

**ФАНО России**  
**Федеральное государственное бюджетное научное учреждение**  
**«Федеральный исследовательский центр**  
**Институт прикладной физики Российской академии наук»**  
**(ИПФ РАН)**

на правах рукописи

**Третьяков Михаил Юрьевич**

**ВЫСОКОТОЧНАЯ РЕЗОНАТОРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**  
**АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ В МИЛЛИМЕТРОВOM И СУБМИЛЛИМЕТРОВOM**  
**ДИАПАЗОНАХ ДЛИН ВОЛН**

01.04.03 - радиофизика

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Нижний Новгород

2017

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	7
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ	
АТМОСФЕРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ .....	24
1.1. Коэффициент поглощения.....	24
1.2. Резонансные линии.....	25
1.2.1. Диаграмма спектра .....	25
Вращение молекул .....	25
Колебания в молекулах.....	27
1.2.2. Форма молекулярных спектральных линий.....	29
Радиационное уширение.....	31
Доплеровское уширение .....	31
Столкновительное уширение .....	32
Совместное действие механизмов уширения .....	33
Форма линии за рамками приближения Фойгта .....	34
Зависимость столкновительной релаксации от скорости.....	34
Упругие столкновения, изменяющие направление движения .....	34
Столкновительная связь молекулярных линий .....	36
1.2.3. Параметры резонансных линий в газовых смесях .....	36
1.2.4. Температурные зависимости столкновительных параметров .....	37
1.2.5. Особенности формы широких атмосферных линий.....	38
1.2.6. Особенности широкодиапазонного моделирования спектров.....	39
1.3. Нерезонансное поглощение.....	44
1.3.1. Эмпирическое описание континуума.....	45
1.3.2. Бимолекулярное поглощение как результат	
столкновительного взаимодействия .....	45
Что происходит при соударениях молекул.....	46

Вириальное уравнение состояния газа и димеризация молекул .....	47
Столкновительное взаимодействие молекул в газовых смесях.....	49
Нужно ли учитывать тройные молекулы.....	50
1.3.3. Принципы моделирования спектра бимолекулярного поглощения.....	51
Поглощение, связанное со свободными парами молекул.....	51
Поглощение стабильными димерами.....	52
Димер воды и его спектр.....	52
Гетеродимеры .....	58
Поглощение, связанное с метастабильными димерами .....	59
Глава 2. РЕЗОНАТОРНЫЙ СПЕКТРОМЕТР .....	62
2.1. Принцип действия .....	62
2.2. Основные элементы резонаторного спектрометра .....	64
2.2.1. Измерительный резонатор .....	64
Потери на отражение .....	65
Потери на связь.....	66
Дифракционные потери.....	68
2.2.2. Источник возбуждающего резонатор излучения.....	69
Фазовая автоподстройка частоты .....	70
Супергетеродинное детектирование биений .....	70
Сканирование частоты .....	71
Сканирование без фазовых скачков.....	72
2.2.3. Волноводный тракт.....	74
2.2.4. Смесители-умножители для систем ФАПЧ .....	76
2.2.5. Система регистрации отклика резонатора и определения его параметров.....	79
Детектирование отклика резонатора .....	79
Анализ формы сигнала отклика резонатора .....	80
2.3. Как регистрировать спектр газа .....	83
2.4. Пример реализации резонаторного спектрометра .....	90
2.4.1. Особенности построения.....	90
2.4.2. ФАПЧ лампы обратной волны .....	91
2.4.3. Волноводный тракт.....	93

2.4.4. Возможности спектрометра в сравнении с аналогами.....	95
FASSST-спектрометр .....	96
Спектрометр Ганса Либе .....	102
Лилльский спектрометр.....	104
2.4.5. Перспективы развития.....	106
Сокращение потерь времени при переключениях частоты излучения.....	107
Повышение скорости сканирования.....	108
Повышение чистоты спектра излучения.....	111
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АТМОСФЕРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ .....	114
3.1. Атмосферные линии.....	115
3.1.1. Спектр водяного пара.....	115
Экспериментальные исследования .....	117
183-ГГц линия.....	117
325-ГГц линия.....	123
380-ГГц и 448-ГГц линии .....	125
Сравнение с другими методами.....	129
3.1.2. Спектр кислорода.....	139
Экспериментальные исследования .....	143
60-ГГц полоса .....	143
118-ГГц линия.....	156
Первый вращательный триплет .....	166
3.2. Атмосферный континуум .....	170
3.2.1. Количественные характеристики континуума.....	173
Континуум, связанный с влажностью .....	173
«Сухой» континуум.....	182
3.2.2. Природа континуума .....	188
Спектральные проявления стабильных димеров воды.....	188
Вклад дальних крыльев резонансных линий .....	200
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	213

ПРИЛОЖЕНИЯ.....	216
<i>Приложение 1</i> .....	216
1.1. Усреднение темпа столкновительной релаксации по относительным и абсолютным скоростям молекул-поглотителей .....	216
1.3. Связь коэффициентов вириального уравнения состояния газа с константами равновесия $K_2$ , $K_3$ и $b_0$ .....	217
1.4. Эмпирическая параметризация второго и третьего вириальных коэффициентов уравнения состояния водяного пара на основе известных термодинамических данных .....	219
1.5. Оценка исключенного объема водяного пара.....	221
<i>Приложение 2</i> .....	225
2.1. Проходной гармонический смеситель миллиметрового диапазона.....	225
2.3. Отклик резонатора при быстром цифровом сканировании частоты.....	229
ЛИТЕРАТУРА.....	235
Хронологический список основных публикаций автора по теме диссертации.....	265

## ***БЛАГОДАРНОСТИ***

Автор выражает искреннюю благодарность коллективу ИПФ РАН и мировому спектроскопическому сообществу за создание комфортной дружеской среды существования, без которой немыслима никакая творческая научная работа.

Низкий поклон моему основному учителю, наставнику и соратнику А.Ф. Крупнову, и другим моим явным и неявным воспитателям, учителям и соавторам: С.П. Белову, А.А. Вигасину, J.T. Hougen, P.W. Rosenkranz, C. Leforestier, В.Е. Семенову.

Огромное спасибо всем, принявшим участие в разработке, создании и последующей практически непрерывно ведущейся модернизации нашего резонаторного спектрометра, являющегося основой данной работы, прежде всего В.В. Паршину, кого я считаю одним из "отцов" этого уникального инструмента и основной движущей силой в реализации его возможностей, а также М.И. Кириллову, В.Н. Шанину, А.П. Шкаеву, А.Ф. Андриянову, Е.Ф. Федоренко, В.Ф. Вдовину, И.И. Леонову, Л.М. Кукину, А.Е. Заргарову, А.И. Черновой; моим ученикам и воспитанникам, принимавшим непосредственное творческое участие в разработке методик измерений, получении, обработки и интерпретации экспериментальных данных: М.А. Кошелеву, Е.А. Серову, Д.С. Макарову, И.А. Коваль, Р.И. Овсянникову, С.Е. Мясниковой, В.В. Доровских, И.Н. Вилкову, Т.А. Одинцовой, Г.В. Федосееву, Г.М. Бубнову. Выражаю глубокую признательность за плодотворные беседы по тематике работы С.В. Иванову, И.В. Пташнику, Н.Ф. Зобову, Г.Ю. Голубятникову, Л.И. Федосееву, Ю.А. Дрягину и за поддержку работ А.Г. Литваку, А.М. Сергееву, М.Ю. Глявину, Е.А. Хазанову.

Особая благодарность моей семье за бесконечное терпение, понимание особенностей и обеспечение "надежного тыла" в течение многих лет совместной жизни с тружеником науки.

Работа выполнена при преимущественной финансовой поддержке от Российского фонда фундаментальных исследований. Частичную поддержку также оказывали: Министерство образования и науки РФ, Правительство Нижегородской области и Академия наук через программы Президиума и Физического отделения.

## ***ВВЕДЕНИЕ***

---

### **Актуальность темы**

#### ***Почему атмосфера***

Познание окружающего мира неразрывно следует за развитием цивилизации. На начальном этапе основным движущим фактором было любопытство, иногда подогреваемое стремлением к материальным благам. Позднее пришло осознание, что привычный мир вовсе не является бесконечным, вечным и незыблемым, а скорее наоборот, представляет собой ничтожно малое, хрупкое образование, способное существовать в условиях неустойчивого равновесия в течение краткого мига на одном из бесконечных этапов эволюции Вселенной. Продолжительность этого мига может оборваться в любой момент многими, совсем уже незаметными во всемирных масштабах, природными или рукотворными событиями. Достаточно нарушить сложившееся равновесие. Такое осознание дало новый стимул к познанию мира — необходимость беречь его. А для этого надо знать источники угрозы, уметь их вовремя обнаруживать и предотвращать или хотя бы предсказывать сценарий развития событий. Проявление этого понимания на государственном уровне прослеживается в том, что рациональное природопользование, в той или иной формулировке, является одним из приоритетных направлений развития науки во всех передовых странах современного мира. А технологии мониторинга и прогнозирования состояния атмосферы и гидросферы относят к разряду наиболее важных или даже критических для государства технологий.

Атмосфера Земли является одним из ключевых факторов, обеспечивающих существование нашего привычного мира. Атмосфера не только дает нам необходимые для жизни кислород и влагу и защищает все живое от жесткого космического излучения, она работает как парниковая пленка, поднимая среднюю температуру Земли более чем на 30 °С. Атмосфера уравнивает два основных механизма, определяющих среднюю температуру Земли, — это нагрев солнечным излучением, с одной стороны, и потеря энергии на испускание собственного излучения и соответствующее остывание — с другой. Этот процесс называют *радиационным балансом* планеты. Суть его состоит в том, что Земля должна излучать в космическое пространство ровно

столько же энергии, сколько она получает от Солнца. Только при этом условии климат на планете будет стабильным. Таким образом, климат непосредственно зависит от факторов, влияющих на радиационный баланс. Самыми главными из них являются излучение Солнца и состав атмосферы. В меньшей степени влияют океаны, поверхность, ее растительный, ледниковый и снеговой покров и многое другое. Причем влияют не только сами эти факторы, но и процессы взаимодействия между ними (рис. В.1).



**Рис. В.1.** Примерный среднегодовой радиационный баланс Земли в 2000—2009 гг. [Trenberth, 2009]. Для исходящего излучения поверхности показана только 18-процентная разность между двумя колоссальными потоками — полное излучение поверхности, приводящее в том числе к нагреву атмосферы, и обратное излучение атмосферы, греющее поверхность.

Внимание автора настоящей работы обращено к атмосфере, и в частности к тому, как ее основные газообразные составляющие поглощают электромагнитное излучение, влияя на радиационный баланс. Отметим, что интерес к вопросам распространения излучения в атмосфере имеет также большое прикладное значение. Он неразрывно связан с развитием систем радиосвязи, радиолокации, дистанционного зондирования и с предсказанием погоды.

