CH_4 в мировой литературе [26].

В настоящей статье анализируется достоверность спектроскопической информации, используемой для определения концентрации метана на различных трассах по измерениям прозрачности атмосферы. Рассматривается область длин волн вблизи 3 мкм, поскольку в ней наблюдается наиболее интенсивное поглощение CH_4 . Проведены расчеты с использованием базы данных (БД) HITRAN2016 [23], в которой данные по спектральным линиям поглощения метана по сравнению с предыдущими данными [24] подверглись изменениям. Так, в области 9–1370 см^{-1} удалены многие горячие полосы, поскольку их интенсивности в БД HITRAN2012 были завышены на порядки. В диапазоне 1370–4000 см^{-1} были уточнены центры линий поглощения метана, а интенсивности и полуширины заимство-

ваны из предыдущей версии. БД HITRAN включает ПСЛ различных изотопов газов, но в настоящей работе мы рассматриваем только основные изотопы газов, входящих в состав атмосферы.

3. Результаты

3.1. КП метаном излучения на длинах волн генерации He–Ne-лазера

В работах [27, 28] приведены измеренные коэффициенты поглощения метаном излучения He–Ne-лазера на линиях с $\lambda_1 = 3391.2$ нм (2948.8087 см⁻¹) и $\lambda_2 = 3392.2$ нм (2947.9394 см⁻¹). В [28] для оценки чувствительности созданной лазерной системы измерялось ослабление излучения на обеих длинах волн в кювете длиной 1 м при концентрации метана 110 ppm. Поглощение метаном на λ_1 не фиксировалось, а на λ_2 составило 0.05. Применение в полевых условиях многоходовой кюветы позволило увеличить оптический путь до 20 м, и поглощение на λ_2 составило 0.05 на пути в 7.2 м при концентрации CH₄ около 15 ppm. Авторы [28] отметили наличие флуктуаций характеристик линий излучения He–Ne-лазера в процессе генерации. Их причины подробно рассмотрены в [29]. Особенности конкретной лазерной системы (ее внешние и внутренние параметры) приводят к изменению реальной частоты излучения в некотором диапазоне, характерном для каждого лазера. Следовательно, значение измеренного коэффициента поглощения газа варьируется внутри этого интервала. Полуширина спектра одной лазерной моды определяется длиной резонатора и частичными потерями излучения при его распространении внутри резонатора. В [29] рассчитана полуширина лазерной линии, составившая 0.00069 см⁻¹. При обработке эксперимента принималось, что лазер работает в одномодовом режиме с $\lambda_2 = 3392.235$ нм.

Нами были рассчитаны коэффициенты поглощения с использованием программы [30] при следующих входных данных: шаг по спектру в волновых числах 0.01 см⁻¹, температура газа 296 К, контур линии излучения треугольный, контур линий поглощения CH₄ фойхтовский. Особо следует остановиться на выборе ширины линии излучения, поскольку данные о ней для He–Ne-лазера с $\lambda = 632.8$ нм варьируются по разным источникам от 0.01 см⁻¹ [26] до $0.03–0.05$ см⁻¹ [29]. Ширина полосы усиления (линии излучения) на переходе с $\lambda = 632.8$ нм He–Ne-лазера определяется эффектом Доплера. Точно рассчитать эту величину для полосы 3.39 мкм по формулам [31] затруднительно из-за присутствия в смеси двух газов с разными молекулярными весами и неизвестным соотношением концентраций, а также с неизвестными шириной моды резонатора, температурой активной среды и уровнем накачки. Поэтому для расчетов выбрано значение 0.01 см⁻¹ согласно данным [27].

В литературе приводятся не только разные значения ширин линий излучения He–Ne-лазера, но и разные значения их длин волн. Так, в [27] получено значение $\lambda_2 = 3392.235$ нм (2947.909 см⁻¹), а в работе [28] – $\lambda_2 = 3392.2$ нм (2947.9394 см⁻¹). Аналогично для λ_1 в [28] указано значение 3391.2 нм (2948.8087 см⁻¹), а в [32] – 3391.3 нм (2948.7217 см⁻¹).

