

УДК 551.521.32

Основные источники погрешностей измерения слабого неселективного поглощения ИК-излучения водяным паром на Фурье-спектрометре с длинной оптической трассой

Ю.Н. Пономарев, И.В. Пташник, А.А. Солодов, А.М. Солодов*

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

Поступила в редакцию 1.03.2017 г.

Анализируются основные источники погрешностей измерения континуального поглощения водяным паром излучения ближнего ИК-диапазона на спектрометрическом комплексе ИОА СО РАН. Проведены оценки совокупности инструментальных и методических погрешностей, включая погрешность определения базовой линии, и возможного влияния наноразмерных комплексов молекул водяного пара.

Ключевые слова: континуальное поглощение, водяной пар, погрешность измерения; continuum absorption, water vapour, measurement error.

Введение

В интервале между полосами поглощения атмосферного водяного пара, в так называемых «окнах прозрачности», основной вклад в ослабление оптического излучения дает слабоселективное (континуальное) поглощение [1, 2]. Проблема учета этого слабого континуального поглощения ИК-излучения актуальна для анализа радиационного баланса Земли, в задачах дистанционного оптического мониторинга газово-аэрозольного состава атмосферы, определения оптических характеристик поверхности Земли и облаков. Континуальное поглощение в окнах прозрачности очень мало и слабо зависит от длины волны излучения. Поэтому измерение его величины и учет изменений, связанных с вариациями температуры, давления и влажности атмосферы, представляют сложную техническую задачу [3, 4].

Для получения количественных данных о континуальном поглощении и его зависимости от вышеуказанных атмосферных параметров в ИОА СО РАН и ряде зарубежных лабораторий используются как лазерные методы [5], так и метод Фурье-спектроскопии с многоходовыми кюветами, обеспечивающими длину оптической трассы до 1000 м [6]. Даже для таких трасс при измерениях слабого неселективного поглощения отношение сигнал-шум невелико, а на результаты измерений влияет целый ряд инструментальных факторов.

В статье рассматриваются основные источники погрешностей измерения континуального поглощения излучения ближнего ИК-диапазона водяным паром на спектрометрическом комплексе ИОА СО РАН [6, 7].

Аппаратура и методика измерений

Для измерений континуального поглощения используется Фурье-спектрометр высокого разрешения Bruker IFS 125HR с 30-метровой (по базе) многоходовой кюветой системы White [7]. Для более надежной регистрации слабого континуального поглощения водяного пара в окнах прозрачности длина оптического пути в кювете увеличена до 1065,5 м благодаря установке новых зеркал с серебряным покрытием и теми же фокусными расстояниями. Поэтому оптическая система согласования Фурье-спектрометра с кюветой осталась без изменений. Коэффициент отражения зеркал в ближнем ИК-диапазоне превышает 0,98 (для сравнения: коэффициент отражения ранее используемых зеркал с алюминиевым напылением равнялся 0,87).

Перед началом измерений кювета откачивалась до давления ~0,02 мбар; спектр пропускания откачанной кюветы определяет базовую линию. Интенсивность излучения после прохождения кюветы регистрировалась приемником излучения на основе InSb, охлаждаемым жидким азотом. Давление в кювете определялось с помощью датчика MKS Baratron, погрешность измерения которого составляет 0,25%. При измерениях с водяным паром важно исключить систематическую погрешность, которая может быть обусловлена, например, адсорбцией и десорбцией

* Юрий Николаевич Пономарев (uiron@iao.ru); Игорь Васильевич Пташник (riv@iao.ru); Александр Александрович Солодов (asolodov@iao.ru); Александр Михайлович Солодов (solodov@iao.ru).

водяного пара на стенках кюветы во время эксперимента, а также неравномерным распределением пара по объему 30-метровой кюветы. Поэтому полученное с помощью датчика давление корректировалось затем сравнением величин интенсивностей наиболее хорошо изученных спектральных линий из базы данных HITRAN-2012 [8] с измеренными интенсивностями, что позволило гарантировать точность определения давления (концентрации водяного пара) не хуже ~3%.