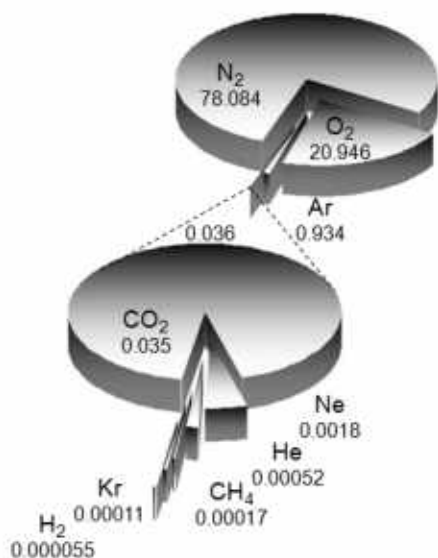
Для создания модели распространения излучения в атмосфере нужно знать, как взаимодействует излучение интересующего диапазона длин электромагнитных волн с атмосферой, т. е. с входящими в ее состав газами. Это взаимодействие, а точнее спектр, являющийся характе-



ристикой «силы» взаимодействия малоинтенсивного излучения с газом в зависимости от частоты, и является основным предметом изучения молекулярной газовой спектроскопии.

### *Что может спектроскопия*

Спектроскопия представляет собой совокупность теоретических и экспериментальных методов, позволяющих охарактеризовать спектры индивидуальных молекул и их ансамблей, т. е. газов и их смесей, в которых проявляется специфика теплового движения молекул и эффекты межмолекулярных взаимодействий. Наша атмосфера состоит преимущественно из двух газов — азота и кислорода, но в ней присутствуют молекулы всех веществ, которые могут существовать в газообразной фазе в земных условиях (рис. В.2). Несмотря на незначительную концентрацию, многие из них, участвуя в физических и химических атмосферных процессах, оказывают существенное влияние на глобальный радиационный баланс.

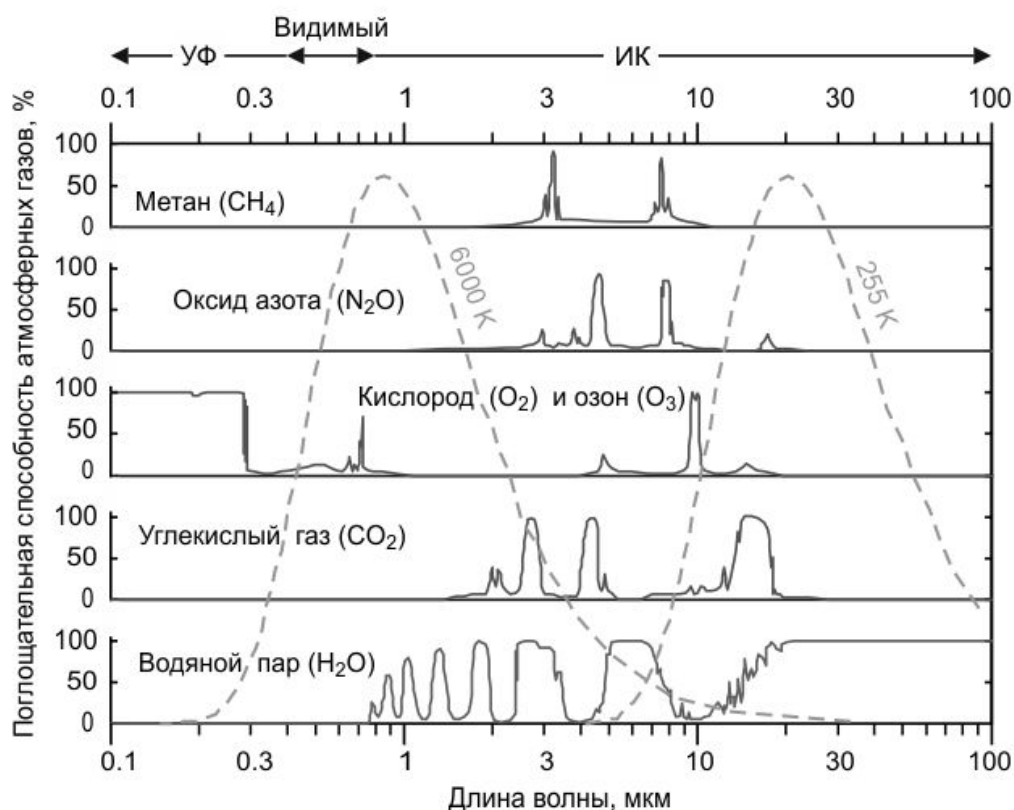


**Рис. В.2.** Примерный состав сухого атмосферного воздуха. Под обозначением газа указано его процентное содержание.

Наиболее характерным в этом отношении примером является молекула воды H<sub>2</sub>O. Составляя менее 1 % массы атмосферы, водяной пар является самым главным среди других атмосферных газов поглотителем излучения. Сильное непосредственное влияние на радиационный баланс также оказывают CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O и многие другие (рис. В.3), хотя доля даже самых распространенных из этих молекул в атмосфере составляет несколько сотых долей процента.

Чтобы контролировать все это атмосферное многообразие и правильно учитывать, как оно поглощает излучение, распространяющееся в атмосфере, создают базы спектроскопических данных, содержащие детальную информацию, необходимую для моделирования спектров молекул. Наиболее известными являются находящиеся в свободном доступе международные базы HITRAN (High-resolution TRANsmission molecular absorption database) [Rothman, 2013] и GEISA

(Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques = Management and Study of Atmospheric Spectroscopic Information) [Jacquinet-Husson, 2009].



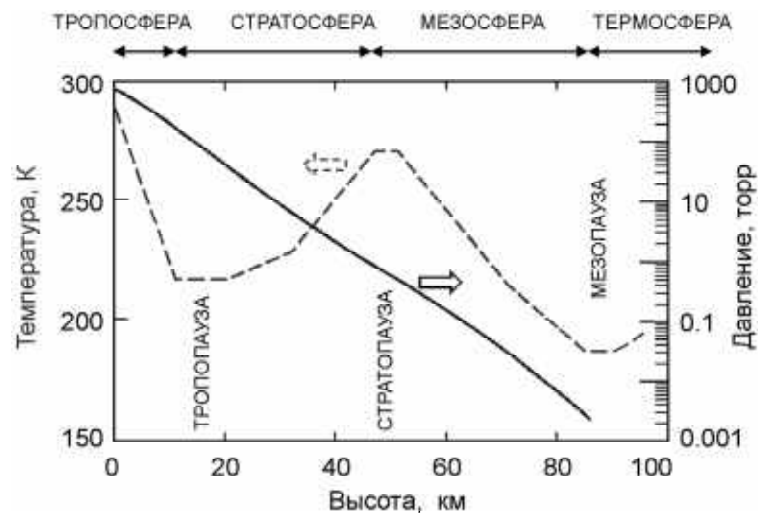
**Рис. В.3.** Вклад основных парниковых газов в поглощение излучения, прошедшего через атмосферу до поверхности Земли [Reixoto, 1992]. Пунктирные линии — спектральная плотность мощности излучения Солнца (6000 К) и Земли (255 К). Стрелками вверху обозначены примерные границы ультрафиолетового (УФ), видимого и инфракрасного (ИК) диапазонов.

К настоящему времени уже накоплено огромное количество спектроскопической информации, и она постоянно уточняется и дополняется. Например, база HITRAN-2008 [Rothman, 2009] содержала немногим более 1 млн. спектральных линий атмосферных газов, в версии HITRAN-2012 [Rothman, 2013] можно найти данные о более 7,5 млн. линий, принадлежащих 47 различным молекулам в 120 различных изотопических комбинациях, а в готовящейся к выпуску версии HITRAN-2016 только для молекулы метана ( $\text{CH}_4$ ) насчитывается около 10 млрд. линий. Это позволяет реализовывать многие в недавнем прошлом казавшиеся фантастическими проекты по глобальному мониторингу атмосферы и подстилающей поверхности планеты с искусственных спутников. Развивая достигнутые успехи и используя самое совершенное в техническом отношении оборудование, человечество ставит еще более грандиозные задачи, решение которых требует и новых, и более точных спектроскопических данных.

Несмотря на большие достижения последних лет в области прямых численных расчетов молекулярных спектров на современных суперкомпьютерах, решающее значение по-прежнему имеют высокоточные экспериментальные исследования поглощения излучения атмосферными газами и их смесями в хорошо контролируемых лабораторных условиях. При этом эксперимент нужен не только для того, чтобы оценить качество известных ранее или новых расчетных данных, но и для того, чтобы разобраться в физических механизмах, влияющих на величину поглощения и лежащих в основах моделей распространения.

### *Почему нужна высокая точность*

Как от моделей, так и от заложенных в них спектроскопических данных, используемых для расчетов, связанных и с радиационным балансом, и с решением задач дистанционного зондирования, требуется высокая точность, так как результатом таких расчетов является интегральное поглощение на длинных трассах с разными условиями распространения излучения. При расчетах приходится учитывать много факторов, влияющих на величину поглощения. По мере удаления от поверхности меняются все основные параметры — температура, давление, концентрации газов, даже без учета турбулентных движений воздуха (рис. В.4). Поэтому самые небольшие ошибки в спектроскопических параметрах или неточности моделей распространения приводят к значительным неопределенностям в интерпретации результатов расчетов.



**Рис. В.4.** Примерные профили давления (сплошная линия, правая шкала) и температуры (пунктирная линия, левая шкала) атмосферы Земли в умеренных широтах (по данным ресурса «Standard Atmosphere calculator and table generator»). Сверху показано деление атмосферы на составляющие ее слои.

### *Почему миллиметры и субмиллиметры*

Несмотря на то что миллиметровые и субмиллиметровые (мм-субмм) волны, даже вместе взятые, составляют лишь малую часть диапазона электромагнитного излучения, взаимодействующего с атмосферой, именно этому диапазону волн посвящена настоящая работа. И тому есть несколько оснований.

В мм-субмм диапазонах атмосфера намного более прозрачна для излучения, чем в ИК и видимом диапазонах, особенно в условиях тумана, дыма, пыли и прочих подобных факторов. Отчасти это связано с много большей длиной волны излучения по сравнению с характерными размерами летучих частичек, что делает рассеяние на них пренебрежимо малым.

В этот диапазон попадают линии вращательных спектров всех легких малоатомных молекул, обладающих магнитным или электрическим дипольным моментом. Такая универсальность делает его весьма привлекательным для количественного молекулярного анализа, являющегося основой дистанционного зондирования атмосферы Земли и других планет. Именно поэтому число инструментов наземного, бортового и спутникового базирования, использующих для мониторинга мм-субмм диапазон, растет с каждым годом.

Рассматриваемый диапазон представляет интерес и активно осваивается традиционными методами радиолокации и радиометрии. Чем выше рабочая частота радиометров (меньше длина волны), тем выше его пространственная разрешающая способность, а также меньше размеры и вес инструмента. Ни одна крупная спутниковая миссия по дистанционному зондированию Земли не обходится без приборов, работающих в мм-субмм диапазоне длин волн.

Следует упомянуть и активно развивающееся в последнее время «теравидение» — получение изображений с помощью излучения терагерцового диапазона частот. А это те же самые субмм волны, которые для освещения или просвечивания объекта должны пройти через атмосферу.

И наконец, еще одним основанием выбора диапазона является то, что большинство физических механизмов, определяющих характерные черты спектров газов и газовых смесей, являются общими для всех диапазонов, а микроволновые методы исследований, давшие начало молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения и являющиеся основой высокоточной мм-субмм спектроскопии, по-прежнему обеспечивают более высокое качество данных при меньших затратах, чем исследования в других областях спектра электромагнитного излучения.

