

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 551.521.32

Программный код для восстановления континуального поглощения водяного пара из экспериментальных данных

Т.Е. Климешина, И.В. Пташник*

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 27.12.2017 г.

Создано программное обеспечение, позволяющее автоматически восстанавливать континуальное поглощение водяного пара из экспериментальных данных. Программа включает коррекцию базовой линии (при необходимости), автоматическую коррекцию экспериментального спектра по частоте, автоматическую «спектроскопическую» коррекцию величины измеренного давления, вычитание локального вклада спектральных линий, автоматический выбор микроокон прозрачности с наиболее достоверными результатами восстановления континуума и сглаживание полученных величин. В настоящее время программа ориентирована на обработку данных Фурье-измерений, но может быть адаптирована и для других экспериментальных методов.

Ключевые слова: водяной пар, континуальное поглощение, восстановление континуума, экспериментальные данные; water vapor, continuum absorption, continuum retrieval, experimental data.

Введение

Несмотря на пятидесятилетнюю историю научных исследований, природа континуального поглощения (континуума) водяного пара остается не до конца разгаданной [1, 2]. В последнее время вследствие все более частого появления больших объемов экспериментальных данных существует необходимость массовой обработки значительных массивов эмпирических данных для восстановления величины континуального поглощения. Восстановление континуума представляет собой весьма трудоемкий процесс, требующий больших затрат времени и выполняемый вручную в несколько этапов с использованием различных техник. Большое количество спектральных линий и сложность спектра водяного пара накладывают определенные требования на скорость и точность алгоритма *line-by-line* расчета поглощения излучения, который является эталонным в задачах атмосферной оптики, и, следовательно, на восстановление континуального поглощения. Целью данной работы было создание программного обеспечения, позволяющего автоматически восстанавливать континуальное поглощение водяного пара из экспериментальных спектров высокого разрешения.

Предполагается, что современное состояние информационных технологий и имеющихся баз спектроскопических параметров позволяет создать новый программный продукт для выделения континуума из «сырых» экспериментальных данных.

В основе восстановления спектра континуального поглощения водяного пара из экспериментальных спектров высокого разрешения лежит неоднократно подтвердившая свою работоспособность методика (см., например, [3, 4]), в которой континуум определяется только в отдельных микроокнах прозрачности между спектральными линиями, где влияние погрешности параметров линий мономера воды на восстанавливаемый континуум минимально.

Процедура исключения селективного вклада линий мономера основана на *line-by-line* программе расчета [5] с использованием современной базы спектральных параметров линий HITRAN2016 [6] или с учетом слабых линий водяного пара на основе списка линий UCL [7]. Согласно общепринятой процедуре вклад каждой линии водяного пара вычитается из экспериментального спектра в пределах 25 см^{-1} от центра линии.

В качестве выходных данных пользователь получает величину восстановленного континуального поглощения водяного пара после фильтрации и усреднения, а также величину сечения континуального поглощения. В отдельный файл выводятся:

- частота и интервал для усреднения, использованные при коррекции базовой линии;
- рассчитанный множитель для коррекции базовой линии;
- частоты, использованные для коррекции центров линий;
- рассчитанная величина частотного сдвига спектра;
- значение давления после корректировки.

В таблице показаны основные этапы восстановления континуума, использованные в данной работе.

* Татьяна Еремеевна Климешина (kte@iao.ru); Игорь Васильевич Пташник (piv@iao.ru).

