

Моделирование спектра резонансного поглощения паров H_2O в ударном приближении

Методы молекулярной газовой спектроскопии лежат в основе дистанционного зондирования атмосферы. Их суть состоит в определении состава и термодинамических параметров атмосферы по параметрам резонансных линий газов (выбираются наиболее интенсивные «диагностические» линии). Наиболее сильные спектральные особенности в атмосфере имеют линии водяного пара, который является основным поглотителем солнечного излучения и теплового излучения Земли. Таким образом, процесс поглощения парами воды оказывает очень существенное влияние на радиационный баланс и динамику климата.

Выполненные практические задания.

1) Знакомство с методом извлечения параметров формы отдельных линий из экспериментальных записей спектров.

Параметры молекулярных спектральных линий определяются экспериментально следующим образом: а) измеряют спектр коэффициента поглощения газа; б) составляют модельную функцию (предварительно выбрав конкретный её вид) с варьируемыми параметрами; в) оптимизируют эту функцию под экспериментальные данные с помощью метода наименьших квадратов и определяют её параметры; г) анализ результата оптимизации: оценка соответствия вида модельной функции имеющимся данным; статистический анализ погрешностей, выявление коррелирующих параметров.

Например, для реальных приложений используется функция:

$$M(\nu) = C_1 \cdot \nu \cdot I_c^{vw}(\nu) + C_2 \cdot \nu^2 \quad (1)$$

Где $I_c^{vw}(\nu)$ – функция формы резонансной линии Ван Флека-Вайскопфа:

$$I_c^{vw}(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\nu}{\nu_0} \left(\frac{\Delta\nu_c}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_c^2} + \frac{\Delta\nu_c}{(\nu + \nu_0)^2 + \Delta\nu_c^2} \right) \quad (2)$$

В выражении (1) варьируются параметры C_1, C_2 вместе с центральной частотой линии ν_0 и столкновительной полушириной $\Delta\nu_c$.

Аналогично (1), построена модель резонансной линии Лоренца на фоне шума и всевозможных аппаратных эффектов:

$$r(\nu) = f(\nu) + \text{noise},$$

где

$$f(\nu) = \frac{a_1 + a_2(\nu - \nu_0) + a_3(\nu - \nu_0)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_c^2} + b_1(\nu - \nu_0) + b_2(\nu - \nu_0)^2 \quad (3)$$

Где параметрами являются $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, \nu_0, \Delta\nu_c$.

Результат моделирования и оптимизации представлен на рис.1

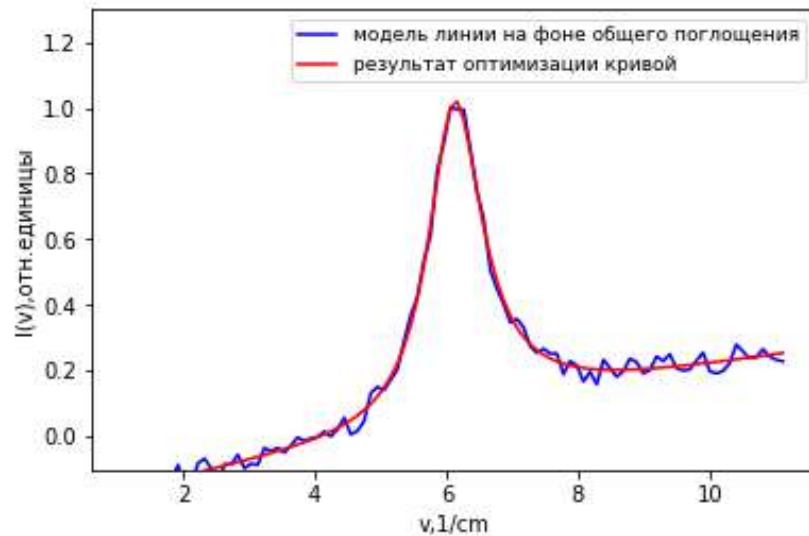


Рис.1.