Расчет для условий работы [28] показал, что поглощение метаном излучения на $\lambda_1 = 3391.2$ нм и $\lambda_2 = 3392.2$ нм отсутствует, а на $\lambda = 3392.211$ нм (2947.930 см⁻¹) обнаруживается 5%-ное поглощение, соответствующее экспе-

риментально измеренному. Моделирование для условий полевых измерений также дало коэффициент поглощения 5% при концентрации метана 10 ppm в отличие от указанной в [28] концентрации 15 ppm.

Моделирование измеренных в [27] коэффициентов поглощения метана на линиях излучения He–Ne-лазера привело к следующим результатам. Как следует из [27], экспериментальное значение КП метана на $\nu_2 = 2947.909$ см⁻¹ равно 8.55 см⁻¹·атм⁻¹. Расчет дает значение КП 8.83 см⁻¹·атм⁻¹, что совпадает с экспериментальным значением в пределах ошибки эксперимента. Для $\nu_1 = 2948.808$ см⁻¹ расчет дает значение КП 0.89 см⁻¹·атм⁻¹, для $\nu_1 = 2948.7217$ см⁻¹ КП равен 0.53 см⁻¹·атм⁻¹.

Из обзорной части в [29] следует, что положение центра лазерной линии с $\nu_2 = 2947.909$ см⁻¹ достоверно до четвертого знака после запятой, но значения ПСЛ наиболее близко расположенной к ν_2 линии поглощения метана определены с большей погрешностью. Так, ее интенсивность согласно [23] равна 1.25 см⁻¹·атм⁻¹, а в работе [29] приводится значение 1.36 ± 0.06 см⁻¹·атм⁻¹, что выходит за пределы ошибки. Отметим, что в [29] приведено экспериментальное значение КП 8.7 ± 0.36 см⁻¹·атм⁻¹ и оно практически совпадает с нашим расчетным значением 8.83 см⁻¹·атм⁻¹. Это говорит о достоверности используемого значения полуширины линии.

Столь подробное обсуждение приводится для понимания требований к точности ПСЛ и других исходных данных для моделирования процесса распространения излучения в газовой среде. После такого рассмотрения можно было бы считать более приемлемым использование эталонных измерений КП в кюветах с известным количеством исследуемого газа, однако и в этом случае также возможны ошибки в определении концентраций газов в эталонной смеси из-за их реальной чистоты, погрешности измерений температуры и т. д.

3.2. КП метана на длинах волн генерации CO-лазера

Для уточнения значений КП CH₄, использованных в [33] в методе дифференциального поглощения, нами также рассчитан КП метаном излучения на длинах волн генерации CO-лазера (табл.1). Исходные данные для расчета таковы: контур линии излучения гауссов, ширина линии 0.001 см⁻¹, шаг по спектру 0.001 см⁻¹. Остальные входные данные те же, что и в разд.3.1. В табл.1 приведены также интервалы волновых чисел, для которых значение КП справедливо с учетом погрешности измерений, а также значения волнового числа, для которого рассчитанный КП k_{cal} совпадает с измеренным k_{exp} .

КП в [33] измерены с очень большой погрешностью и служить критерием проверки достоверности значений ПСЛ метана не могут. Однако обращает на себя внимание расхождение результатов расчета и эксперимента для линии 3006.95 см⁻¹, составляющее более 50%. Поэтому следует оценить дополнительно параметры линий поглощения метана в районе 3 мкм.

Как уже упоминалось, данные о ПСЛ поглощения (центрах, интенсивностях, полуширинах, квантовой идентификации) этого газа собраны в известных базах данных, таких как HITRAN и GEISA [23–25], с обширными списками литературы. Эти базы ПСЛ являются компилятивными наборами параметров линий поглощения метана. Отметим также оригинальные БД [34–36]. Однако сравнение данных этих источников между собой затруд-

Табл.1. Характеристики поглощения метаном излучения на линиях генерации СО-лазера.