Оптическая толщина τ кюветы с газом определялась стандартным образом:

$$\tau(\nu) = -\ln\{I(\nu)/I_0(\nu)\}, \quad (1)$$

где I – измеренная интенсивность излучения, прошедшего кювету с водяным паром, I_0 – то же самое для пустой кюветы; ν – волновое число, см^{-1} . Оптическая толщина континуального поглощения τ_c определялась в микроокнах прозрачности (т.е. между линиями поглощения) с использованием подхода, применяемого, например, в [4]:

$$\tau_c(\nu) = \tau(\nu) - \sum \tau_i(\nu - \nu_i). \quad (2)$$

Здесь $\sum \tau_i(\nu - \nu_i)$ – локальный вклад фойгтовских линий поглощения H_2O с центрами на ν_i , рассчитываемый в пределах 25 см^{-1} от их центров и не включающий «подкладку» (постоянную величину поглощения, которую лоренцевский контур имеет на расстоянии 25 см^{-1} от центра линии). Сечение континуального поглощения определялось затем по формуле

$$\sigma_c(\nu, T) = \frac{\tau_c(\nu)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot L} = \tau_c(\nu) \frac{kT}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot L}, \quad (3)$$

где $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрация и давление H_2O соответственно; T – температура газа в кювете; L – длина оптического пути; k – коэффициент поглощения.

Оценка погрешности определения $\sigma_c(\nu, T)$

Относительную погрешность определения σ_c из (3) можно представить в виде

$$\left| \frac{\Delta \sigma_c}{\sigma_c} \right| = \left| \frac{\Delta \tau_c}{\tau_c} \right| + \left| \frac{\Delta T}{T} \right| + 2 \left| \frac{\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right| + \left| \frac{\Delta L}{L} \right|, \quad (4)$$

$$\left| \frac{\Delta \tau_c}{\tau_c} \right| = \left| \frac{\Delta \tau + \sum \Delta \tau_i}{\tau - \sum \tau_i} \right|. \quad (5)$$

В (4) и (5) входят измеряемые величины: τ , T , $P_{\text{H}_2\text{O}}(\rho_{\text{H}_2\text{O}})$, L , и расчетная величина $\sum \tau_i$ (HITRAN). Поскольку вкладом линий поглощения $\sum \tau_i$ водяного пара в большинстве микроокон (т.е. между линиями) в окнах прозрачности ближнего ИК-диапазона можно пренебречь в сравнении с континуальным поглощением, выражение (5) упрощается до вида

$$\left| \frac{\Delta \tau_c}{\tau_c} \right| = \left| \frac{\Delta \tau}{\tau} \right|. \quad (5a)$$

Здесь $|\Delta \tau/\tau|$ – относительная погрешность измерения оптической толщи. Для IFS 125HR $|\Delta \tau/\tau| \cong 0,1\%$ при оптимальной оптической толщине $D = kL = 0,434$ и $|\Delta \tau/\tau| \geq 2\%$ при $D \leq 0,05$ [9]; $|\Delta T/T|$ – относительная погрешность измерения температуры внутри поглощающей кюветы, $\Delta T/T < 0,1\%$ для короткой кюветы ($L = 41,6 \text{ м}$; используется датчик температуры ЛТ-300, паспортная погрешность $0,005 \text{ К}$) и $\Delta T/T \leq 0,5\%$ для 30-метровой кюветы ($L = 1 \text{ км}$; три датчика температуры ЛТ-300); $\frac{\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \cong \frac{\Delta \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}$ – относительная погрешность измерения давления (плотности) паров водяного пара внутри поглощающей кюветы; для 30-метровой кюветы при верификации показаний датчиков давления путем сравнения с интенсивностями хорошо изученных линий H_2O по базе HITRAN $\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2\text{O}} \cong 3\%$ [4].

Таким образом, без учета погрешности определения базовой линии относительная погрешность измерения σ_c для рассмотренных условий составляет $\Delta \sigma_c/\sigma_c \leq 7 \div 8\%$.

Погрешность определения базовой линии

В окнах прозрачности ИК-диапазона существенный вклад в полный бюджет погрешностей измерения слабоселективного поглощения дает погрешность определения базовой линии (т.е. уровня нулевого «поглощения/ослабления») [1, 10]. И хотя вклад «нулевого» ослабления (т.е. любого ослабления излучения, не связанного с поглощением в водяном паре) должен учитываться в (1) делением на интенсивность излучения, прошедшего через пустую кювету, на практике это не всегда «работает». В силу ряда причин базовая линия во время измерения в кювете с исследуемым газом может отличаться от таковой, полученной из измерений с пустой кюветой. Это может быть обусловлено изменением интенсивности источника излучения, изменением хода луча в многоходовой кювете и некоторыми другими причинами.