### *Почему резонатор*

Чем большее расстояние проходит излучение, взаимодействуя с веществом, тем более слабое взаимодействие может почувствовать спектрометр, поэтому длина взаимодействия и связанная с ней чувствительность к поглощению излучения являются одними из основных параметров, характеризующих инструмент. Преимуществом резонатора по сравнению с обычной газовой ячейкой является возможность получения очень большой длины взаимодействия. Отражаясь то от одного, то от другого зеркала, излучение многократно проходит расстояние между ними. В хорошо сделанном настольном резонаторе излучение может пройти несколько сотен метров. Такая длина взаимодействия для обычных газовых ячеек теоретически возможна, но в мм-субмм диапазонах практически не реализуема, в основном из-за невозможности создать узкий нерасходящийся луч.

Значительную длину взаимодействия можно организовать в открытой атмосфере в полевых условиях, но непреодолимой трудностью для точных измерений оказываются непрерывно и неконтролируемым образом меняющиеся по естественным для таких условий причинам параметры объекта исследований.

Еще одним преимуществом резонаторного спектрометра является то, что в нем для измерения величины поглощения не нужно знать длину резонатора, потому что в условиях резонанса между зеркалами резонатора укладывается целое число полуволен излучения, и, следовательно, длина взаимодействия излучения с газом может быть выражена в единицах частоты, на которой проводится измерение. В спектрометрах всех других типов длина взаимодействия входит как сомножитель в измеряемое поглощение. Геометрическая длина ячейки может быть точно измерена, но длина взаимодействия может значительно (и всегда в большую сторону) отличаться от нее как из-за неизвестной пространственной диаграммы излучения, так и из-за наличия неизбежных паразитных отражений, отправляющих часть мощности излучения обратно в газовую ячейку. Неопределенность длины приводит к неопределенности в измеряемом поглощении.

И наконец, основным преимуществом резонаторного спектрометра является возможность исследования широких молекулярных линий (например, уширенных давлением линий атмосферных газов) и нерезонансного, т. е. медленно изменяющегося с частотой, поглощения. Эта особенность тоже связана с более регулярной картиной поля в резонаторе по сравнению с газовыми ячейками других типов. С наибольшей очевидностью эта особенность проявляется в традиционных микроволновых видеоспектрометрах, в которых излучение просвечивает исследуемый газ и поступает на приемник, регистрирующий мощность излучения. Молекулярные линии наблюдаются при этом как провалы в зависимости мощности от частоты. Во всех реальных ис-

точниках излучения его мощность зависит от частоты. Эта зависимость усугубляется интерференционной картиной излучения источника с неизбежными паразитными отражениями от приемника, окон газовой ячейки и других элементов спектрометра. Отличить широкую молекулярную линию от сравнимых по ширине интерференционных провалов довольно сложно. Частотный период амплитудно-частотной зависимости мощности излучения в спектрометре получается тем меньше, чем больше длина ячейки. Возникает противоречие: для высокой чувствительности спектрометра должна быть большая длина взаимодействия, а для возможности исследования широких линий длина должна быть маленькая. Чувствительность всегда имеет приоритет. Поэтому традиционные спектрометры мм-субмм диапазона ограничиваются исследованием узких линий, которые проявляются в самых верхних слоях атмосферы при очень низких давлениях. При этом «за кадром» исследований оказываются многие влияющие на вид спектров газов физические механизмы. Одним из них является столкновительная связь молекулярных линий (еще называемая спектральным обменом, интерференцией или смешением линий). Она проявляется в том, что некоторые спектры, состоящие из близко расположенных молекулярных линий, не могут быть представлены в виде суммы отдельных составляющих. Эффект проявляется только при больших давлениях, когда контуры линий сильно перекрываются друг другом. Другой пример — молекулярные спектры, возникающие в результате столкновений молекул между собой. При этом может возникать кратковременная поляризация даже у неполярных молекул, в результате чего они начинают поглощать излучение. Могут образовываться короткоживущие молекулярные пары. И в том и другом случае короткое время, за которое происходит процесс, приводит к очень широким спектральным особенностям. В мм-субмм диапазонах их можно исследовать только с помощью резонаторных спектрометров.

### ***Развитие резонаторной спектроскопии***

История резонаторной спектроскопии начинается практически одновременно с микроволновой спектроскопией высокого разрешения. В первых спектрометрах роль резонатора выполняла коробка (иногда размером с комнату) с полированными медными стенками, а проблема огромного числа мод, возбуждающихся в таком «объемном» резонаторе, решалась с помощью вентилятора, «перемешивающего» излучение внутри коробки, и большого числа термомпар, измерявших температуру газа, разогретого излучением (см., например, [Becker, 1946]). В наиболее известной во всем спектроскопическом мире классической книге Ч. Таунса и А. Шавлова «Радиоспектроскопия» [Townes, 1955], говорится, что применение объемного резонатора дает возможность измерять поглощение в широких линиях и получать большую длину взаимодействия при небольших размерах газовой ячейки. Несколько лет спустя в статье [Beers, 1959], по-

священной теории резонаторного спектрометра, было показано, что при прочих равных условиях его предельная чувствительность может быть до 300 раз выше, чем у видеоспектрометра с обычной 3-метровой ячейкой. Статья Бирза появилась к тому времени, когда сформировалась культура работы с открытыми резонаторами с двумя отражающими поверхностями (резонаторы Фабри-Перо). Это стало толчком к созданию в 60-х годах резонаторных спектрометров, которые тогда рассматривались как альтернатива видеоспектрометрам, позволяющая получить более высокую чувствительность при сохранении присущей микроволновой спектроскопии высокой разрешающей способности. Характерным примером является резонаторный спектрометр, созданный Валкенбургом и Дерром [Valkenburg, 1966], с помощью которого были исследованы спектры высокого разрешения молекул  $D_2O$  [Benedict, 1970] и  $N_2O$  [Pearson, 1970] в диапазоне 70—310 ГГц. Оказалось, что из-за технических особенностей реальная чувствительность резонаторных спектрометров не выше, чем у обычных видеоспектрометров. Основная причина этого, состоящая в сложности применения модуляционных методов, упоминалась Бирзом в его статье, но, видимо, была недооценена последователями.

Не достигнув рекордной чувствительности при исследовании спектров высокого разрешения, резонаторные спектрометры, тем не менее, продемонстрировали их преимущества и при точном измерении величины поглощения [Gilbert, 1970], и при исследовании широких атмосферных линий [Frenkel, 1966-1], и даже нерезонансного поглощения [Frenkel, 1966-2].

Следующий толчок к развитию резонаторная спектроскопия получила со стороны радиолокации и систем дистанционного зондирования, которым потребовались точные модели распространения мм-субмм излучения в атмосфере, а информации, которую могла дать молекулярная спектроскопия высокого разрешения, было недостаточно. Типичными примерами инструментов, созданных для решения этих задач, являются спектрометры Ганса Либбе [Liebe, 1975, 1984, 1992] и лильского университета (Франция) [Bauer, 1986].

Развитие современной резонаторной спектроскопии вызвано растущими требованиями к точности моделей распространения излучения в атмосфере, а также желанием найти эффективный для резонаторного спектрометра метод модуляции и реализовать его потенциальное преимущество в чувствительности. Один из подходов к этому — быстрая, многократно повторяющаяся запись резонансного отклика в частотной области за предельно короткое время, обусловленное постоянной времени резонатора. Для записи применяется специальная высокоточная модуляция частоты возбуждающего излучения. Этот подход развивается в нижегородском спектрометре (ИПФ РАН, Нижний Новгород) [Krupnov, 2000; Tretyakov, 2009].

Другим, аналогичным по своей физической сущности подходом является импульсное возбуждение резонатора и регистрация его отклика во временной области за то же предельно короткое время. Попытка реализации такого подхода была предпринята в спектрометре Универ-

ситета штата Огайо (США) [Meshkov, 2005]. В полной мере реализовать этот подход и продемонстрировать рекордную чувствительность к поглощению излучения в молекулярных линиях ( $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-1}$ ) удалось пока только в резонаторном спектрометре ИК-диапазона длин волн [Kassi, 2012], где коэффициент отражения зеркал может быть на порядок более высоким, чем в мм-субмм диапазонах.

## **Цель и задачи исследования**

Целью диссертационной работы является достижение рекордной точности при получении лабораторной спектроскопической информации об особенностях атмосферного поглощения, включая резонансные молекулярные линии и континуум, в мм-субмм диапазонах длин волн. Для достижения цели, прежде всего, необходимо разработать соответствующую экспериментальную технику и методы исследования. Для правильной интерпретации результатов измерений необходимо достичь глубокого понимания физических процессов, влияющих на поглощение излучения газами в равновесных термодинамических условиях. Целью и актуальностью темы обусловлены следующие задачи, решаемые в диссертационной работе:

- Поиск эффективного способа модуляции и синхронного накопления полезного сигнала, который позволяет реализовать на практике потенциальное преимущество резонаторной спектроскопии в чувствительности по сравнению с другими спектроскопическими методами.
- Минимизация влияния аппаратных эффектов на результаты измерений поглощения, включающих нестабильность электрических параметров установки, нестабильность термодинамических параметров исследуемого газа, а так же нестабильность состава газовой смеси, связанную с процессами адсорбции и десорбции молекул на элементах спектрометра.
- Классификация механизмов поглощения излучения реальными газами в заданных термодинамических условиях, включающая: (а) выделение наиболее существенных поглощающих объектов, (б) анализ эффектов, оказывающих влияние на вид спектра поглощения выделенных объектов.
- Анализ связи коэффициентов вириального уравнения состояния с количеством соответствующих поглощающих объектов в реальных газах.
- Построение физически обоснованных полуэмпирических моделей поглощения излучения реальными газами с учетом эффектов межмолекулярного взаимодействия.
- Получение достоверной экспериментальной информации о спектрах поглощения основных атмосферных газов и их смесей и извлечение из них количественных спектроскопи-



ческих параметров, необходимых для построения моделей распространения излучения в атмосфере.

## **Научная новизна**

В диссертационной работе развито новое научное направление – широкодиапазонная микроволновая резонаторная спектроскопия атмосферных газов. В рамках этого направления:

- Впервые реализован режим быстрого цифрового сканирования частоты источника излучения мм-субмм диапазона длин волн в режиме фазовой автоподстройки частоты без фазовых скачков при переключениях, что позволило (а) регистрировать резонансный отклик за время много меньшее, чем характерные времена процессов (температурный дрейф, тряска, сетевые наводки и т. д.), приводящих к искажению его формы и ухудшающих точность определения его параметров, и (б) эффективно осуществлять цифровое накопление полезного сигнала.
- Достигнута рекордная чувствительность резонаторного спектрометра, примерно на порядок превосходящая чувствительность лучших мировых аналогов.
- Впервые реализована уникальная возможность получения непрерывных записей молекулярных спектров при давлениях газов вплоть до атмосферного методом резонаторной спектроскопии в диапазоне от 40 до 500 ГГц (6 поддиапазонов).
- В результате анализа широкодиапазонных записей спектров основных атмосферных газов и их смесей получены достоверные и наиболее точные к настоящему времени значения спектроскопических констант основных диагностических атмосферных линий и нерезонансного поглощения в мм-субмм диапазоне длин волн.
- Осуществлено первое прямое экспериментальное подтверждение справедливости теоретических расчетов двух наиболее известных форм широких атмосферных линий, в частности, формы Ван Флека — Вайскопфа для изолированных линий и формы Розенкранца для столкновительно-связанных линий.
- В форме профиля поглощения 60-ГГц полосы атмосферного кислорода впервые выявлены спектральные проявления эффекта столкновительной связи, которые невозможно описать в рамках приближения первого порядка по давлению. Определены количественные параметры эффекта, на основе которых созданы модели атмосферного поглощения для спектроскопических приложений: (а) аналитическая модель в рамках приближения

второго порядка по давлению и (б) обобщенная численная модель на основе формализма «внезапной коррекции энергии».