Основные этапы восстановления континуума

Этап	Метод
1. Коррекция базовой линии (при необходимости)	По запросу пользователя определяется масштабирующий коэффициент для базовой линии, равный отношению усредненного в окрестности выбранной частоты значения поглощения в ячейке с газом к значению поглощения в пустой кювете (ранее производилось вручную)
2. Коррекция экспериментального спектра по частоте	Выполняется автоматическая коррекция экспериментального спектра по частоте на основе сравнения центров линий в экспериментальном спектре с центрами наиболее «надежных» линий в HITRAN2016 [6] (ранее производилось вручную)
3. Спектроскопическая коррекция измеренного в эксперименте давления	Измеренное в эксперименте давление верифицируется путем сравнения экспериментально определяемых интенсивностей линий с соответствующими величинами в базе параметров спектральных линий водяного пара; используются линии с наименьшей погрешностью знания параметров (ранее производилось вручную)
4. Определение полной оптической толщи и локального вклада спектральных линий	Полная оптическая толщина $\tau_{total}(v, T)$ на частоте v при температуре T определяется как $\tau_{total}(v, T) = -\ln(I(v, T)/I_0(v, T))$, где $I(v, T)$ и $I_0(v, T)$ – сигналы, полученные в измерениях с водяным паром и с пустой кюветой соответственно. Локальный вклад спектральных линий $\sum \tau_{lines}(v - v_i)$ – это совокупный вклад линий мономера воды в пределах 25 см^{-1} от центра каждой линии, рассчитанный <i>line-by-line</i> на основе контура Фойгта и современной компиляции параметров линий водяного пара. Расчет производится для скорректированной на этапе 3 величины давления водяного пара
5. Предварительное определение континуума	Оптическая толщина континуального поглощения $\tau_{cont}(v)$ определяется вычитанием из полной оптической толщи совокупного локального вклада линий мономера: $\tau_{cont}(v) = \tau_{total}(v) - \sum \tau_{lines}(v - v_i)$ (ранее производилось в графическом редакторе)
6. Выбор микроокон прозрачности и фильтрация предварительных результатов восстановления	Автоматический выбор микроокон прозрачности с наименьшей погрешностью восстановления континуума проводится по нескольким критериям (например, отношение величины восстановленного континуума к полной оптической толщине в данном микроокне $\tau_{cont}(v)/\tau_{total}(v, T)$, к величине континуума в соседних микроокнах и т.п.). Затем осуществляется фильтрация и сглаживание полученных значений (ранее выполнялись при помощи программного кода, «выпадающие» значения убирались вручную)
7. Расчет сечения континуального поглощения	Сечение континуального поглощения рассчитывается по формуле $C_S(v, T) = \frac{\tau_{cont}(v)}{\rho_S P_S L} \equiv \tau_c(v) \frac{kT}{P_S^2 L}$, где ρ_S и P_S – концентрация и давление водяного пара соответственно; k – постоянная Больцмана; L – полная оптическая длина пути

1. Этапы работы программы

Опишем основные этапы работы программы автоматического восстановления континуума, приведенные в таблице.

На рис. 1 показан пример спектров сигналов Фурье-спектрометра, полученных в измерениях [8] при прохождении луча в пустой ячейке и в ячейке с водяным паром (6,8 мбар). Эти спектры в интервале $500\text{--}4500 \text{ см}^{-1}$ будут использованы в дальнейшем как тестовые. Чтобы смоделировать возможную систематическую погрешность измерений, фоновый спектр [8] искусственно масштабирован (домножен на фактор 0,95).

Этап 1.

Коррекция базовой линии

Прежде всего в программе происходит предварительная проверка и при необходимости сортировка частот, поскольку для корректного выполнения программы необходимо, чтобы данные по поглощению были представлены по возрастанию частоты.

По запросу пользователя определяется масштабирующий коэффициент для базовой линии из отношения усредненного в окрестности выбранной частоты значения поглощения в ячейке с газом к ус-