Для сравнения результатов оптимизации введена «неправильная» модельная функция:

$$f(\nu) = \frac{a_1 + a_2(\nu - \nu_0) + a_3 \sin(\nu - \nu_0)}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_c^2} + b_1(\nu - \nu_0) + b_2(\nu - \nu_0)^2 \quad (4)$$

К псевдоэкспериментальным данным $r(\nu)$ применены «правильная» модельная функция $f(\nu)$ (3) и неправильная модель (4) с тем же количеством параметров. Для оптимизаций (3) и (4) проведен статистический анализ погрешностей на основе результатов оптимизации: определены коэффициенты корреляции параметров, построены зависимости дисперсий параметров от количества шумовых реализаций - $D_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a})^2$.

Полученная зависимость согласуется с законом спада $D(n) \sim \frac{1}{\sqrt{n}}$ а затем дисперсия выходит на константное значение. При этом среднее значение извлекаемого параметра для оптимизации (4) систематически отличается от заложенного при моделировании спектра, а для (3) сходится к нему, как и предполагалось. Пример зависимости $D(n)$ приведен на рис.2. Сравнение дисперсии параметров заложенной (3) и неправильной (4) моделей представлено на рис.3. Пример зависимости среднего значения извлекаемого параметра от числа реализаций на рис.4.