Идентификация лазерного перехода	Частота центра лазерной линии (см ⁻¹)	k_{cal} (см ⁻¹ ·атм ⁻¹)	$k_{\text{exp}} \pm \Delta$ (см ⁻¹ ·атм ⁻¹) [33]	$\nu(k_{\text{exp}} - \Delta) - \nu(k_{\text{exp}} + \Delta)$ (см ⁻¹)	$\nu(k_{\text{cal}} = k_{\text{exp}})$ (см ⁻¹)
22 P8	3105.07	0.53	0.46±0.11	3105.05–3105.16	3105.107
22 P10	3097.75	0.046	0.064±0.03	3097.22–3097.34	3097.295
22 P11	3093.98	0.19	0.23±0.08	3094.015–3094.09	3097.75
23 P7	3059.46	0.08	0.10±0.04	3059.894–3060.25	3059.236
24 P6	3013.86	3.50	3.54±0.32	3013.850–3014.017	3013.86
24 P7	3010.44	0.63	0.75±0.22	3010.40–3010.61	3010.477
24 P8	3006.95	0.22	0.54±0.03	3007.353–3007.372	3007.365

нительно по ряду причин, обсуждение которых проводится, например, в [37]. Вместе с тем важность достоверности приводимой информации трудно переоценить, т. к. значения ПСЛ являются основой для реализации практических задач.

Нами найдены в литературе два набора экспериментальных фурье-спектров поглощения метана в ИК области. Первый представляет собой результаты измерения в Тихоокеанской северо-западной национальной лаборатории США (Pacific Northwest National Laboratory (PNNL)) [38] при температуре газа 298 К. Измерения проведены в PNNL при следующих условиях: среднее спектральное разрешение 0.1 см⁻¹, шаг варьируется от 0.015 до 0.06 см⁻¹. На сайте [39] приведены текстовые файлы, содержащие значения КП метана с размерностью ppm⁻¹·м⁻¹ и множитель для перехода к единице измерения см⁻¹·атм⁻¹, равный, 23025.9, который использовали и мы.

Второй набор данных выставлен на сайте [40] и получен в лаборатории химической кинетики Университета науки и технологий Саудовской Аравии (Chemical Kinetics and laser sensors of King Abdullah University of Science and Technology). В этой лаборатории ведутся исследования по спектроскопии метана в широком диапазоне температур 296–1120 К. Результаты исследования в этой лаборатории спектра метана в районе 3 мкм опубликованы в [27, 41]. Нами проведены расчеты КП метана в соответствии с условиями измерения этой величины при спектральном разрешении 0.01 см⁻¹ на основе БД HITRAN2016. В расчете приняты: треугольная аппаратная функция спектрометра, шаг по спектру 0.1 см⁻¹, температура газа 298 К. Треугольная аппаратная функция удобна для ускорения расчетов, но ее реальный вид для фурье-спектрометра более сложный [42]. На рис.1 приведены два экспериментальных и рассчитанный нами спектры поглощения метана. Из него ясно следует, что для линии 24 P8 (3006.95 см⁻¹) использовать данные [23] не рекомендуется из-за существенного расхождения рассчитанного и экспериментального значений КП. Практически полное совпадение результатов независимых экспериментов позволяет нам сделать вывод, что наблюдается ситуация, аналогичная ситуации со спектром поглощения водяного пара [43], когда на общем фоне достоверных данных в БД HITRAN имеются участки спектра, данные в которых не соответствуют реальным значениям ПСЛ. Таким образом, при выборе рабочих линий излучения лазера необходимо предварительно проводить аналогичный анализ, опираясь на сравнение рассчитанных значений КП с результатами эксперимента.

Рассмотрим спектральную зависимость КП метана в средней ИК области (рис.2). Очевидно, что при малых концентрациях метана рабочими участками спектра долж-

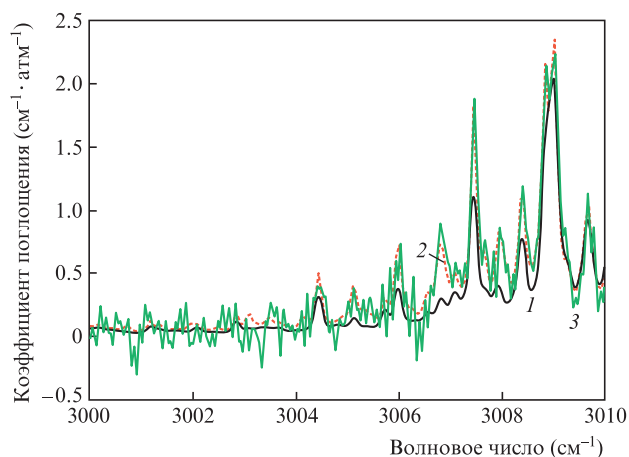


Рис.1. Рассчитанный на основе БД HITRAN2016 [23] (1) и измеренные [39] (2), [40] (3) спектры поглощения метана в спектральном диапазоне 3000–3010 см⁻¹.