Для решения данной проблемы необходимо иметь «опорную» точку в спектре, где бы можно было привязать поглощение к известной величине. Этой опорной точкой может быть участок спектра, где поглощение близко к нулю. В этом случае сигнал, получаемый при прохождении излучением кюветы с исследуемым газом, «масштабируется» (т.е. умножается на постоянную величину, обычно близкую к 1) для его «совмещения» с сигналом от пустой кюветы в данном участке спектра. Например, в работах [10, 11] для такой «привязки» использовалась область окна прозрачности 9600 см^{-1} , где ожидаемое поглощение водяным паром должно было быть

меньше пороговой чувствительности экспериментальной установки. Погрешность измерения базовой линии определялась по разности сигнала в окнах прозрачности при измерениях в пустой кювете (или кювете с инертным газом) до и после измерений с образцом (в данном случае с водяным паром). Погрешность определения базовой линии в единицах оптической толщи была оценена в [10–12] $\sim 0,003\text{--}0,004$, или около 50% от величины восстановленного континуума.

В ряде работ последних лет появились данные о превышении величины измеренного континуума по сравнению с предсказаниями модели MT_CKD во всех окнах прозрачности ближнего ИК-диапазона [10–15]. При этом и в окне 9600 см^{-1} поглощение может оказаться сравнимым с порогом чувствительности для спектрометров с длиной оптического пути около 1000 м.

В эксперименте [4], выполненном на спектроскопическом комплексе ИОА СО РАН, в качестве опорного использовалось окно 2500 см^{-1} . При этом полагалось, что, в отличие от других окон исследуемого диапазона, в этом окне континуальное поглощение известно со значительной степенью достоверности. За нижнюю границу было взято предсказание модели MT_CKD-2.5 [16], основанное на спутниковых измерениях и составляющее для self-continum $2,4 \cdot 10^{-23}\text{ см}^2 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ при 287 К, тогда как верхние оценки, полученные в лабораторных измерениях [10, 11] при близких температурах, составили соответственно $3,6 \cdot 10^{-23}$ (293 К) и $3,4 \cdot 10^{-23}\text{ см}^2 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (289 К). Разница между верхней и нижней оценками (соответственно, точность привязки базовой линии в окне 2500 см^{-1}) в данном случае также составляет 40–50% от величины континуума. Поскольку в соседних окнах прозрачности в [4] было получено поглощение, близкое к величине в окне 2500 см^{-1} , эта же погрешность распространяется и на другие окна, измеренные

в указанной работе. Чтобы уменьшить погрешность определения базовой линии при измерении континуального поглощения методом Фурье-спектрометрии с многоходовыми кюветами, можно использовать подход, предложенный ранее в работе [17], где эффективная оптическая толщина водяного пара в кювете определялась из соотношения

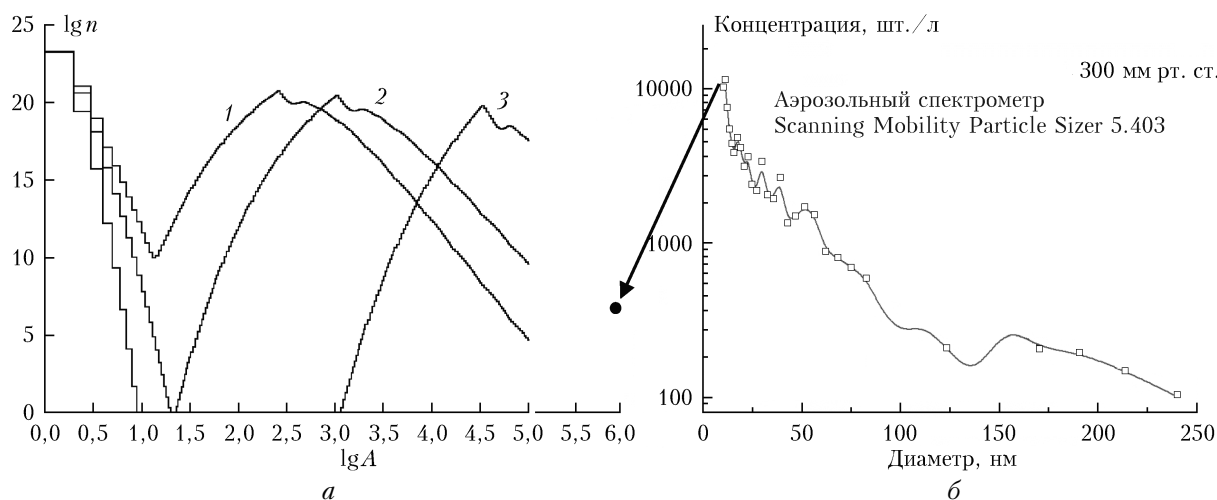
$$\tau(\nu) = -\ln \left\{ \frac{I_{\max}(\nu) I_{\min}^*(\nu)}{I_{\min}(\nu) I_{\max}^*(\nu)} \right\} \quad (6)$$