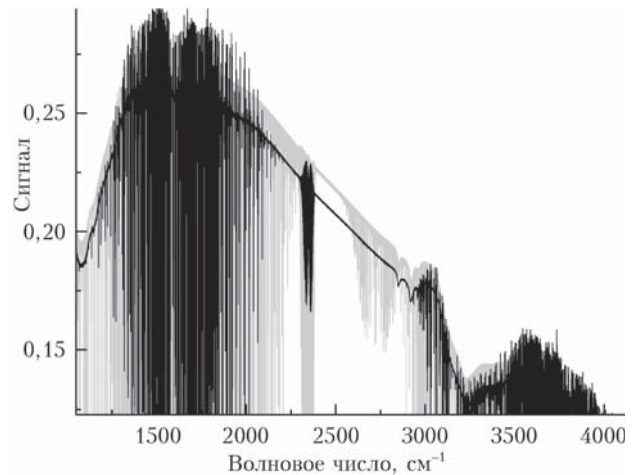


Рис. 1. Сигналы Фурье-спектрометра [8] для пустой кюветы (черный) и кюветы с водяным паром (светло-серый) при $T = 279 \text{ К}$, длине оптического пути $28,8 \text{ м}$, давлении водяного пара $P = 6,8 \text{ мбар}$ и спектральном разрешении $0,01 \text{ см}^{-1}$. Базовая линия домножена на фактор 0,95 для моделирования систематической погрешности измерений

реденному в окрестности этой же частоты поглощению в пустой кювете. Пользователь задает частоту, в окрестности которой будет проводиться коррекция, и спектральный интервал усреднения, т.е. величину

этой окрестности. В тестовом примере интервал усреднения равен 10 см^{-1} (в обе стороны от выбранной частоты), частота для коррекции — 2500 см^{-1} . Определенный программой масштабирующий множитель составил в данном случае 1,050 (т.е. устранил искусственно введенное нами смещение базовой линии). На рис. 2 показан результат коррекции базовой линии для тестового примера. В дальнейших расчетах и восстановлении континуума программа использует величину поглощения в пустой кювете (базовую линию), полученную умножением на масштабирующий множитель. Подобная коррекция базовой линии применяется иногда при восстановлении континуума [8]. В качестве спектральной области для определения масштабирующего множителя могут использоваться спектральные участки, в которых континуальное поглощение в условиях данного конкретного эксперимента известно или пренебрежимо мало.

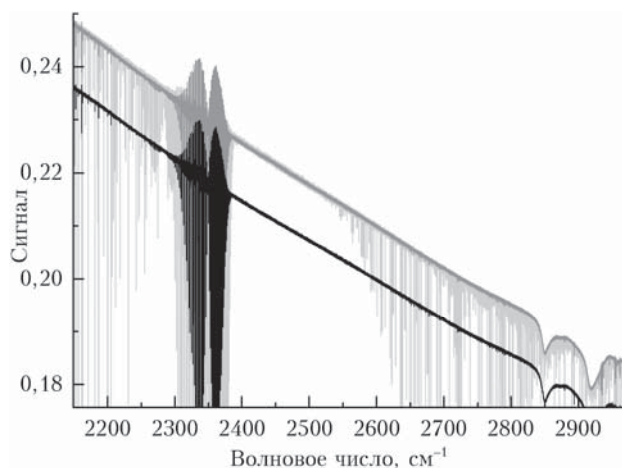


Рис. 2. Результат коррекции базовой линии для тестового примера: сигнал Фурье-спектрометра при поглощении водяным паром (светло-серый); базовая линия до коррекции (черная кривая); базовая линия после умножения на масштабирующий множитель (темно-серая кривая) (условия измерений как на рис. 1)

Этап 2. Коррекция экспериментального спектра по частоте

На данном этапе выполняется автоматическая коррекция экспериментального спектра по частоте на основе сравнения положения центров экспериментальных спектральных линий с центрами наиболее «надежных» линий из HITRAN2016 [6], т.е. тех линий, погрешность знания положения центра которых, согласно коду погрешности (error code), приведенному в HITRAN, достаточно мала (критерий задается пользователем).

В спектральном интервале, который анализируется пользователем, из HITRAN автоматически выбирается пять линий (распределенных по всему интервалу) с «комфортной» оптической толщиной в центре линии (в тестовом примере выбиралась в интервале 0,8–2) и индексами погрешности для положения их

центров, интенсивностей, коэффициентов уширения воздухом и самоуширения не ниже заданных пользователем значений (соответственно 3; 5; 0 и 3 в тестовом примере). В тестовом примере в интервале $1000\text{--}4500 \text{ см}^{-1}$ программой были выбраны линии 1485,1336; 1814,7147; 2954,3988; 3318,5097 и $3498,6020 \text{ см}^{-1}$.