ны быть участки вблизи центров полос, в которых КП максимальны.

Для более детального рассмотрения спектральной зависимости в максимумах полос на рис.3 приведены спектры КП, вычисленные с шагом и разрешением, которые равны 0.01 см⁻¹ в области максимального коэффициента поглощения 3016–3020 см⁻¹. Для оценки достоверности данных о ПСЛ из БД HITRAN2016 в этом спектральном участке проведем сравнение с экспериментом, подобно тому, как это сделано для области 3000–3010 см⁻¹. Отметим весьма удовлетворительное согласие расчетных и

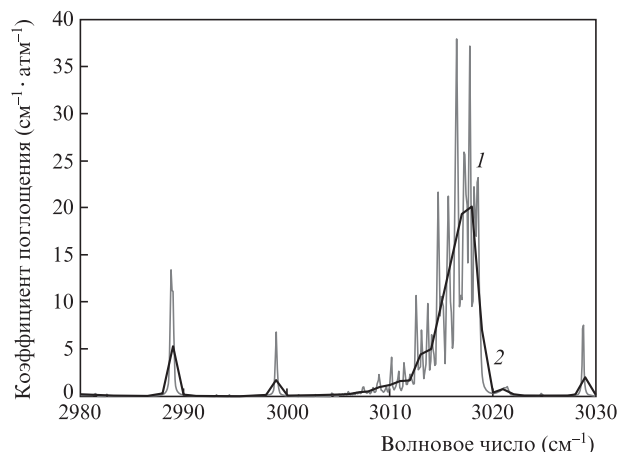


Рис.2. Зависимости коэффициента поглощения CH₄ от волнового числа для полосы ν_3 , рассчитанные с одинаковыми шагом и спектральным разрешением 0.1 (1) и 1 см⁻¹ (2).

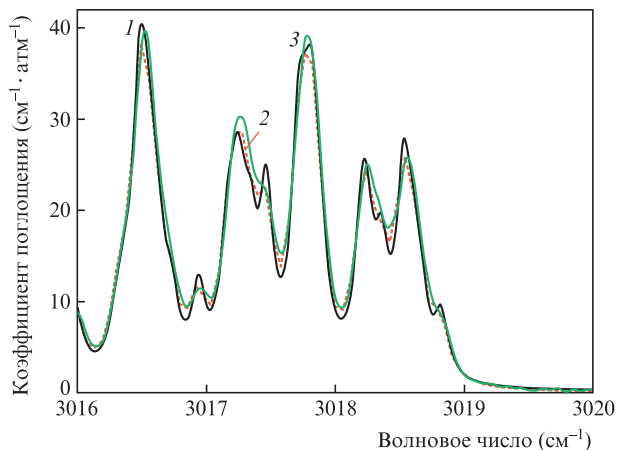


Рис.3. Рассчитанный по данным БД HITRAN2016 [23] (1) и измеренные [39] (2), [40] (3) спектры поглощения метана в спектральном диапазоне 3016–3020 см⁻¹.

экспериментальных данных, поэтому в этом спектральном диапазоне следует найти линии излучения лазера для зондирования метана. Наиболее разнообразным спектром излучения на колебательно-вращательных (КВ) переходах обладает СО-лазер.