сигналов, полученных при минимальном $I_{\min}(\nu)$ и максимальном $I_{\max}(\nu)$ числе проходов луча в многоходовой кювете с водяным паром и в пустой кювете (обозначено звездочкой). Если перестройка числа ходов луча в кювете выполняется достаточно быстро, без разгерметизации кюветы, то соотношение (6) позволяет определять величину поглощения, обусловленную только газом в кювете. При этом минимизируется погрешность определения базовой линии, обусловленная вариациями интенсивности источника излучения и чувствительности приемника, а также спектральной зависимостью коэффициента отражения зеркал, если таковая имеет место.

Поглощение нанокластерами молекул H_2O

Обсудим кратко вопрос о возможном вкладе в континуальное поглощение частиц достаточно большего размера (молекулярно-кластерных комплексов).

В [18] методами численного моделирования было показано, что в равновесной бинарной смеси водяного пара с азотом при температуре 293 К и концентрации молекул воды $\geq 50\%$ от концентрации в насыщенном паре за счет гомогенной нуклеации может формироваться бимодальное распределение кластеров воды по размерам (рисунк, а).



Модельная функция распределения концентрации частиц n (мол./м³) по размерам (A — число молекул воды в частице) при 293 К и разном содержании паров воды в процентах от удельного объема насыщенного пара (УОНП): 50 (1), 100 (2), 500% от УОНП (3) [18] (а); измеренное в [19] распределение по размерам частиц воды, образующихся при адиабатическом снижении давления в смеси насыщенного водяного пара с воздухом от 760 до 340 мм рт.ст. (б)

Первый максимум соответствует мономерам воды, второй — кластерам с количеством молекул воды от нескольких сотен до нескольких тысяч, что сравнимо с равновесным содержанием димеров воды.

В работе [19] для смеси паров H₂O с воздухом при влажности, близкой к 100%, в камере объемом ~1 м³ были измерены концентрации частиц с помощью счетчика Scanning Mobility Particle Sizer 5.403 фирмы Grimm Aerosol Technik (Germany). Результаты эксперимента приведены на рисунке, б. Значение концентрации частиц удовлетворительно согласуется с результатами расчетов [18] при экстраполяции графика 2 к значению lgA ≈ 6. Присутствие в кюветах большого объема (эксперименты в [10–15]) помимо молекул H₂O молекулярно-кластерных комплексов H₂O (или нанокпель) может также вносить определенный вклад в величину измеряемого сечения поглощения. Для количественной оценки этого вклада требуется проведение дополнительных экспериментов.

Заключение

Проведенный анализ относительной погрешности восстановления сечения континуального поглощения в окнах прозрачности в рассмотренных Фурье-спектрометрических экспериментах показал, что:

— инструментальная погрешность, связанная с измерениями поглощения ИК-излучения в многоходовой газовой кювете и контролем ее длины, а также температуры и давления газовой среды, не превышает 7–8%;

— согласно имеющимся на сегодня данным методическая погрешность, связанная с определением базовой линии для окна 2500 см⁻¹, составляет 40–50%;

— погрешность, связанная с присутствием в исследуемом объеме молекулярно-кластерных комплексов H₂O, или нанокпель, требует дополнительного исследования.

Авторы выражают благодарность Т.М. Петровой за участие в обсуждениях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 16-17-10096).

1. Clough S.A., Iacono M.J., Moncet J.-L. Line-by-line calculations of atmospheric fluxes and cooling rates: Application to water vapour // *J. Geophys. Res. D*. 1992. V. 97. P. 15761–15785.
2. 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. DOI: 10.1007/s10712-011-9170-y.
3. Пташник И.В. Континуальное поглощение водяного пара: краткая предыстория и современное состояние проблемы // *Оптика атмосфер. и океана*. 2015. Т. 28, № 5. С. 443–459.
4. Пташник И.В., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М. Континуальное поглощение водяного пара в окнах прозрачности ближнего ИК-диапазона // *Оптика атмосфер. и океана*. 2014. Т. 27, № 11. С. 970–975; Ptashnik I.V., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M. Water vapor continuum absorption in near-IR atmospheric windows // *Atmos. Ocean. Opt.* 2015. V. 28, N. 2. P. 115–120.