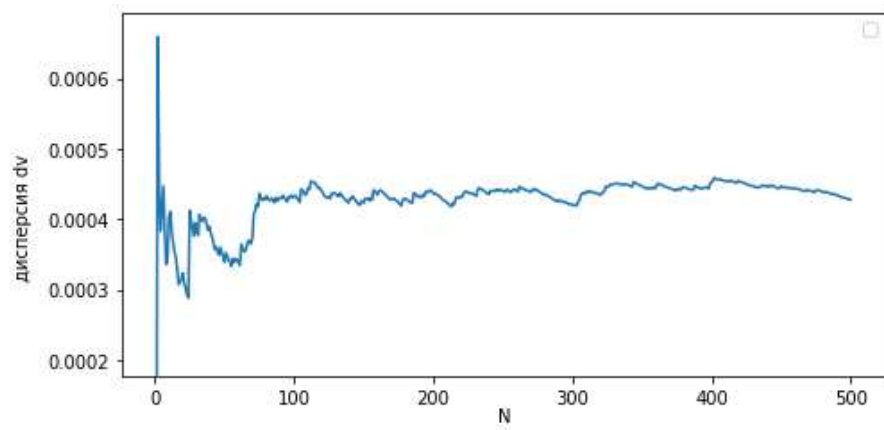
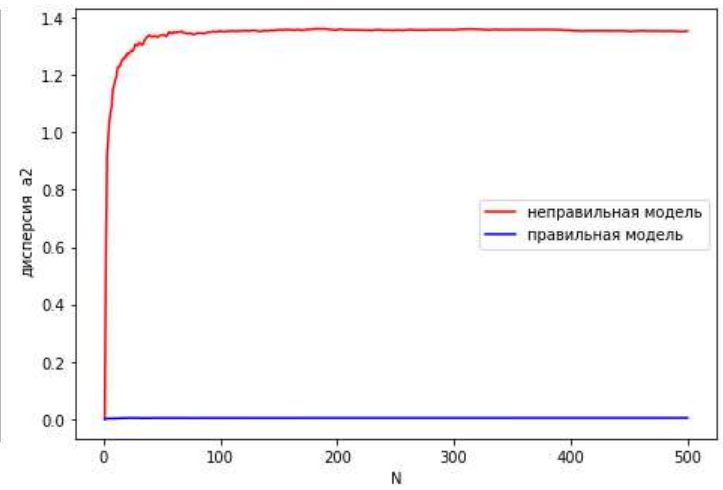
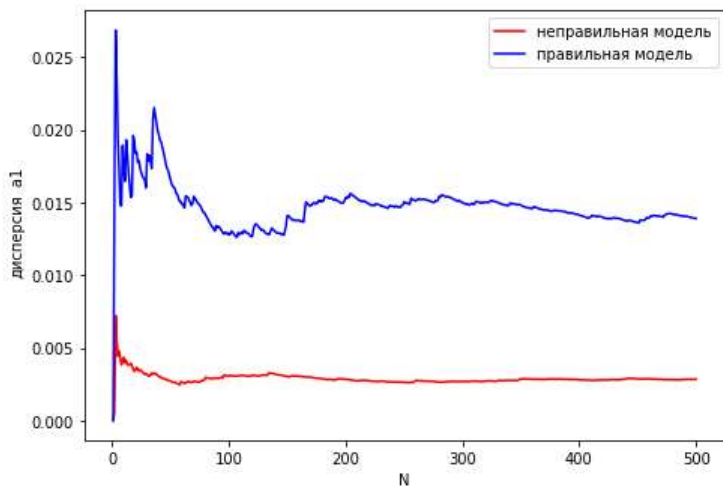
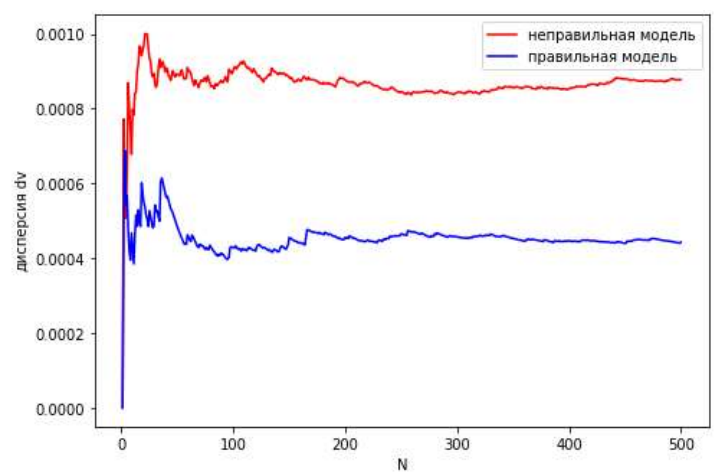
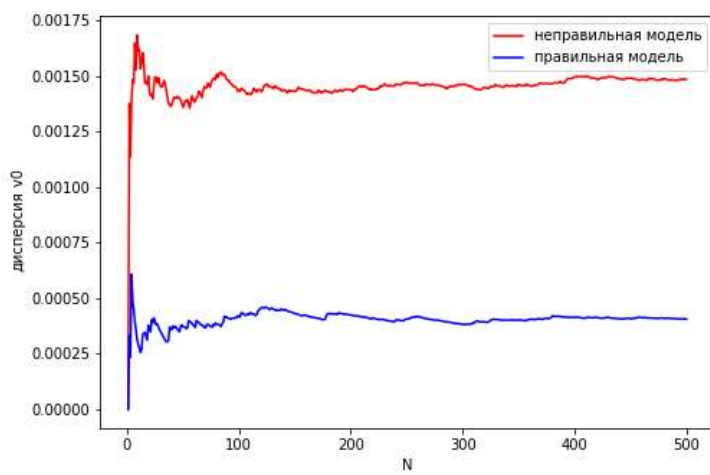


Рис. 2. Зависимость дисперсии полуширины линии от числа реализаций.