Нами предложен способ уточнения значений энергий высоковозбужденных КВ состояний молекулы СО с вращательными квантовыми числами более 25 на базе новых значений параметров Данхэма [44] и, следовательно, новых значений центров линий излучательных переходов в молекуле СО. Согласно [45], в СО-лазере наиболее интенсивное излучение наблюдается на КВ переходах полос $V' = 25 \rightarrow V'' = 23$ и $V' = 26 \rightarrow V'' = 24$. Наши расчеты центров линий излучения СО-лазера и КП метана показывают, что из этих полос наиболее пригодными для измерений МДП оказываются следующие колебательно-вращательные переходы: для первой полосы СО линия «on line» с $\nu = 3016.924 \text{ см}^{-1}$ ($J' = 17 \rightarrow J'' = 18$) и с КП метана $12.52 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, линия «off line» с $\nu = 3021.129 \text{ см}^{-1}$ ($J' = 16 \rightarrow J'' = 17$) и с КП метана $0.082 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$; для второй полосы СО линия «on line» с $\nu = 3017.2096 \text{ см}^{-1}$ ($J' = 4 \rightarrow J'' = 5$) и с КП метана $26.98 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, линия «off line» с $\nu = 3020.490 \text{ см}^{-1}$ ($J' = 3 \rightarrow J'' = 4$) и с КП метана $0.379 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Первая пара линий предпочтительней, поскольку мощность излучения лазера на этих линиях значительно выше [45].

К сожалению, подобрать линию излучения СО-лазера, соответствующую пиковым значениям КП метана в этом районе, не удалось, что и отмечалось ранее в литературе.

Применение МДП для лазерного контроля концентрации метана также обсуждается в [46,47], но недостаток информации об условиях эксперимента не позволил нам повторить приведенные результаты. В качестве альтернативного источника в [48] предложено использовать параметрический генератор света, однако ширина линии его излучения для данной задачи будет слишком велика. Но для протяженных трасс (порядка 2 км) этот источник вполне применим.

Нужно отметить, что влияние аэрозольного компонента атмосферы на определение CH_4 обычно не рассматривается, поскольку МДП основан на двух измерениях ФП («on line» и «off line»), и вкладом аэрозольного компонента в разность $\tau_{\text{on}} - \tau_{\text{off}}$ можно пренебречь, т.к. спектр аэрозольного ослабления обычно достаточно гладкий. Однако в ряде случаев, когда в районе 3 мкм частотная зави-

симость функции пропускания аэрозоля τ_{aer} имеет осцилляции [49, 50], этот эффект следует учитывать. Наиболее выраженную спектральную зависимость ослабления оптического излучения из всех дисперсных компонентов имеют частицы, соизмеримые с длиной волны падающего излучения, и крупные преимущественно ориентированные пластинчатые кристаллы [51]. Кроме того, микрофизические, оптические и ориентационные свойства частиц, а также их химический состав могут оказывать существенное влияние на характер осцилляций ослабления видимого и ИК излучения [52, 53].

Нами проведен ряд численных экспериментов по определению ослабления оптического излучения, прошедшего через систему частиц сферической формы. Для расчета интегральной характеристики ослабления использовалось модифицированное гамма-распределение. На рис.4 приведены зависимости от λ коэффициентов поглощения k_{aer} и функций пропускания τ_{aer} , рассчитанные при комплексном показателе преломления $\tilde{n}(\lambda)$ для морского аэрозоля и при различных средних радиусах сфер \bar{a} , параметрах модифицированного гамма-распределения частиц по размерам μ , концентрациях частиц C .

Из рис.4 видно, что преимущество МДП на некоторых участках спектра для ряда аэрозольных частиц нивелируется. Так, например, наблюдается резкое изменение ФП с длиной волны в районе 3 мкм. Поэтому строгий анализ пространственного распределения и распределения аэрозольных частиц по размерам, а также учет возмож-