- Впервые экспериментально зарегистрированы вращательно-разрешенные спектры димера воды (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> при типичных для земной атмосферы температурах и подтверждена гипотеза, что именно димерами обусловлена значительная часть квадратичной по влажности составляющей континуального атмосферного поглощения.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

- Быстрое цифровое сканирование частоты источника излучения мм-субмм диапазона длин волн в режиме фазовой автоподстройки частоты без фазовых скачков при переключениях, позволяет (а) регистрировать резонансный отклик за время много меньшее, чем характерные времена процессов (температурный дрейф, тряска, сетевые наводки и т. д.), приводящих к искажению его формы и ухудшающих точность определения его параметров, (б) эффективно осуществлять цифровое накопление полезного сигнала.
- Комплекс мер, включающих, быстрое цифровое фазонепрерывное сканирование частоты излучения, экспериментальное определение аппаратной функции методом заполнения резонатора непоглощающим газом и термостабилизацию всех элементов СВЧ тракта резонаторного спектрометра обеспечивает рекордную среди известных аналогичных инструментов чувствительность к изменению коэффициента поглощения газов не менее  $4 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ .
- Модуль двух открытых резонаторов Фабри-Перо с одинаковым распределением поля, но отличающихся по длине ровно в два раза позволяет практически полностью исключить влияние адсорбции молекул воды элементами резонаторного спектрометра на результаты измерения поглощения во влажных газах.
- Применение широкодиапазонных ламп обратной волны и измерение поглощения на частотах собственных мод резонатора Фабри-Перо с фиксированной длиной позволяет получать непрерывные записи молекулярных спектров при давлениях газов вплоть до атмосферного в диапазоне в мм-субмм диапазоне длин волн (экспериментально реализован диапазон от 40 до 500 ГГц, состоящий из 6 поддиапазонов, соответствующих диапазонам ЛОВ).
- Анализ получаемых с помощью резонаторного спектрометра широкодиапазонных записей спектров основных атмосферных газов и их смесей с применением адекватных моделей поглощения позволяет определять достоверные значения спектроскопических

констант основных диагностических линий и нерезонансного поглощения в мм-субмм диапазоне длин волн с наивысшей в настоящее время точностью.

- Анализ высокочувствительных записей спектра поглощения чистого кислорода и воздуха вблизи диагностической линии 118.75 ГГц, дает возможность экспериментально продемонстрировать изменение ее формы, связанное с эффектом столкновительной связи линий тонкой структуры молекулярного кислорода и определить значение константы, характеризующей эффект в первом порядке разложения по давлению.
- Высокочувствительные записи профиля поглощения 60-ГГц полосы атмосферного кислорода позволяют выявить спектральные проявления эффекта столкновительной связи, как минимум первого и второго порядка по давлению. Их анализ дает возможность определять количественные параметры эффекта и создавать адекватные модели атмосферного поглощения для спектроскопических приложений.
- Гипотеза о определяющем вкладе димеров воды ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> в формирование квадратичной по влажности составляющей атмосферного континуума экспериментально подтверждается анализом широкодиапазонных высокочувствительных спектров водяного пара при типичных для земной атмосферы температурах в диапазоне от 110 до 260 ГГц в которых проявляются вращательно-разрешенные спектры димера в хорошем согласии с результатами расчетов из первых принципов.

## Научная и практическая ценность результатов

В части исследования резонансных линий с точки зрения фундаментальной спектроскопии наиболее ценным представляется экспериментальное подтверждение справедливости теоретических расчетов формы широких атмосферных линий. Полученные данные являются первым прямым экспериментальным подтверждением того, что форма Ван Флека — Вайскопфа более адекватна для описания профиля изолированных линий, чем форма Лоренца или Гросса, и что форма линии Розенкранца подходит для описания профиля столкновительно-связанных линий тонкой структуры молекулы  $\text{O}_2$ . Именно эти две формы линий используются в подавляющем большинстве моделей поглощения излучения атмосферой.

Вторым по значимости, но, по-видимому, первым по востребованности, является высокоточное исследование столкновительной связи линий тонкой структуры атмосферного кислорода, позволившее получить количественные параметры эффекта, используемые в настоящее время во всех моделях распространения мм-субмм излучения.

Ценным для спектроскопических приложений результатом работы является уточнение параметров столкновительного уширения и сдвига диагностических линий, измеренных при низких давлениях. Анализ известных к настоящему времени данных показывает, что статистическая точность измерений, выполнявшихся с помощью спектрометров, работающих при низких давлениях, во многих случаях оказывалась даже больше, чем получалось в данной работе с применением резонаторного спектрометра, однако доверие к этим данным (и особенно в случае очень небольших для атмосферных линий линейных по давлению сдвигов частоты) многократно выше, если они поддержаны совпадением в пределах статистической погрешности с данными резонаторной спектроскопии. Именно это согласие, достигнутое в рамках данной работы, привело к введению в широко используемую в мире модель распространения излучения MPM (Millimeter-wave Propagation Model) сдвига частоты диагностических линий давлением, считавшегося до этого пренебрежимо малым эффектом.

Следующим вкладом работы в исследования резонансных линий является экспериментальная проверка интенсивностей диагностических линий. Никакие другие методы не могут сравниться с резонаторной спектроскопией по точности измерения этого параметра линий, что связано с независимостью измеряемого коэффициента поглощения от длины резонатора. По результатам экспертной оценки создателей специализированной базы спектроскопических данных для атмосферных приложений HITRAN неопределенность интенсивностей мм-субмм линий молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  составляет в настоящее время 5—10 %, а кислорода — 10—20 %. Косвенные оценки, основанные на анализе широкодиапазонных колебательно-вращательных спектров, и высокоточные измерения отдельных линий в ИК-диапазоне, дают основание полагать, что на самом деле точность современных расчетов примерно на порядок выше. Тем не менее только совпадение результатов расчетов интенсивностей линий с данными прямых измерений резонаторным методом дает уверенность, что погрешность моделирования диагностических линий, связанная с использованием расчетных интенсивностей линий, вряд ли превысит 1 %.

Уточнение физической природы связанного с влажностью континуума является одной из главных и давно поставленных проблем в молекулярной спектроскопии. В области исследования континуума ценность результатов работы для практических приложений состоит в определении наиболее точных и надежных в настоящее время значений эмпирических коэффициентов связанного с влажностью атмосферного континуума в мм диапазоне длин волн. Для фундаментальной спектроскопии особую ценность представляет экспериментальное подтверждение активно дискутирующейся в течение более полувека гипотезы о существенной роли димеров водяного пара в формировании атмосферного континуума, что помогло вплотную приблизиться не только к полному пониманию его природы, но и к количественной оценке его основных со-

ставляющих, что необходимо для построения физически обоснованной модели континуума для атмосферных приложений.

## **Достоверность**

Достоверность полученных результатов подтверждается сравнениями (в тех случаях, когда это сравнение возможно) с аналогичными результатами других исследований, отличающихся в экспериментальной части методикой измерения, диапазоном рабочих давлений, а иногда даже принципом действия измерительного инструмента и спектральным диапазоном, а в теоретической части – методами расчетов и используемыми приближениями. Значения констант основных диагностических атмосферных линий водяного пара и кислорода в диапазоне частот до 500 ГГц, а так же эмпирические параметры континуального атмосферного поглощения, полученные в рамках данной работы, критически оценены путем сравнения со всеми наиболее известными к настоящему времени данными.

## **Апробация работы**

Основные результаты исследований, представленные в диссертации, докладывались на следующих научных конференциях: The Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy (Объединенная Европа, 2005, 2007, 2013 и 2015); The International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Объединенная Европа, 2002, 2014 и 2016); The International Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy (HighRus, Томск, 2003, 2006, 2009, 2012 и 2015); The International Crimean Conference "Microwave and telecommunication technology" (CriMiCo, Севастополь, 2005 и 2007); XXIII съезд по спектроскопии (Звенигород, 2005); The Joint 30-th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 13-th International Conference on Terahertz Electronics (Williamsburg, USA, 2005); 16-я Международная крымская конференция "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии" (Севастополь, 2006); Всероссийская конференция "Развитие системы мониторинга состава атмосферы" (Москва, 2007); The International Kharkov Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves (MSMW, Харьков, 2004, 2010 и 2013); The 43rd European Microwave Conference (Germany, 2013); XIX-й Международный симпозиум "Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы" (Барнаул, 2013); Всероссийская конференция "Распространение Радиоволн" (РРВ, Ростов-на-Дону, 2008 и 2014); Всероссийский семинар по радиофизике миллиметровых и субмиллиметровых Волн (Н.Новгород, 2009 и 2013); 2-я Всероссийская микроволновая конференция (Москва, 2014); Joint workshop on uncertainties at 183 GHz. (France, 2015); The 13-th ASA

Conference united with 14-th HITRAN Conference (France. 2016); а также на многих других российских и региональных конференциях, школах и семинарах.

Полученные результаты неоднократно рекомендовались в годичный отчет РАН и в 2012 году вошли в отчет, как наиболее интересные по направлению «Современные проблемы радиофизики». Благодаря получаемым результатам, развиваемое в диссертации научное направление практически непрерывно, в течение 10 последних лет поддерживается грантами РФФИ 05-02-17522-а (2005-2007); 09-05-00586-а (2009-2011); 12-05-00189-а (2012-2014); 15-05-04387а (2015-2017).

По теме диссертации опубликовано 40 статей в отечественных и зарубежных реферируемых научных журналах.

### **Личный вклад автора**

При создании резонаторного спектрометра, являющегося основой данной работы, были использованы обширные многолетние наработки и опыт, накопленный в ИПФ РАН в нескольких научных областях, включающих, в частности, создание широкополосных систем фазовой автоподстройки частоты первичных источников излучения мм-субмм волн, создание высокодобротных широкодиапазонных открытых резонаторов Фабри-Перо для исследования диэлектрических свойств слабопоглощающих материалов, молекулярную газовую спектроскопию высокого разрешения, и другие. Работы по созданию спектрометра и разработке методик его применения для исследования атмосферных газов выполнялась при непосредственном творческом участии многих сотрудников ИПФ РАН, включая коллег и учеников автора. Тем не менее, автора диссертации можно назвать «рыцарем проекта» на всем протяжении работы от идеи создания прибора до проведения современных исследований, ответственным за все, от постановки конкретных задач до достижения конечного результата и стратегии развития. Начиная от первых пробных записей спектра лабораторной атмосферы в 1999 г. до недавнего обнаружения характерных особенностей в спектре континуума, связанных с димеризацией молекул воды и продолжающегося в настоящее время анализа проявлений тонких столкновительных эффектов в форме диагностических атмосферных линий, сфера личной ответственности автора включает: выбор объекта исследования, обеспечение работоспособности установки, получение высокоточных первичных данных, их обработку и интерпретацию, организацию, при необходимости, сотрудничества с теоретиками мирового уровня, способными адекватно проанализировать получаемые данные, публикацию полученных результатов и их доведение до мирового научного сообщества.

## Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, приложений, списка основных публикаций автора по теме работы и списка цитируемой литературы. Работа содержит 248 страниц текста, включая 81 рисунок, 7 таблиц и список цитируемой литературы из 357 наименований.