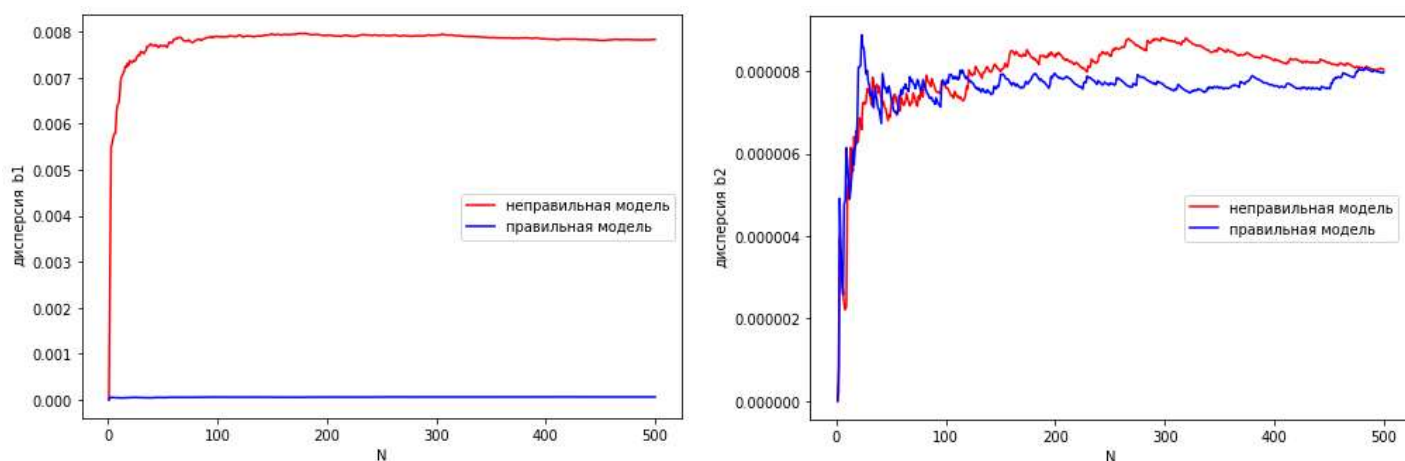


Рис.3. Дисперсии параметров моделей (3) и (4).

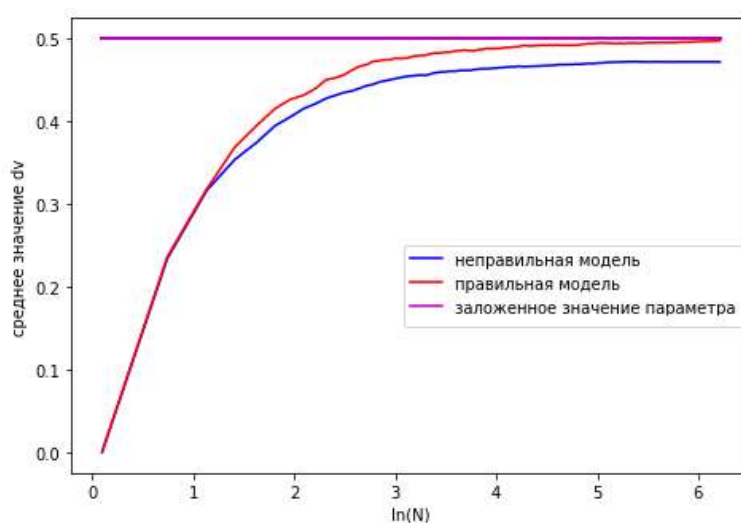


Рис.4. Зависимость среднего значения параметра от числа реализаций.

- Матрица корреляции для параметров (3)

$$f(v) = \frac{a_1 + a_2(v - v_0) + a_3(v - v_0)^2}{(v - v_0)^2 + \Delta v_c^2} + b_1(v - v_0) + b_2(v - v_0)^2 \quad (3)$$

	v_0	Δv_c	a_1	a_2	a_3	b_1	b_2
v_0	1.000	0.024	0.128	-0.010	-0.005	0.011	0.122
Δv_c	0.024	1.000	0.348	0.006	-0.008	-0.004	0.185
a_1	0.128	0.348	1.000	0.006	-0.024	0.001	0.575
a_2	-0.010	0.006	0.006	1.000	0.000	-0.003	-0.003
a_3	-0.005	-0.008	-0.024	0.000	1.000	0.000	-0.030
b_1	0.011	-0.004	0.001	-0.003	0.000	1.000	0.011
b_2	0.122	0.185	0.575	-0.003	-0.030	0.011	1.000

2) Моделирование широкодиапазонного спектра мономеров H₂O в ударном приближении по известным спектроскопическим данным.