Затем находится такой «оптимальный» сдвиг фрагмента спектра для каждой выбранной линии, при котором среднеквадратичное отклонение экспериментального спектра вблизи данной линии от расчетного (на основе программы *line-by-line* расчета LBL [5]) минимально. Максимальная величина сдвига, проверяемого программой, задается пользователем и в рассматриваемом случае равна $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$. Оптимальным сдвигом для всего спектра принимается средняя величина сдвигов, найденных для этих пяти линий. Результат частотной коррекции для двух из них показан на рис. 3.

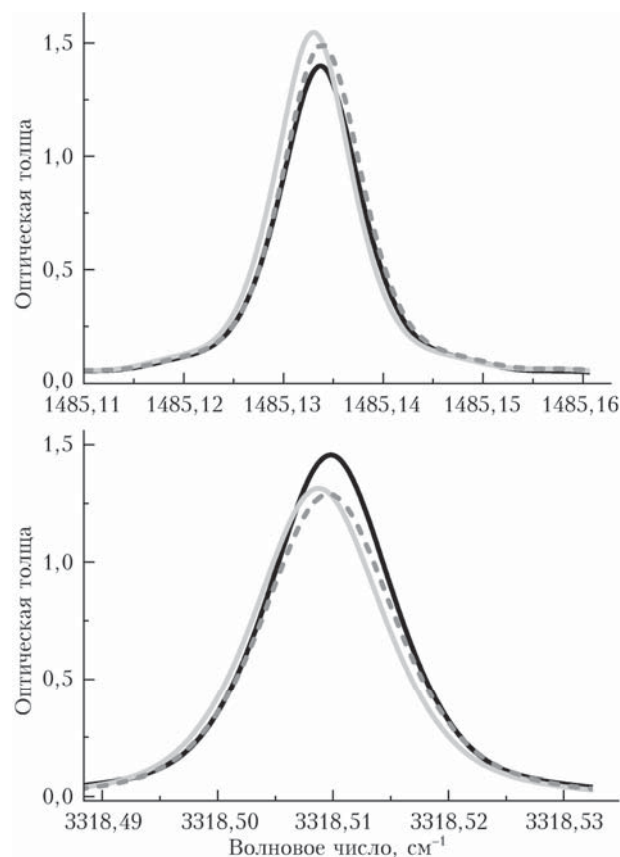


Рис. 3. Результат частотной коррекции центров линий: черная кривая — рассчитанный спектр оптической толщи; серая — экспериментальный спектр; пунктирная — экспериментальный спектр после частотной коррекции по пяти линиям

Дополнительно выполняется проверка корректности величины сдвига: если определенный программой сдвиг равен заданному максимальному сдвигу, то программа оповещает об этом пользователя и рекомендует увеличить значение максимально возможного сдвига. В рассматриваемом примере найденный программой оптимальный сдвиг по волновому

числу, требуемый для приведения экспериментального спектра в согласие с расчетным, составил $+0,00086 \text{ см}^{-1}$.

Этап 3. Спектроскопическая коррекция измеренной величины давления

Измеренное в эксперименте давление верифицируется путем сравнения экспериментально определенных интенсивностей линий с величинами, рассчитанными *line-by-line* на основе базы параметров спектральных линий водяного пара. При этом используются линии с индексами погрешности для их центров, интенсивностей, коэффициентов уширения воздухом и самоуширения не ниже заданных пользователем (3; 5; 0 и 3 в тестовом примере) и заданной оптической толщиной в центре линии (в тестовом примере – в интервале 0,01–5), т.е. для коррекции используются не слишком слабые (зашумленные) и не слишком сильные линии с наиболее достоверными параметрами (рис. 4).

Учитывая, что все большее количество параметров в современном HITRAN определяется из *ab initio* расчетов (и потому исключается неточность, обусловленная погрешностью измерения давления) с погрешностью определения интенсивностей линий, приближающейся к 1%, такая коррекция измеренного давления (погрешность которого редко опускается ниже 2–3%) весьма актуальна.

В тестовом примере корректирующий множитель для величины давления, определенный программой, составил 1,011.