В **первой главе** приводятся основные определения, термины и понятия, необходимые для моделирования атмосферного поглощения в мм-субмм диапазонах длин волн. Отдельно рассматриваются резонансные молекулярные линии и нерезонансное поглощение. Разбираются физические механизмы, определяющие форму профиля линий и приводящие к нерезонансному поглощению. **Вторая глава** посвящена технике резонаторной спектроскопии. В ней подробно разбираются принципы действия резонаторного спектрометра и всех систем, необходимых для его функционирования. Приводятся методики измерения поглощения. Анализируются особенности резонаторного спектрометра, созданного в ИПФ РАН. Его основные параметры сравниваются с аналогичными параметрами лучших из других известных инструментов такого же класса. **Третья глава** в основном является обзором исследований особенностей атмосферного поглощения в мм-субмм диапазонах длин волн. Особое внимание уделено информации о спектрах атмосферных газов, которую удавалось получать с помощью нижегородского резонаторного спектрометра. Для сравнения приводятся результаты аналогичных исследований другими методами. В начале соответствующих разделов даны теоретические сведения о резонансных спектрах кислорода и водяного пара. Отдельная часть посвящена исследованию нерезонансного поглощения и экспериментальному анализу причин его возникновения. В **заключении** кратко сформулирован вклад резонаторной спектроскопии, являющейся темой данной работы, в исследовании поглощения мм-субмм волн земной атмосферой. В **приложения** вынесена дополнительная информация, включающая в том числе математические и технические выкладки, позволяющая глубже познакомиться с приведенными в работе материалами.

Более подробное изложение материала, представленного в диссертации, можно найти в одноименной монографии автора [Третьяков, 2016].

## Глава 1

### ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ АТМОСФЕРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

#### 1.1. Коэффициент поглощения

Коэффициент поглощения определяют как относительное изменение энергии излучения в единице объема вещества в единицу времени:

$$\alpha = \lim_{\Delta l \rightarrow 0} \left( \frac{1}{\Delta l} \frac{\Delta W}{W} \right) = \frac{1}{W} \frac{dW}{dl} . \quad (1.1)$$

Решая данное дифференциальное уравнение с учетом того, что  $\alpha$  удобнее считать положительной величиной, получаем закон изменения мощности излучения по мере его распространения в среде, который носит имя Бугера — Ламберта — Бэра:

$$W(l) = W_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot l) , \quad (1.2)$$

где  $W_0$  - начальная мощность, а  $l$  - расстояние, пройденное излучением.

Природа взаимодействия излучения с газом такая же, как у взаимодействия электрического поля с разнесенными в пространстве разноименными зарядами (электрический диполь) или магнитного поля с витком тока (магнитный диполь). В обоих случаях появляющаяся в результате взаимодействия с полем дополнительная энергия системы, обладающей дипольным моментом, равна скалярному произведению дипольного момента на напряженность поля.

Зависимость взаимодействия от частоты излучения проистекает из квантовой природы света. В каждый момент времени молекула может поглотить только один квант излучения и скачком изменить свое состояние, например, начать вращаться или колебаться. Поскольку энергия кванта прямо пропорциональна частоте излучения, а энергия, необходимая для возбуждения различного типа движений в молекуле, может очень сильно отличаться, то и результат взаимодействия излучения с молекулами сильно зависит от частоты излучения.

Более того, в каждой спектральной области, которая соответствует какому-либо типу движения, излучение может взаимодействовать с молекулами как резонансным, так и нерезонансным образом. Резонансное взаимодействие и поглощение характерно для отдельно взятых молекул. Оно происходит только на строго определенных частотах, связанных, например, с из-



менением угловой скорости молекулы (частоты вращения) или частоты колебаний атомов. Нерезонансное поглощение возникает из-за неупругого взаимодействия молекул друг с другом. Даже во время соударения, которое можно считать почти упругим с классической точки зрения, поле одной молекулы вызывает перераспределение зарядов в другой, что приводит к кратковременному возникновению наведенного дипольного момента. Неупругое соударение может приводить к кратковременному «слипанию» молекул и образованию нового поглощающего излучение объекта. В обоих случаях имеет место новый дополнительный механизм поглощения, который действует в течение короткого времени и, следовательно, в спектральной области характеризуется плавными по сравнению с резонансными линиями зависимостями от частоты, что и приводит к нерезонансному поглощению.

Общую зависимость коэффициента поглощения от частоты называют *спектром газа*. Движения различного типа в молекуле дают соответствующие названия областям спектра: спектр ядерного магнитного и электронного спинового (парамагнитного) резонанса, вращательный спектр, колебательный спектр, электронный спектр и т. д. Область частот, в которой происходит резонансное взаимодействие, называют *спектральной линией газа*.

Чему соответствуют частоты спектральных линий, в частности при изменении вращения молекулы как единого целого, будет показано в следующем разделе, а вопросы нерезонансного поглощения будут рассмотрены в разд. 1.3.

## 1.2. Резонансные линии

### 1.2.1. Диаграмма спектра

Целью этого раздела является демонстрация того, что надо учитывать при моделировании спектров атмосферного поглощения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн, которые являются областью преимущественно вращательных спектров молекул.

#### *Вращение молекул*

Рассмотрим, как получается вращательный спектр в простейшем случае двухатомной молекулы, поскольку очень многое из этого рассмотрения можно распространить и на более сложные молекулы.

Зависимость энергии вращения  $E$  жесткой двухатомной молекулы от вращательного квантового числа  $J$  имеет вид [Townes, 1955]:

$$E = hBJ(J + 1), \quad (1.3)$$

где  $h = 2\pi \cdot \hbar$ , а  $B = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$  — *вращательная постоянная* молекулы.

При поглощении молекулой кванта излучения необходимо выполнение законов сохранения энергии и момента импульса, что выражается следующими соотношениями:

$$\Delta E = h\nu \quad \text{и} \quad \Delta J = \pm 1, \quad (1.4)$$

из которых получается выражение для частот, на которых молекула может поглощать излучение:

$$\nu = 2B(J+1). \quad (1.5)$$

Это и есть частоты линий вращательного спектра, на которых будет происходить резонансное взаимодействие излучения с жесткой двухатомной молекулой.

В реальности атомы в молекуле связаны не жестко, поэтому при вращении молекулы расстояние между ними будет увеличиваться из-за центробежного растяжения, которое, вообще говоря, происходит не упруго. При этом для энергии уровней получаем

$$E = hBJ(J+1) - hDJ^2(J+1)^2 + hHJ^3(J+1)^3, \quad (1.6)$$

а для частот:

$$\nu = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 + H(J+1)^3 \left[ (J+2)^3 - J^3 \right]. \quad (1.7)$$

Выражение (1.6) является фактически разложением энергии в ряд по степеням  $J(J+1)$ , который при необходимости может быть расширен на любое число членов. Значения молекулярных констант определяют по наилучшему согласию с экспериментально измеренными частотами линий.

Рассмотрим теперь, от чего зависит амплитуда спектральных линий, т. е. величина коэффициента поглощения газа на резонансных частотах.

Очевидно, что поглощаемая газом мощность излучения равна энергии поглощенных квантов в единицу времени, которая равна энергии одного кванта умноженной на число квантов. Последнее равно произведению числа молекул, способных поглотить квант, на вероятность поглощения. Учитывая заселенность уровней, степень их вырождения  $g$  и полное число всевозможных энергетических состояний  $Z$ , интенсивность линии, соответствующей переходу между уровнями  $E_a$  и  $E_b$  составляет

$$\alpha_{ab} = \frac{1}{\Delta l} \frac{\Delta W}{W} = \frac{8\pi^3 \nu_{ab}}{3hc} |\mu_{ab}|^2 n \frac{g_a}{Z} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{ab}}{kT}\right)\right), \quad (1.8)$$

где  $Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$ , а  $\mu_{ab} = \mu_{ba} = \langle \psi_a | \mu | \psi_b \rangle$  — матричный элемент дипольного момента молекулы.

Это выражение является общим для молекул всех типов и справедливо для всех других типов электродипольных переходов [Perin, 2001].

Для расчета статистической суммы можно воспользоваться полуэмпирическим подходом, когда значения  $Z$  численно считают в широком диапазоне температур, а результат аппроксимируют аналитической функцией. Коэффициенты аппроксимации значений  $Z$  полиномом 3-го порядка, рассчитанных в диапазоне температур 70—3000 К для большинства атмосферных молекул, можно найти в работе [Gamache, 2000]. В большинстве случаев погрешность аппроксимации составляет менее 1 %.

Выражения (1.7) и (1.8) позволяют по известным значениям молекулярных констант построить диаграммы вращательных спектров большинства полярных молекул.

Спектр симметричных волчков, с одной стороны, усложняется по сравнению с двухатомными молекулами тем, что для них фактически появляется еще одна главная ось вращения. Это требует введения еще одного вращательного квантового числа  $K$ , характеризующего величину проекции полного углового момента на ось симметрии молекулы и, следовательно, принимающего значения от 0 до  $J$ . Спектры асимметричных волчков еще более сложные из-за возможности одновременного вращения молекулы относительно всех трех главных осей. В этом случае для описания уровней энергии и спектра нужны уже три квантовых числа. Обычно используют числа, характеризующие величину полного углового момента  $J$  и его двух проекций  $K_a$  и  $K_c$ . Тем не менее и в этом случае весь вращательный спектр может быть разложен на отдельные серии, весьма похожие на серии линий двухатомной молекулы.

### **Колебания в молекулах**

Нежесткость связи атомов в молекулах приводит не только к центробежному растяжению молекул при вращении. Упругость связи означает, что молекула может обладать колебательной энергией.

Для двухатомных молекул возможен всего один тип колебаний, соответствующий периодическому изменению длины связи. Колебательная энергия может принимать только дискретные значения, соответствующие колебательным энергетическим уровням, которые характеризуются квантовым числом  $V$ . Если колебания гармонические, то

$$E_V = h\nu_V \left( V + \frac{1}{2} \right), \quad V = 0, 1, 2, \dots \quad (1.9)$$

Сжиманию реальной связи очень быстро начинают противодействовать короткодействующие межатомные силы, а при растяжении связь слабеет, и молекула может диссоциировать на атомы, которые при этом будут иметь суммарную энергию, равную энергии диссоциации.

Колебательную энергию реальных двухатомных молекул можно представить в виде ряда:

$$\frac{E_V}{h} = \nu_V \left( V + \frac{1}{2} \right) - \nu_V x \left( V + \frac{1}{2} \right)^2 + \nu_V y \left( V + \frac{1}{2} \right)^3 + \nu_V z \left( V + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots, \quad (1.10)$$

где  $x$ ,  $y$ ,  $z$  являются константами ангармоничности. Из-за ангармоничности разрешены переходы молекулы с любого на любой колебательные уровни энергии.

Более сложные молекулы имеют несколько фундаментальных частот ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$ ). Нелинейная молекула, состоящая из  $N$  атомов, имеет  $3N - 6$  фундаментальных колебаний. Линейные и двухатомные молекулы имеют только две вращательные степени свободы и, следовательно,  $3N - 5$  фундаментальных колебаний. Каждое фундаментальное колебание характеризуется своим колебательным квантовым числом ( $V_1, V_2, V_3 \dots$ ).

Несмотря на то что в большинстве обычных атмосферных молекул все колебания происходят на частотах, намного превышающих характерные частоты вращения, их приходится учитывать при анализе спектров поглощения в мм-субмм диапазонах. Это связано с высокой чувствительностью спектрометров, что позволяет наблюдать линии, соответствующие чисто вращательным переходам в молекулах, находящихся в возбужденных колебательных состояниях.