С помощью данных из базы HITRAN (hitran.org) построены участки вращательного спектра H₂O в атмосфере. Частотный диапазон до 700 см⁻¹, давление H₂O 2 мБар, давление воздуха 300 мБар. Учитывались линии семи изотопологов H₂O, доступных в базе.

Для построения каждой линии использовался профиль Фойгта (свертка профилей Лоренца и Доплера); в определенных диапазонах давлений и частот он соответствует контуру Лоренца:

$$\alpha(\nu) = \sum_k \frac{\Delta\nu_k}{(\nu - \nu_k)^2 + \Delta\nu_k^2} \frac{S_k n}{\pi} \quad (5)$$

где S_k –интенсивность спектральной линии с индексом k, n -концентрация молекул H₂O.

Суммирование в (5) по линиям, представленным в базе данных.

Параметры выражения (5) зависят от давления как:

$$\begin{aligned} \Delta\nu_k &= \gamma_{self} p_{self} + \gamma_f p_f \\ \nu_k - \nu_{0k} &= \delta_{self} p_{self} + \delta_f p_f \end{aligned} \quad (6)$$

Где p_{self}, p_f –давления исследуемого и буферного газов;

γ_{self}, γ_f –коэффициенты столкновительного самоуширения и уширения буферным газом соответственно;

δ_{self}, δ_f –коэффициенты сдвига центральной частоты давлением:исследуемого и буферного газов соответственно.

Пример спектрального участка приведен на рис.5.

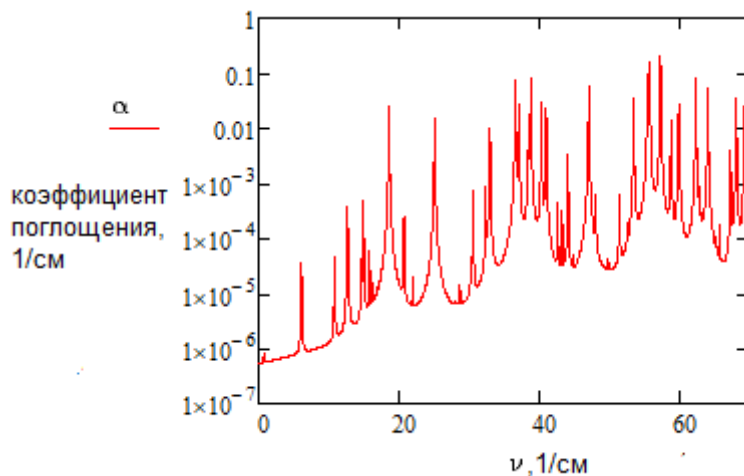


Рис.5

Далее были обработаны результаты измерений спектра H_2O для тех же условий, но вместо воздуха буферным газом был аргон. Результаты моделирования сравнены с экспериментальными и представлены на рис.6.