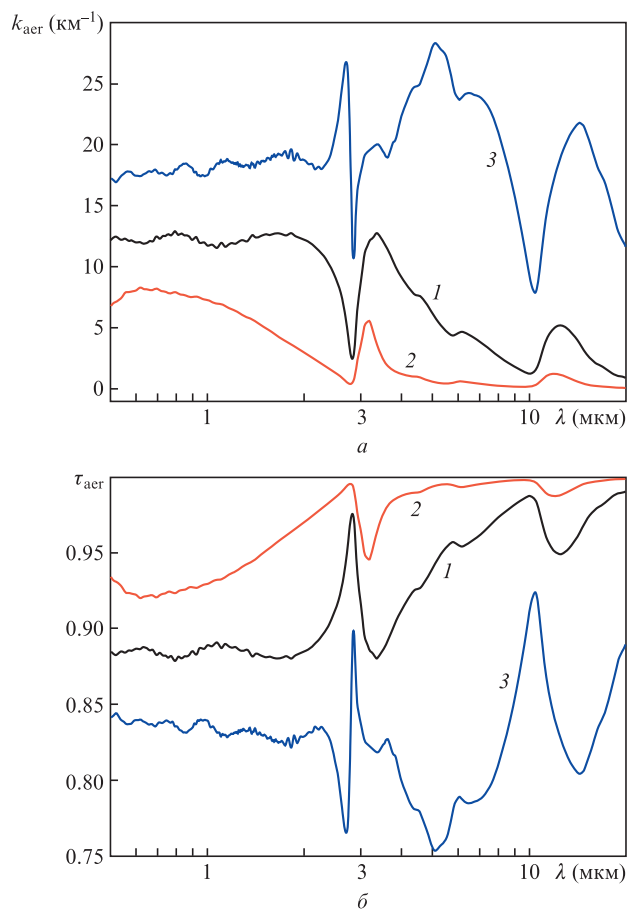


Рис.4. Коэффициенты ослабления $k_{\text{aer}}(\lambda)$ (а) и функции пропускания $\tau_{\text{aer}}(\lambda)$ (б) при $l = 10$ м и следующих параметрах: $\bar{a} = 1$ мкм, $C = 10^6 \text{ л}^{-1}$, $\mu = 1$ (1); $\bar{a} = 1$ мкм, $C = 10^6 \text{ л}^{-1}$, $\mu = 20$ (2); $\bar{a} = 5$ мкм, $C = 10^5 \text{ л}^{-1}$, $\mu = 20$ (3).

ного влияния этих факторов должен выполняться даже в случае проведения измерений на локальной трассе.

4. Заключение

В работе проведен анализ спектроскопической информации для поиска выбросов метана в атмосфере с помощью СО- и Не–Не-лазеров. Показано, что в базе данных HITRAN имеются участки спектра метана, данные для которых не соответствуют реальным значениям параметров спектральных линий, наблюдаемых в эксперименте. Выявлена неоднозначность в значениях частот центров и ширины линий генерации лазеров, приводимых в литературных источниках. Продемонстрировано, что на определенных участках спектра в присутствии некоторых видов аэрозольных частиц необходим контроль градиента функции пропускания по длине волны при использовании метода дифференциального поглощения. Таким образом, при выборе рабочих длин волн излучения лазера для определения концентрации метана методом дифференциального поглощения необходимо предварительно проводить тщательный анализ используемой спектроскопической информации.

Данное научное исследование выполнено при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ (грант № 8.2.04.2018).