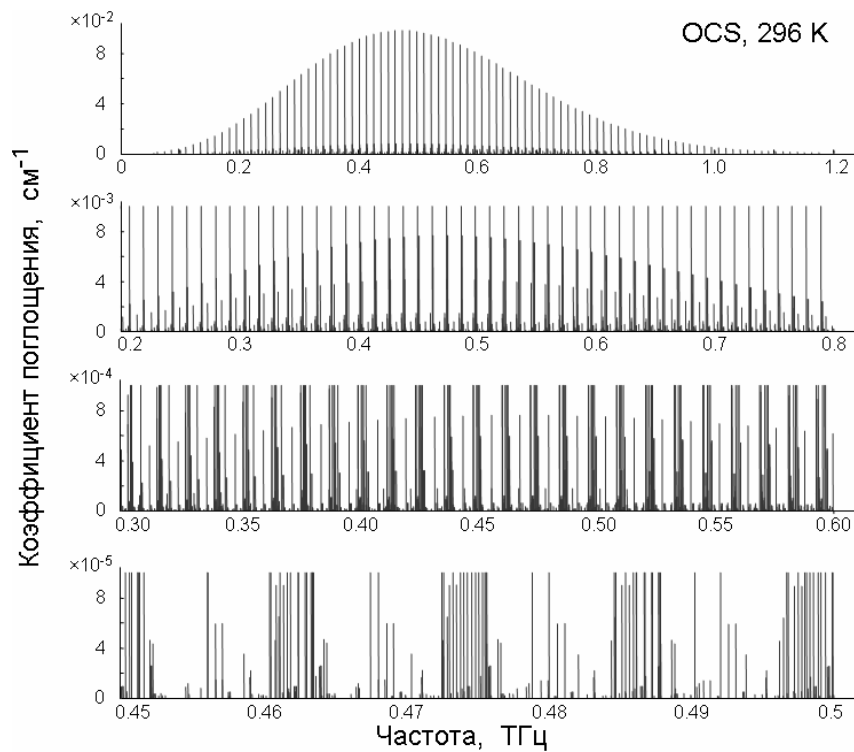
Для простоты опять рассмотрим двухатомную молекулу. Колеблущаяся молекула может взаимодействовать с резонансным полем, возбуждающим ее вращение так же, как молекула, находящаяся в основном состоянии. За время одного оборота происходит очень большое число колебаний, поэтому вращение можно описывать с помощью момента инерции, соответствующего средней длине связи. Из-за асимметрии потенциала связь растягивается больше, чем сжимается, следовательно, средний момент инерции несколько больше, а соответствующая ему эффективная вращательная постоянная  $B_V$  несколько меньше, чем соответствующие величины для молекулы в основном состоянии. Аналогичным образом немного изменятся и центробежные константы. Практически все, что касается спектра молекулы в основном состоянии, может быть перенесено на вращательный спектр в возбужденном колебательном состоянии. Следовательно, и общий вид диаграммы спектра остается почти таким же. Изменяется только интенсивность линий. Это связано с меньшей заселенностью возбужденных колебательно состояний по сравнению с основным при нормальных условиях. Отношение числа молекул в таких состояниях  $N_V$  к числу молекул в основном состоянии  $N_0$  является величиной, определяющей, насколько интенсивность вращательных линий в колебательном состоянии меньше, чем интенсивность линий основного состояния. Эта величина находится из распределения Больцмана:

$$\frac{N_V}{N_0} = \exp\left(-\frac{h\nu_V V}{kT}\right), \quad (1.11)$$

где произведение  $\nu_V V$  — частота колебаний.

Проявление колебательных состояний во вращательных спектрах газов в мм-субмм диапазонах длин волн наглядно демонстрируется на примере молекулы сероокиси углерода (OCS). На рис. 1.1 представлены диаграммы вращательного спектра сероокиси углерода (OCS) [Буренин, 1979], соответствующие последовательному десятикратному растягиванию шкалы по вер-

тикали. Видно, что при каждом масштабировании становятся заметными все большее число характерных серий спектральных линий.



**Рис. 1.1.** Диаграмма вращательного спектра молекулы OCS при комнатной температуре при последовательном (сверху вниз) десятикратном растягивании вертикальной и двукратном растягивании горизонтальной шкалы.

Часть из наблюдаемых серий соответствует стабильным *изотопологам* молекулы. Их наличие в естественной концентрации приходится учитывать при высокоточном моделировании атмосферных спектров.

Таким образом, линии вращательного спектра даже простых молекул в обычных условиях, могут быть найдены при достаточной чувствительности спектрометра в любой части мм-субмм диапазонов длин волн.

### 1.2.2. Форма молекулярных спектральных линий

*Форму линии* поглощения удобно отделить от ее интегральной интенсивности. Интегральная интенсивность линий (1.41 -1.8) характеризуется свойствами соответствующих переходов и является для каждого из них постоянной величиной, зависящей только от концентрации молекул и температуры. Форма линии, как будет показано ниже, определяется общими для всех переходов механизмами и может быть разной в зависимости от того, какой из механизмов в условиях наблюдения линии является доминирующим. Поэтому коэффициент поглощения для каждой отдельной линии с резонансной частотой  $\nu_0$  может быть представлен в виде произведе-

ния интегральной интенсивности  $\alpha_{ab}$  на частотно-зависящее распределение интенсивности или функцию формы (иногда называемую *профилем* или *контуром*) линии  $I(\nu, \nu_0)$ , имеющую единичную площадь:

$$\alpha_{line}(\nu) = \alpha_{ab} \cdot I(\nu, \nu_0) , \quad \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu, \nu_0) d\nu = 1 . \quad (1.12)$$

Отсюда следует важный для практических применений вывод: интегральная интенсивность линии  $\alpha_{ab}$  — это площадь, ограниченная контуром линии. Интегральную интенсивность удобно нормировать на концентрацию молекул:

$$S_{ab} = \frac{\alpha_{ab}}{n} . \quad (1.13)$$

Форму молекулярной линии иногда удобно рассматривать как спектр мощности происходящего во времени процесса, соответствующего взаимодействию молекулы с полем. Для этого используют процесс эволюции вектора дипольного момента молекулы, что полностью характеризует все изменения в ее движении при дипольном взаимодействии с электромагнитным излучением (см., например, [Hartmann, 2008] и ссылки там). Форма линии в газе характеризуется эволюцией во времени наведенной поляризации, складывающейся из дипольного излучения отдельных молекул, которые синхронизованы резонансным электромагнитным полем. Чтобы форма резонансной линии, наблюдаемой как изменение коэффициента поглощения газа, при сканировании частоты слабоинтенсивного электромагнитного излучения в точности соответствовала спектру эволюции поляризации газа, необходимо создать поляризацию в газе достаточно продолжительным импульсом резонансного излучения и регистрировать процесс эволюции поляризации сразу после выключения излучения [Rohart, 1994]. Газ, таким образом, уподобляется излучающему осциллятору, что позволяет использовать соответствующий математический аппарат для моделирования формы резонансной линии.

Форма молекулярной линии в газе получается более строго, если рассматривать молекулы как двигающиеся осцилляторы (излучающие диполи), подверженные случайным возмущениям [Fano, 1963]. Усредненный по всем флуктуациям спектр излучения каждого осциллятора равен нулю из-за равновероятности всевозможных фаз колебаний и направлений движения. Поэтому, чтобы найти спектр излучения такого осциллятора, надо рассматривать корреляцию между его последовательными положениями в пространстве на коротких интервалах времени, т. е. автокорреляцию. Функция автокорреляции является статистическим усреднением по флуктуациям. Фактически это усреднение по ансамблю — по всевозможным фазам колебаний и состояниям молекул-осцилляторов в газе. Функция автокорреляции не зависит от текущего времени, если процесс возмущений является стационарным, и именно она определяет то, как излучает осциллятор. Форма линии как спектр мощности излучения (или *спектральная плотность мощности*)

осцилляторов, подверженных броуновскому движению, является фурье-образом функции автокорреляции диполя одного осциллятора при всех возможных интервалах времени (см. флуктуационно – диссипативную теорему [Callen, 1951] и теорему Винера — Хинчина [Wiener, 1930; Khintchine, 1934]).

### ***Радиационное уширение***

Конечность времени жизни энергетических состояний, связанная со спонтанными переходами приводит к неопределенности значений энергий состояний и, следовательно к неопределенности частот резонансных переходов. Для гипотетического газа, состоящего из неподвижных молекул, соответствующая ширина линии, которую в этом случае называют *естественной шириной*, определяется суммой вероятностей всех возможных спонтанных переходов с обоих энергетических уровней. При наличии внешнего электромагнитного поля (например, солнечного излучения) на ширину линии будет аналогичным образом влиять вероятностью вынужденных переходов. Такое уширение называют *радиационным*. Форма линии в обоих случаях является *контуром Лоренца*:

$$I_R(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_R}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_R^2}. \quad (1.14)$$

Для линий вращательного спектра большинства атмосферных молекул в обычных для земной атмосферы условиях влияние радиационного и тем более естественного уширения пренебрежимо мало по сравнению с двумя другими механизмами, которыми являются тепловое поступательное движение молекул и их соударения между собой.

### ***Доплеровское уширение***

Если неподвижная молекула поглощала излучение на частоте  $\nu_0 = \nu_{ab}$ , то частота излучения, поглощаемого молекулой, имеющей проекцию скорости  $\nu$  на направление распространения, будет отличаться от  $\nu_0$  на величину доплеровского сдвига:

$$\nu = \nu_0 \left( 1 - \frac{\nu}{\nu_\phi} \right), \quad (1.15)$$

где  $\nu_\phi$  — фазовая скорость распространения излучения. Учитывая распределение молекул по скоростям, получаем, что если в газе, находящемся в термодинамическом равновесии, соударения молекул пренебрежимо редки, то распределение интенсивности  $I(\nu)$  поглощаемого излучения (доплеровская форма линии) имеет вид:

$$I_D(\nu, \nu_0) = \frac{1}{D\sqrt{\pi}} \exp \left[ - \left( \frac{\nu - \nu_0}{D} \right)^2 \right]. \quad (1.73 -$$

1.16)

Полуширина такой линии на уровне  $1/e$  от максимума составляет:

$$D = v_0 \frac{v_0}{c} = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{M}}. \quad (1.17)$$

Доплеровский механизм уширения является доминирующим при формировании формы линий в верхних слоях атмосферы.

### *Столкновительное уширение*

Рассмотрим лишь наиболее существенные следствия молекулярных столкновений, учет влияния которых на наблюдаемую форму линий атмосферных молекул обеспечивает достаточную на современном этапе точность соответствия моделей и экспериментальных данных.

В нормальных условиях практически все газы можно считать почти идеальными. Это значит, что можно сделать несколько допущений, позволяющих упростить рассмотрение вопроса и выделить основные факторы, влияющие на форму резонансных молекулярных линий.

Первое допущение состоит в том, что в каждом соударении участвуют только две молекулы. Это называют *приближением двойных соударений*. Оно основано на том, что даже при атмосферном давлении плотности газов настолько малы, что среднее расстояние между молекулами намного больше их характерных размеров и соударения, в которых одновременно участвуют три молекулы, маловероятны.

Второе допущение называют *ударным приближением*. Оно связано с тем, что при условии низкой плотности газа время, когда двигающаяся молекула «не чувствует» присутствия соседей, намного больше времени, в течение которого пара молекул эффективно взаимодействует друг с другом. При этом соударения можно считать мгновенными.