Этап 4. Определение полной оптической толщи и локального вклада спектральных линий

Полная оптическая толщина $\tau_{\text{total}}(\nu, T)$ экспериментальных спектров на частоте ν при температуре T

после коррекции базовой линии и коррекции по частоте определяется в программе по закону Ламберта–Бугера:

$$\tau_{\text{total}}(\nu, T) = -\ln(I(\nu, T)/I_0(\nu, T)), \quad (1)$$

где $I(\nu, T)$ и $I_0(\nu, T)$ – сигналы, полученные в измерениях с водяным паром и с пустой кюветой соответственно.

Локальный вклад спектральных линий $\sum \tau_{\text{lines}}(\nu - \nu_i)$ – это совокупный вклад линий мономера воды, рассчитываемый на основе контура Фойгта в пределах 25 см^{-1} от центра каждой линии, за вычетом постоянной «подкладки», равной величине контура Фойгта при отстройке в 25 см^{-1} . В нашей программе этот вклад рассчитывается *line-by-line* с использованием современной компиляции параметров линий водяного пара [7], которая, помимо относительно сильных линий из базы HITRAN2016 [6], включает также параметры слабых линий водяного пара, полученные на основе *ab initio* расчетов. Расчет производится для скорректированной на этапе 3 величины давления водяного пара.

Этап 5. Предварительное определение континуума

Оптическая толщина континуального поглощения $\tau_{\text{cont}}(\nu)$ определяется вычитанием совокупного локального вклада линий мономера из полной оптической толщи [5]:

$$\tau_{\text{cont}}(\nu) = \tau_{\text{total}}(\nu) - \sum \tau_{\text{lines}}(\nu - \nu_i). \quad (2)$$

Континуальное поглощение, за исключением окон прозрачности атмосферы, гораздо слабее, чем поглощение вблизи центров линий водяного пара. Поэтому предварительно восстановленный спектр континуума содержит значительные флуктуации вблизи спектральных линий. Это обусловлено погрешностями знания параметров линий, которые используются

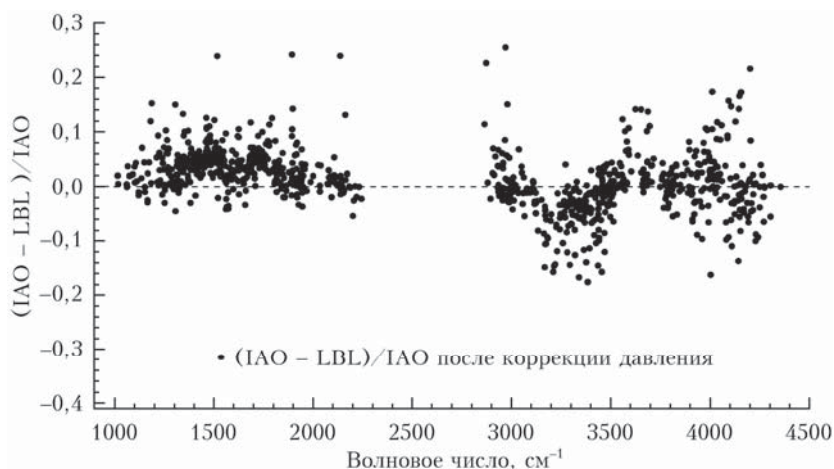


Рис. 4. Относительные отклонения экспериментальных интенсивностей линий от рассчитанных на основе базы данных HITRAN2016 для условий эксперимента ($T = 279 \text{ К}$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6,45 \text{ мбар}$)

при вычитании их локального вклада. В ходе работы программа исключает из результата некорректные точки с отрицательными значениями оптической толщи, а также точки с величиной оптической толщи больше порога, заданного пользователем. Кроме того, проводится фильтрация точек в спектре континуума, полученного на предварительном этапе восстановления.