5. Mondelain D., Aradj A., Kassi S., Campargue A. The water vapour self-continuum by CRDS at room temperature in the 1.6 μm transparency window // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2013. V. 130. P. 381–391.
6. Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М., Болдырев Н.Ю. Спектрометрический комплекс для исследования спектров селективного и неселективного поглощения газов в широком спектральном диапазоне // *Оптика атмосфер. и океана*. 2015. Т. 28, № 5. С. 430–435; Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Boldyrev N.Yu. Spectrometric complex for investigation of spectra of selective and nonselective gas absorption in a wide spectral range // *Atmos. Ocean. Opt.* 2015. V. 28, N 5. P. 400–405.
7. Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Petrova T.M., Naumenko O.V. FTIR spectrometer with 30 m optical cell and its applications to the sensitive measurements of selective and nonselective absorption spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2016. V. 177. P. 253–260.
8. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov I.E., Barbe A., Benner C.D., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Couderc T.H., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.I.G., Wagner G. The HITRAN-2012 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2013. V. 130. P. 4–50.
9. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976. 392 с.
10. 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. D*. 2011. V. 116. P. 16305.
11. Ptashnik I.V., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Shine K.P., Solodov A.A., Solodov A.M. Near-infrared water vapour self-continuum at close to room temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2013. V. 120. P. 23–35.
12. Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G. Water vapour foreign continuum absorption in near-infrared windows from laboratory measurements // *Philos. Trans. R. Soc., A*. 2012. V. 370, N 1968. P. 2557–2577. DOI: 10.1098/rsta.2011.0218.
13. Baranov Yu.I., Lafferty W.J. The water-vapour continuum and selective absorption in the 3 to 5 μm spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2011. V. 112. P. 1304–1313.
14. Baranov Yu.I. The continuum absorption in H₂O + N₂ mixtures in the 2000–3250 cm⁻¹ spectral region at temperatures from 326 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2011. V. 112. P. 2281–2286.
15. Baranov Yu.I., Lafferty W.J. The water vapour self- and water-nitrogen continuum absorption in the 1000 and 2500 cm⁻¹ atmospheric windows // *Philos. Trans. R. Soc., A*. 2012. V. 370, N 1968. P. 2578–2589. DOI: 10.1098/rsta.2011.0234.
16. Mlawer E.J., Payne V.H., Moncet J.-L., Delamere J.S., Alvarado M.J., Tobin D.D. Development and recent evaluation of the MT_CKD model of continuum absorption // *Philos. Trans. R. Soc., A*. 2012. V. 370, N 1968. P. 2520–2556. DOI: 10.1098/rsta.2011.0295.
17. Burch D., Alt R. Continuum absorption by H₂O in the 700–1200 and 2400–2800 cm⁻¹ windows // Report AFGL-

- TR-84-0128. Air Force Geophysics Laboratory: Hanscom AFB, MA, 1984. 31 p.
18. Горбунов А.А., Иголкин С.И. Кластерно-аэрозольный состав атмосферы и особенности определения влажности воздуха // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 3. С. 88–93.
19. Климкин А.В., Куряк А.Н., Пономарев Ю.Н., Козлов А.С., Малышкин С.Б., Петров А.К., Куперитох А.Л., Карпов Д.И., Медведев Д.А. Образование аэрозоля и капель в бинарных смесях насыщенного водяного пара с воздухом и молекулярными газами // Оптика атмосф. и океана. 2015. Т. 28, № 12. С. 1065–1072; Klimkin A.V., Kuryak A.N., Ponomarev Yu.N., Kozlov A.S., Malyshekin S.B., Petrov A.K., Kupershtokh A.L., Karpov D.I., Medvedev D.A. Generation of aerosol and droplets in binary mixtures of saturated water vapor with air and molecular gases // Atmos. Ocean. Opt. 2016. V. 29, N 12. P. 127–134.

Yu.N. Ponomarev, I.V. Ptashnik, A.A. Solodov, A.M. Solodov. **Main sources of uncertainty in measuring weak near-infrared water vapor continuum absorption using Fourier spectrometer and long optical path.**

We examine the main sources of uncertainties in measuring the near-infrared water vapor continuum absorption using the Fourier spectrometric complex of Institute of Atmospheric Optics SB RAS. The instrumental and methodical errors are considered, including the error in determining baseline, as well as the possible impact of nanoscale complexes of water molecules.