- Юрганов Л.Н., Лейфер А., Лунд Майр К. *Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса*, **13** (2), 107 (2016).
- Юрганов Л.Н., Лейфер А. *Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса*, **13** (3), 173 (2016).
- Анисимов О.А., Кокорев В.А. *Исследование Земли из космоса*, **2**, 1 (2015).
- Parker R., Boesch H., Cogan A., et al. *Geophys. Res. Lett.*, **38**, L15807 (2011).
- Riris H., Numata K., Li S., et al. *Appl. Opt.*, **51** (34), 8296 (2012).
- Webster K.D., White J.R., Pratt L.M. *Arct. Antarct. Alp. Res.*, **47** (4), 599 (2015).
- Межерис Р. *Лазерное дистанционное зондирование* (М.: Мир, 1987).
- Myhre C.L., Ferré B., Platt S.M., et al. *Geophys. Res. Lett.*, **43**, 4624 (2016).
- <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/data-products.html>.
- Frankenberg C., Meirink J.F., Bergamaschi P., et al. *J. Geophys. Res.*, **111**, D07303 (2006).
- Schneising O., Buchwitz M., Burrows J.P., et al. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 443 (2009).
- Frankenberg C., Meirink J.F., van Weele M., et al. *Science*, **308**, 1010 (2005).
- <http://envisat.esa.int>.
- Veselovskii I., Goloub P., Hu Q., et al. *Atmos. Meas. Tech.*, **12**, 119 (2019).
- Riris H., Numata K., Wu S., et al. *J. Appl. Remote Sens.*, **11**, 034001 (2017).
- Refaat T.F., Ismail S., Nehrir A.R., et al. *Opt. Express*, **21**, 30415 (2013).
- <https://www.pergam.ru/articles/detektirovanie-utechek-gaza.htm>.
- <http://ebas.nilu.no>.
- Kodovska F.G.-T., Sparrow K.J., Yvon-Lewis Sh.A., et al. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **436**, 43 (2016).
- Нагурный А.П., Макштас А.П. *Проблемы Арктики и Антарктики*, **87** (1), 22 (2011).
- <https://directory.eoportal.org/web/eoportal/satellite-missions/content/-/article/merlin>.
- Тимофеев Ю.М., Васильев А.В. *Теоретические основы атмосферной оптики* (СПб.: Наука, 2003).
- Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **203**, 3 (2017).
- Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **130**, 4 (2013).
- Jacquinet-Husson N., Armante R., Scott N.A., et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **327**, 31 (2016).
- Amyay B., Boudon V. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **219**, 85 (2018).
- Alrefae M., Es-sebbar E., Farooq A. *J. Mol. Spectrosc.*, **303**, 8 (2014).
- Jordan K.J., Menzel E.R. *Proc. SPIE*, **737**, 80 (1987).
- Mallard W.G., Gardiner W.C. Jr. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **20** (2), 135 (1978).
- Voitsekhovskaya O.K., Voitsekhovskii A.V., Egorov O.V., et al. *Proc. SPIE*, **9292**, 929211 (2014).
- Легута С.Н. *Методические указания к лабораторным работам по курсу «Основы физики лазеров»* (Оренбург, изд-во ОГУ, 1999).
- Springer Handbook of Lasers and Optics. Part 11. Lasers and Coherent Light Sources* (Springer, 2007).
- Persijn T., Santosa E., Harren F.J.M. *Appl. Phys. B*, **75**, 335 (2002).
- <http://vpl.astro.washington.edu/spectra/ch4nirimages.htm>.
- Yurchenko S.N., Amundsen D.S., Tennyson J., Waldmann I.P. *Astron. Astrophys.*, **605**, A95 (2017).
- Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. *Astrophys. J.*, **847** (2), aa8909 (2017).
- Dubernet M.-L., Antony B.K., Ba Y.A., et al. *J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys.*, **49** (7), 074003 (2016).
- Sharpe S.W., Johnson T.J., Sams R.L., et al. *Appl. Spectrosc.*, **58** (12), 1452 (2004).
- <https://nwir.pnl.gov/nsd/NSD.nsf/welcome>.
- <https://kinetics.kaust.edu.sa/Documents/Methane%20FTIR%20Data-296K.txt>.
- Et-touhami Es-sebbar, Farooq A. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **149**, 241 (2014).
- Тонков М.В. *Соросовский образовательный журнал*, **7** (1), 82 (2001).
- Войцеховская О.К., Егоров О.В., Каширский Д.Е. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **60** (2), 57 (2017) [*Russ. Phys. J.*, **60** (2), 261 (2017)].
- Войцеховская О.К., Каширский Д.Е., Корчиков В.С. *Вестник Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон.*, №5, 50 (2010) [*Moscow Univ. Phys. Bull.*, **65** (5), 386 (2010)].
- Basov N.G., Hager G.D., Ionin A.A., et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, **36** (7), 810 (2000).
- Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю. и др. *ЖПС*, **81** (2), 313 (2014).
- Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю. и др. *Оптика атмосферы и океана*, **25** (8), 702 (2012).
- Айрапетян В.С. *Вестник НГУ. Сер. Физика*, **4** (3), 25 (2009).
- Prabhakara C., Fraser R.S., Dalu G., et al. *J. Appl. Meteorol.*, **27**, 379 (1988).
- Yang P., Wendish M., Bi L. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **112**, 2035 (2011).
- Shefer O.V. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **201**, 148 (2017).
- Shefer O.V. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **178**, 350 (2016).
- Gao M., Yang P., Kattawar G.W. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **131**, 72 (2013).