Этап 6. Выбор микроокон и фильтрация

В настоящей работе в основе восстановления спектра континуального поглощения водяного пара из экспериментальных спектров высокого разрешения используется методика (см. [3, 4]), в которой континуум определяется только в некоторых микроокнах прозрачности между спектральными линиями, где влияние погрешности знания параметров линий мономера воды на восстанавливаемый континуум минимально. В общем случае выбор таких микроокон — довольно сложная процедура, которая может потребовать вмешательства человека, проводящего обработку данных. В программе мы автоматизировали ее, используя несколько критериев выбора микроокон с наименьшей погрешностью восстановления континуума.

1. Поскольку автоматизация выбора микроокон прозрачности требует поиска минимумов в экспериментальном спектре, этот спектр требуется вначале сгладить от излишнего шума, чтобы убрать мелкие «шумовые» минимумы. Сглаживание проводится по желанию пользователя путем усреднения по заданному количеству точек.

2. Первичный поиск микроокон путем фильтрации по трем соседним точкам. Если величина экспериментальной оптической толщи в данной точке меньше, чем в соседних точках (слева и справа), то данная точка рассматривается как минимум микроокна для определения континуума (соседние точки исключаются из рассмотрения). Такая фильтрация может проводиться несколько раз (от одного до трех в зависимости от степени «зашумленности» данных) по желанию пользователя. Результат фильтрации микроокон показан на рис. 5.

3. «Фильтр отношения»: если отношение экспериментальной оптической толщи в данной точке и двух соседних (справа и слева) точках меньше заданного пользователем числа, то точка в массиве континуальной оптической толщи на соответствующей частоте полагается достоверным минимумом. При этом допускается нежесткое выполнение этого условия, т.е. в одной или двух точках по желанию пользователя условие может не выполняться.

4. Проверка отношения (выбираются только те точки, в которых отношение величины полной экспериментальной оптической толщи к континуальной оптической толще меньше заданного пользователем числа).

В результате выполнения всех этапов фактически выделяются микроокна прозрачности, наиболее

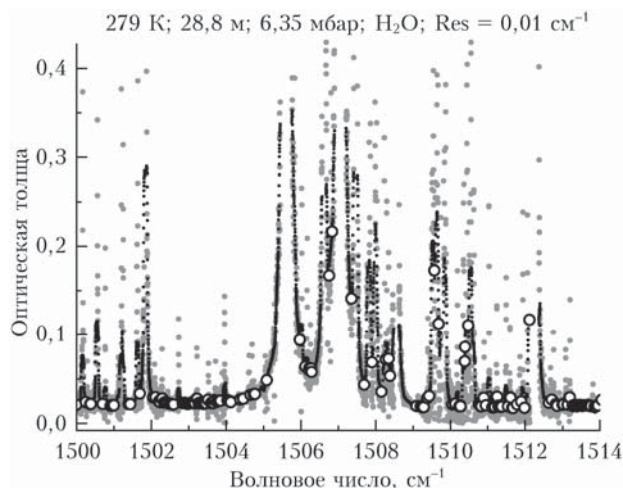


Рис. 5. Промежуточный результат обработки восстановленного на предварительном этапе континуума: серым показана континуальная оптическая толщина после предварительного восстановления; черным — сглаженный континуум; о — континуум после двойной фильтрации минимумов по трем точкам

пригодные для восстановления континуального поглощения. Значения континуума в этих микроокнах затем усредняются со спектральным разрешением, которое задается пользователем (в нашем случае $1,5 \text{ см}^{-1}$) (рис. 6).

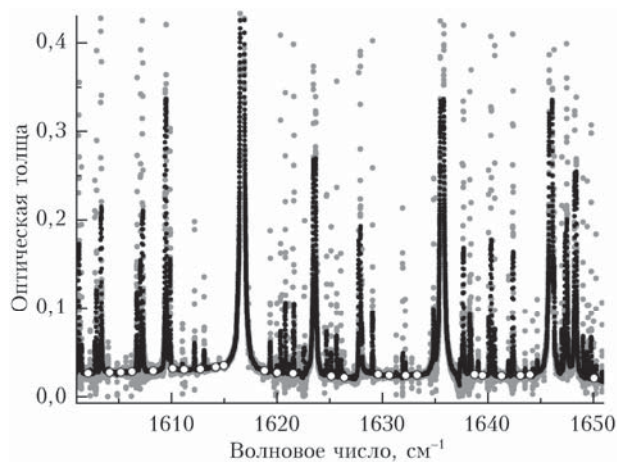


Рис. 6. Результат фильтрации и усреднения восстановленного континуального поглощения водяного пара в тестовом примере: серым показана континуальная оптическая толщина после предварительного восстановления; черным — сглаженный континуум; о — отфильтрованный континуум после усреднения со спектральным разрешением $1,5 \text{ см}^{-1}$ (условия как на рис. 5)