В обычных условиях самым главным фактором, влияющим на форму наблюдаемых линий, является связанное со столкновениями уменьшение времени жизни молекулы в резонансном с полем состоянии. Форма столкновительно-уширенной линии с хорошей степенью точности соответствует выражению

$$I_c(v, v_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta v_c}{(v - v_0)^2 + \Delta v_c^2}, \quad \Delta v_c = \frac{1}{2\pi \Delta t_c}, \quad (1.18)$$

где  $\Delta t_c$  — среднее время между соударениями.

Столкновения с большим прицельным расстоянием, которые не изменяют состояния молекулы, приводят во время взаимодействия к изменениям фазы вращения или колебания молекул. Это приводит к небольшому, но все же заметному сдвигу частоты наблюдаемой линии, который является вторым по значимости столкновительным эффектом, определяющим форму наблюдаемой линии.



В приближении двойных соударений их число в единицу времени прямо пропорционально числу молекул в единице объема и, следовательно, давлению газа  $p$ . Это справедливо для соударений, приводящих как к уширению линии, так и к сдвигу ее частоты. Поэтому оба этих эффекта должны линейно зависеть от давления, а для их количественной характеристики удобно пользоваться относительными изменениями величин, нормированными на изменения давления. Поскольку при нулевом давлении столкновительная ширина линии равна нулю, а частота линии соответствует частоте перехода неподвижной молекулы, то:

$$\gamma_c = \frac{\Delta v_c}{p}, \quad \delta_c = \frac{v_c - v_0}{p}, \quad (1.19)$$

где  $\gamma_c$  и  $\delta_c$  — параметры столкновительного уширения и сдвига соответственно, а  $v_c$  — частота центра наблюдаемой линии.

### *Совместное действие механизмов уширения*

В реальных газах все основные механизмы уширения действуют одновременно. Естественное, радиационное и столкновительное уширения линий похоже тем, что во всех случаях происходит укорочение времени жизни молекулы в возбужденном состоянии. Поэтому ширина наблюдаемого лоренцева контура линии является суммой естественной, радиационной и столкновительной составляющих:

$$\Delta v_L = \Delta v_R + \Delta v_c. \quad (1.20)$$

Из-за независимости радиационного и доплеровского механизмов уширения результатом их совместного действия является свертка доплеровского (гауссова) и радиационного (лоренцева) контуров. Соответствующую форму линии называют *контуром Фойгта* (Voigt):

$$I_V(v, v_0) = \frac{y}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt, \quad (1.21)$$

где  $x = \frac{v - v_0}{\Delta v_D} \cdot \sqrt{\ln 2}$ ,  $y = \frac{\Delta v_R}{\Delta v_D} \cdot \sqrt{\ln 2}$  — безразмерные переменные.

Столкновительный и доплеровский механизмы уширения не являются независимыми. Молекулы, двигающиеся с большей скоростью, сталкиваются чаще, и, следовательно, спектральные линии, соответствующие их цугам колебаний, будут больше уширены столкновениями, чем такие же линии медленных молекул. Тем не менее в среднем все двигающиеся молекулы сталкиваются через одинаковое время связанное со средней относительной скоростью движения. Профиль линии в газе складывается из контуров линий групп молекул. Распределение молекул по относительным скоростям почти симметрично относительно наиболее вероятной скорости. Все это вместе взятое приведет к усреднению эффекта. Поэтому независимость доплеровского и столкновительного механизмов уширения является довольно хорошим начальным

приближением для получения результата их совместного действия. Следовательно, и в этом случае форма линии примерно соответствует свертке доплеровского (гауссова) и столкновительного (лоренцева) контуров, т. е. контуру Фойгта.

### **Форма линии за рамками приближения Фойгта**

При обсуждении тонких эффектов, влияющих на форму молекулярной линии, часто пользуются понятием темпа столкновительной релаксации молекул  $\Gamma$ , которое характеризует время распада наведенной в газе поляризации  $\tau = 1/\Gamma$  и однозначно связано со столкновительной шириной линии  $\Delta\nu_c = \Gamma/2\pi$ . Выделяют два механизма, приводящих к отличию формы линий от контура Фойгта: 1) зависимость столкновительной релаксации молекулы от скорости ее движения, 2) упругие столкновения молекулы, изменяющие направление ее движения.

Рассмотрим особенности проявления этих механизмов.

#### *Зависимость столкновительной релаксации от скорости*

Очевидно, что частота соударений, приводящих к столкновительной релаксации состояния молекул, зависит от скорости их движения. Фактически речь идет о зависимости темпа столкновительной релаксации  $\Gamma$  от средней относительной скорости молекул  $\nu_r$ .

Для определения среднего темпа релаксации необходимо усреднить функцию  $\Gamma(\nu_r)$  с учетом распределения молекул по скоростям:

$$\Gamma_0 = \langle \Gamma(\nu_r) \rangle = \int_0^{\infty} \Gamma(\nu_r) f(\nu_r) d\nu_r, \quad (1.22)$$

где  $f(\nu_r)$  — распределение Максвелла.

Для моделирования формы линии с учетом этого эффекта часто используют упрощенный потенциал взаимодействия молекул, имеющий только дальнедействующую составляющую  $V(r) \sim r^{-q}$ , где  $r$  — это межмолекулярное расстояние, а величина  $q$  характеризует преобладающий тип взаимодействия в газе. При этом зависимость  $\Gamma(\nu_r)$  имеет вид:

$$\Gamma(\nu_r) = \Gamma(\bar{\nu}_r) \cdot \left( \frac{\nu_r}{\bar{\nu}_r} \right)^a, \quad a = \frac{q-3}{q-1}, \quad (1.23)$$

( $\bar{\nu}_r$  — средняя относительная скорость) [Berman, 1972; Pickett, 1980-1].

Можно строго показать (приложение 1.1), что  $\langle \Gamma(\nu_r) \rangle = \langle \Gamma(\nu) \rangle$ . Это позволяет использовать (1.23) для расчета  $\Gamma_0$  с помощью (1.22).

Этот эффект иногда называют «*эффектом ветра*» [Раутиан, 2001].

#### *Упругие столкновения, изменяющие направление движения*

Второй эффект, влияющий на форму линии, связан с упругими соударениями, при которых молекула, взаимодействующая с излучением, не меняет своего внутреннего состояния и

фазу осцилляций. Эффект был впервые рассмотрен Дикке [Dicke, 1953] и поэтому часто называется *эффектом Дикке*. В модели сильных (или жестких) соударений при описании эффекта предполагается, что скорости молекулы до и после соударения не коррелируют и лишь следуют распределению Максвелла, т. е. молекула полностью «теряет память» о своей первоначальной скорости (сохраняя когерентность с полем) после каждого соударения [Раутиан, 1966; Nelkin, 1964]. Гипотеза слабых (или мягких) столкновений предполагает, что для полной потери памяти о начальной скорости молекула должна испытать много соударений [Galatry, 1961]. Несмотря на то что обе модели выведены из разных предположений о характере столкновений, они эквивалентны с точки зрения их оптимизации к экспериментальным данным и приводят к очень похожим результатам [Ngo, 2013]. Обе модели в дополнение к обычному параметру столкновительной релаксации  $\Gamma_0$  включают в себя параметр сужения  $\beta_{\text{опт}}$ , характеризующий частоту упругих соударений, изменяющих вектор скорости, который часто называют *темпом оптической диффузии*.

Отметим, что создание модели, одновременно учитывающей действие обоих механизмов сужения в приближении их статистической независимости, не является проблемой [Ciurylo, 1997; Lance, 1997]. Проблема состоит в том, что изменение вектора скорости и изменение внутреннего состояния молекул происходит в результате одних и тех же столкновений и, следовательно, необходимо учитывать их взаимную корреляцию, в результате чего в соответствующих моделях формы линии появляется еще один варьируемый параметр [Pine, 1999, 2001; Joubert, 1999; Ngo, 2013]. Наличие нескольких варьируемых и коррелирующих друг с другом параметров позволяет описывать до уровня шумов практически все экспериментально наблюдаемые в настоящее время линии, но сильно усложняет интерпретацию результатов.

В условиях значительно преобладающего столкновительного уширения ( $\Delta\nu_c \gg \Delta\nu_D$ ) можно пренебречь не только сужением Дикке, но и доплеровским уширением линии, поэтому единственным известным механизмом, приводящим к отличию наблюдаемых изолированных резонансных линий от Лоренцева контура, остается эффект ветра. Он оказывает влияние на форму всех столкновительно-уширенных линий всех газов, и поэтому его учет необходим при точном моделировании поглощения. В работе [Koshelev, 2012] на примере анализа практически всех значимых линий вращательного спектра молекулы OCS было продемонстрировано доминирующее влияние эффекта ветра на форму линий в чистом газе полярных молекул, в том числе в таких условиях, когда столкновительное уширение сравнимо с доплеровским.

Потребность унификации точной формы линии привела к разработке универсальной модели [Ngo, 2013]. Модель получила название НТР (по именам разработчиков: Hartmann — Tran profile) и в 2014 году была рекомендована Международным союзом теоретической и прикладной химии для широких практических применений [Tennyson, 2014].

### *Столкновительная связь молекулярных линий*

Все, что говорилось в предыдущих разделах о резонансных молекулярных линиях, имело отношение к *изолированным линиям*. Это не означает, что условия наблюдения линии должны быть такие, что ее контур не перекрывается с контурами других линий, а вклад крыльев соседних линий в наблюдаемое поглощение является пренебрежимо малым. Напротив, изолированные линии могут быть расположены довольно близко друг к другу или даже сливаться в одну. Линии являются изолированными если их наблюдаемый профиль в точности соответствует сумме контуров отдельных линий. Отличие между изолированными и неизолированными линиями возникает из-за возможности столкновительного перехода взаимодействующей с полем молекулы в такие состояния, в которых она продолжает взаимодействовать с полем. Эффект начинает проявляться при перекрывании линий. Даже если неизолированные линии *разрешаются* поглощение между ними больше, а на внешних крыльях меньше, чем для изолированных линий. Этот эффект называют столкновительной связью, спектральным обменом или эффектом интерференции линий.

Проявление эффекта тем больше, чем выше давление газа. В работе [Rosenkranz, 1975] было показано, что если связь линий слабая, то в первом приближении по давлению влияние интерференции на профиль неизолированной столкновительно-уширенной спектральной линии может быть учтено с помощью линейно зависящего от давления параметра  $Y$ :

$$I_c(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_c + Y \cdot (\nu - \nu_0)}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_c^2}, \quad Y = y \cdot p, \quad (1.24)$$

где  $y$  — коэффициент интерференции.

Немного более сложное, аналитическое выражение для формы линии, учитывающее проявление эффекта во втором порядке по давлению, было выведено в работе [Smith, 1981]. Более точные модели, учитывают интерференцию линий путем прямого численного решения фундаментальных уравнений, описывающих столкновительное взаимодействие молекул (см, [Hartmann, 2008] и приведенные там ссылки).

#### **1.2.3. Параметры резонансных линий в газовых смесях**

При анализе формы столкновительно-уширенных атмосферных линий приходится учитывать то, что атмосфера представляет собой смесь газов. Каждая газовая составляющая дает свой вклад в столкновительные параметры исследуемой линии. Если условия наблюдения таковы, что выполняется приближение двойных соударений, то, например, для ширины  $\Delta\nu_c$  и сдвига центральной частоты  $\nu_c - \nu_0$  справедливы соотношения

$$\begin{aligned}\Delta v_c &= \sum_i \gamma_i p_i, \\ v_c - v_0 &= \sum_i \delta_i p_i,\end{aligned}\tag{1.25}$$

где  $\gamma_i, \delta_i$  — параметры уширения и сдвига исследуемой линии  $i$ -й компонентой газовой смеси,  $p_i$  — парциальное давление компоненты в смеси.