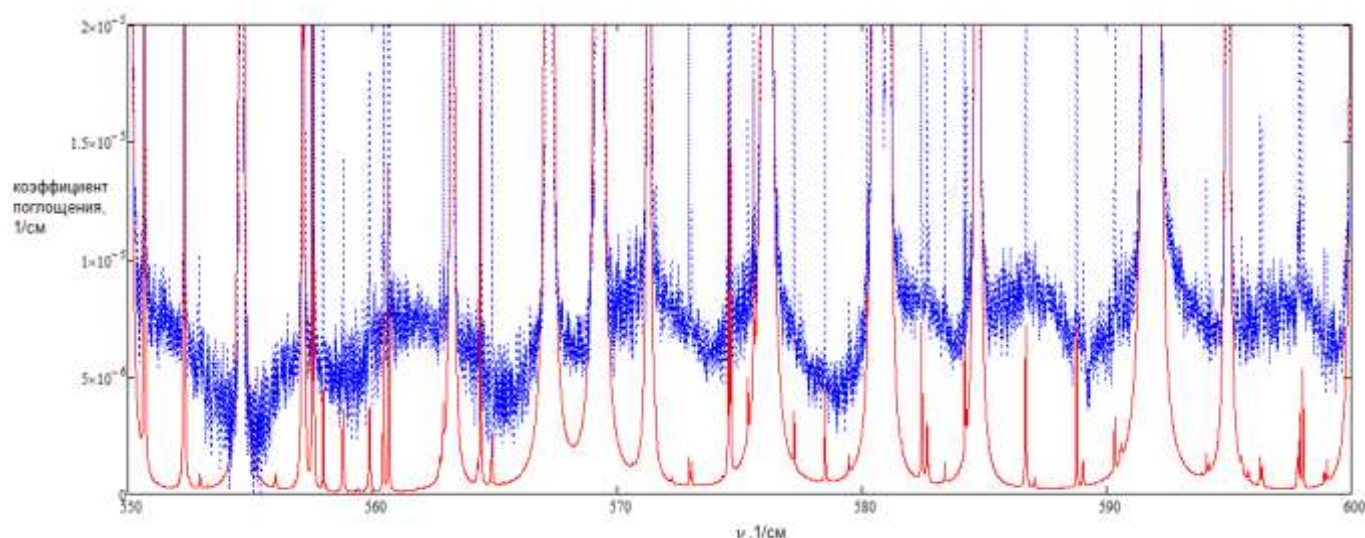


Рис.6. Сплошной линией изображен результат моделирования, пунктирной-экспериментальные данные.

Остаток показан на рис.7. Наблюдается «след» от континуума (нерезонансного поглощения), а так же сдвиг резонансных линий относительно модели. Одни и те же линии водяного пара по разному уширяются и сдвигаются давлением разных буферных газов. В дальнейшем планируется построить модель поглощения с правильными коэффициентами сдвига и уширения линий (для аргона данных по этой спектральной полосе H_2O в литературе нет), а затем учесть профиль Ван Флека-Вайскопфа, зависимость столкновительной релаксации от скорости молекул, интерференцию линий и другие спектральные эффекты. Таким образом, будет возможно оценить величину измеренного континуума (а когда появятся расчеты спектров димеров, можно будет проанализировать вклад различных составляющих континуума)

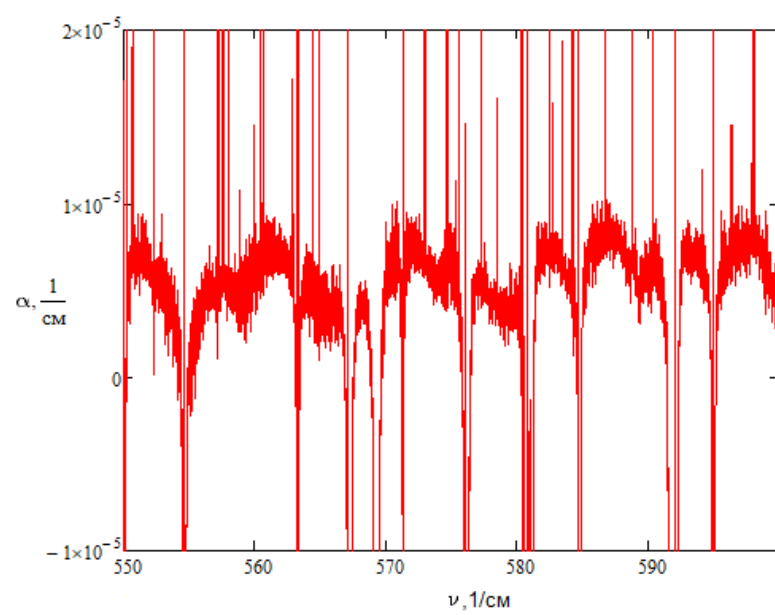


Рис. 7. Разность модели поглощения на основе HITRAN и экспериментальных данных