Этап 7. Расчет сечения континуального поглощения

Сечение континуального поглощения после фильтрации и усреднения рассчитывается по формуле

$$C_S(\nu, T) = \frac{\tau_{\text{cont}}(\nu)}{\rho_S P_S L} \equiv \tau_c(\nu) \frac{kT}{P_S^2 L}, \quad (3)$$

где ρ_s и P_s — концентрация и давление водяного пара соответственно; k — постоянная Больцмана; L — полная оптическая длина пути.

Заключение

Нами создан программный код, сочетающий в себе все необходимые этапы автоматического восстановления континуального поглощения из Фурье-спектров высокого разрешения. Программа позволяет проводить предварительное сглаживание для возможности работы с сильно зашумленными данными, а также оперативно и единообразно обновлять величину восстановленного континуального поглощения при появлении новых экспериментальных данных. В настоящее время программа ориентирована на обработку данных Фурье-измерений, но может быть адаптирована и для других экспериментальных методов.

Постановка задачи и разработка программы осуществлены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-17-10096). Компьютерное и программное обеспечение работы финансировалось в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук № АААА-А17-117021310148-7.

1. Shine K.P., Ptashnik I.V., Rädcl G. The water vapour continuum: Brief history and recent developments // *Surv. Geophys.* 2012. V. 33. P. 535–555.
2. Пташник И.В. Континуальное поглощение водяного пара: краткая предыстория и современное состояние проблемы // *Оптика атмосф. и океана.* 2015. Т. 28, № 5. С. 443–459.
3. Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M., McPheat R., Williams R.G. Laboratory measurements of the water vapour continuum in the 1200–8000 cm^{-1}

region between 293 K and 351 K // *J. Geophys. Res.* 2009. V. 114. P. D21301.

4. Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G. Water vapor self-continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory measurements // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. P. D16305.
5. Mitsel A.A., Ptashnik I.V., Firsov K.M., Fomin B.A. Efficient technique for *line-by-line* calculating the transmittance of the absorbing atmosphere // *Atmos. Ocean. Opt.* 1995. V. 8. P. 847–850.
6. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gama-che R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.-A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Klei-ner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 203. P. 3–69.
7. Shillings A., Ball S., Barber M., Tennyson J., Jones R.L. An upper limit for water dimmer absorption in the 750 nm spectral region and a revised water line list // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11. P. 4273–4287.
8. Пташник И.В., Климешина Т.Е., Петрова Т.М., Солодов А.А., Солодов А.М. Континуальное поглощения водяного пара в полосах 2,7 и 6,25 мкм при пониженных температурах // *Оптика атмосф. и океана.* 2015. Т. 28, № 9. С. 772–776; Ptashnik I.V., Klimeshina T.E., Petrova T.M., Solodov A.A., Solodov A.M. Water vapor continuum absorption in the 2.7 and 6.25 μm bands at decreased temperatures // *Atmos. Ocean. Opt.* 2016. V. 29, N 3. P. 211–215.

T.E. Klimeshina, I.V. Ptashnik. Program code for retrieval of the water vapor continuum absorption from experimental data.

The software was created that allows automatic retrieval of water vapor continuum absorption from experimental data. The program includes baseline correction (if necessary), automatic correction of the experimental spectrum by frequency, automatic “spectroscopic” correction of the measured pressure value, subtraction of the spectral line local contributions, automatic selection of microwindows of transparency with the most reliable results of continuum retrieval and smoothing of the values obtained. Currently the software is intended to be used for processing Fourier measurement data, but it can be adjusted for other experimental methods.