Для линий молекул воды, являющихся основными поглотителями солнечного излучения и теплового излучения Земли, выделяют вклады самоуширения/само-сдвига и уширения/сдвига давлением сухого воздуха:

$$\begin{aligned}\Delta v_c &= \gamma_w p_w + \gamma_{air} p_{air}, \\ v_c - v_0 &= \delta_w p_w + \delta_{air} p_{air},\end{aligned}\tag{1.26}$$

где  $\gamma_w, \gamma_{air}$  и  $\delta_w, \delta_{air}$  — параметры уширения и сдвига исследуемой линии воды в условиях самоуширения и давлением сухого воздуха соответственно;  $p_w$  и  $p_{air}$  — парциальные давления паров воды и воздуха.

Поскольку основной вклад в уширение и сдвиг линий воздухом вносят азот и кислород, то для  $\gamma_{air}$  и  $\delta_{air}$  часто используют соотношения

$$\begin{aligned}\gamma_{air} &= 0,79\gamma_{N_2} + 0,21\gamma_{O_2}, \\ \delta_{air} &= 0,79\delta_{N_2} + 0,21\delta_{O_2},\end{aligned}\tag{1.27}$$

где  $\gamma_{O_2}, \gamma_{N_2}$  и  $\delta_{O_2}, \delta_{N_2}$  — параметры уширения и сдвига линии воды давлением азота и кислорода соответственно. Систематическая погрешность, которая может возникать при использовании выражения (1.27), будет разной для разных линий. Например, для 183-ГГц диагностической атмосферной линии она составляет около 0,5 %. [Tretyakov, 2016].

#### 1.2.4. Температурные зависимости столкновительных параметров

При моделировании поглощения для учета температурной зависимости параметров линий пользуются степенными функциями:

$$\begin{aligned}\gamma(T) &= \gamma(T_0) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{n_\gamma}, \\ \delta(T) &= \delta(T_0) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{n_\delta},\end{aligned}\tag{1.28}$$

где  $\gamma(T_0)$  и  $\delta(T_0)$  — значения параметров при заданной температуре  $T_0$ .

Такие функции являются простейшими аппроксимациями реальных зависимостей вблизи  $T_0$ . Насколько точна такая аппроксимация при различных отстройках от  $T_0$ , анализировалось в работе [Gamache, 2009]. Показано, что выражение (1.28) неплохо работает при отстройках от  $T_0$  на 30—50 К, что является достаточным для атмосферных приложений.

Температурные зависимости сдвигов частот линий давлением практически не исследовались. Приближенные теоретические рассуждения [Pickett, 1980-1] указывают на то, что температурная зависимость параметра сдвига должна быть не меньше, чем температурная зависимость параметра уширения.

Температурная зависимость интенсивности линий любых молекул полностью определяется заселенностями нижнего и верхнего уровней перехода. Несколько разными для молекул разных типов оказываются температурные зависимости статистических сумм [Townes, 1955]. С учетом этого, а также пренебрегая долей молекул, находящихся в возбужденных колебательных состояниях, что является хорошим приближением для подавляющего большинства атмосферных молекул при атмосферных температурах, и пользуясь тем, что в мм-субмм диапазонах  $h\nu \ll kT$ , для интенсивности линий можно использовать следующее выражение:

$$S_{ab}(T) = S_{ab}(T_0) \left( \frac{T_0}{T} \right)^x \exp \left( \frac{E_a}{kT_0} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right), \quad (1.29)$$

где  $E_a$  — энергия нижнего уровня, а  $x = 2$  для двухатомных и линейных молекул и  $x = 2,5$  для симметричных и асимметричных волчков.

### 1.2.5. Особенности формы широких атмосферных линий

Форма столкновительно-уширенной линии (1.18) впервые была выведена Лоренцем [Lorentz, 1906], считавшим, что после соударения молекулы распределены по состояниям случайным образом. Более точное выражение, лучше подходящее для анализа широких атмосферных линий в длинноволновой части спектра электромагнитного излучения, включающей в себя мм-субмм диапазоны волн, было получено Ван Флеком и Вайскопфом [Van Vleck, 1945]:

$$I_c^{vw}(v, v_0) = \frac{1}{\pi} \frac{v}{v_0} \left( \frac{\Delta v_c}{(v - v_0)^2 + \Delta v_c^2} + \frac{\Delta v_c}{(v + v_0)^2 + \Delta v_c^2} \right). \quad (1.30)$$

При моделировании профиля широких линий в мм-субмм диапазоне следует также учитывать то, что энергию кванта излучения  $h\nu_0$ , которая входит в интегральную интенсивность линии, нельзя считать постоянной, поскольку частота излучения в пределах контура линии изменяется заметным образом. Поэтому в зависимости коэффициента поглощения от частоты (1.12) появляется множитель  $v/v_0$ :

$$\alpha_{line}(v) = \alpha_{ab} \frac{v}{v_0} I(v, v_0). \quad (1.31)$$

Более общий случай формы линии был предложен Ван Флеком и Хубером [Van Vleck, 1977]. Полученное ими выражение является универсальным для всех диапазонов электромагнитного излучения, автоматически преобразуясь из формы Ван Флека — Вайскопфа при  $h\nu \ll kT$  в лоренцеву при  $h\nu \gg kT$  благодаря функции

$$R(\nu) = \frac{\nu \tanh(h\nu/kT)}{\nu_0 \tanh(h\nu_0/kT)}, \quad (1.32)$$

позднее получившей название *радиационный член*. Это позволяет записать общее для всех диапазонов длин волн выражение для коэффициента поглощения столкновительно-уширенной линии в виде

$$\alpha_{line}(\nu) = \alpha_{ab} R(\nu) \frac{1}{\pi} \left( \frac{\Delta\nu_c}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_c^2} + \frac{\Delta\nu_c}{(\nu + \nu_0)^2 + \Delta\nu_c^2} \right). \quad (1.33)$$

### 1.2.6. Особенности широкодиапазонного моделирования спектров

Сравнительный анализ [Liebe, 1984-1] различных форм линий показывает, что в пределах примерно 20 % диапазона отстроек частоты от центра ( $0,8\nu_0 < \nu < 1,2\nu_0$ ) или пока амплитуда поглощения не станет менее 0,01 % от максимальной все предложенные теоретические профили практически совпадают друг с другом. Существенные различия проявляются лишь в дальних крыльях линии. Так, например, для формы Ван Флека — Вайскопфа характерно медленно спадающее и нефизично выходящее на константу высокочастотное крыло и наиболее быстро спадающее, по сравнению с другими профилями, низкочастотное крыло. При отстройке от центра линии в низкочастотную область отличие между профилями Лоренца и Ван Флека — Вайскопфа быстро нарастает и к середине мм диапазона может достигать почти 10 раз. Это демонстрирует проблему, возникающую при широкодиапазонном моделировании спектров газов.

Проблема связана с диапазоном применимости ударного приближения, которое полагает, что соударение происходит мгновенно. На самом деле соударение можно рассматривать как импульсное воздействие поля одной молекулы на другую. Результатом этого воздействия является плавно нарастающее искажение гармонических осцилляций, которые молекула совершала до того, как она «почувствовала» приближение соседа, соударение с которым заканчивается перезапуском осциллятора. Форма спектральной линии зависит от многих факторов, включающих параметры соударения, пространственная конфигурация и внутренняя энергия партнеров по соударению. Тем не менее очевидно, что характерные отличия формы линии проявятся в «дальних крыльях» при больших отстройках частоты от центра, соответствующих продолжительности воздействия, которое примерно равно длительности соударения  $\tau_c$ . Таким образом, профиль, выведенный в рамках ударного приближения, применим лишь вблизи центра линии и для ее ближних крыльев в диапазоне частот, удовлетворяющих условию

$$|\nu - \nu_0| \ll \frac{1}{2\pi\tau_c}. \quad (1.34)$$

Первое свидетельство неудовлетворительности классических форм линий и необходимости корректировки дальних крыльев появилось при анализе экспериментально наблюдаемого

поглощения в крыльях полос углекислого газа [Winters, 1964]. Развитие соответствующих теоретических методов можно проследить, например, по работе [Гальцев, 1978] и приведенным там ссылкам. В частности, было показано, что экспоненциальное спадание дальнего крыла линии связано с интервалом времени, в течение которого происходит столкновение молекул. Проблемы моделирования дальних крыльев линий водяного пара для атмосферных приложений рассматривались в работах [Clough, 1980; Clough, 1989].

Качественное поведение дальнего крыла линии можно продемонстрировать на классическом примере молекулы-осциллятора, взаимодействующего с внешней силой.

Дальние крылья, т. е. спектр мощности периодического процесса (вращения, колебания и т. д.), происходящего во время взаимодействия молекулы с полем при больших отстройках частоты от центра резонансной линии, соответствуют быстрым составляющим этого процесса, которые имеют место во время соударения. Рассмотрим, как влияет на форму линии конечность времени соударений на примере простейшей качественной модели молекулы-осциллятора, которая взаимодействует с внешней гармонической силой в течение достаточно длинного промежутка времени  $\tau$  (время между соударениями):

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{1}{m} F(t) \cdot \cos \omega t, \quad (1.35)$$

где  $\omega_0$  — собственная частота осциллятора;  $\omega$  — частота внешней силы;  $m$  — эффективная масса осциллятора, отражающая эффективность взаимодействия молекулы с полем. Этот несущественный множитель в дальнейшем будет опущен, поскольку нас интересует лишь форма линии.

Энергия, полученная осциллятором от внешней силы, может быть вычислена по формуле [Ландау, 1988, с. 82—85]:

$$\Delta W(\omega) = \frac{1}{2} \left| \int_{-\tau/2}^{\tau/2} F(t) \cos \omega t \cdot e^{-i\omega_0 t} dt \right|^2. \quad (1.38)$$

Чтобы найти, какую энергию получает от поля ансамбль таких осцилляторов, подверженных случайным возмущениям, полученное выражение усредняется с учетом экспоненциальной функции распределения количества молекул, которые могут взаимодействовать с полем, по времени между соударениями  $\tau$  в условиях броуновского движения:

$$R(\tau) = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right), \quad (1.39)$$

где  $\tau_0$  — среднее время между соударениями молекул. Для средней энергии, получаемой газом в зависимости от частоты внешней силы (что соответствует форме линии в газе), имеем



$$\Delta\bar{W}(\omega) = \frac{1}{\tau_0} \int_0^\infty \Delta W(\omega) \cdot R(\tau) d\tau \quad (1.40)$$

Сначала рассмотрим простейший случай, соответствующий ударному приближению:

$$\begin{aligned} F_0(t) &= 1, \text{ если } -\tau/2 \leq t \leq \tau/2 \\ &= 0 \text{ для всех других } t, \end{aligned} \quad (1.41)$$

что означает, что молекула-осциллятор взаимодействует с полем только в течение промежутка времени  $\tau$  между двумя мгновенными соударениями.

Для функции  $F_0$  интегралы в (1.38) и (1.40) берутся аналитически. Пользуясь соотношением  $1/\tau_0 \ll \omega_0$ , которое означает, что ширина резонансной линии много меньше, чем ее центральная частота, получаем

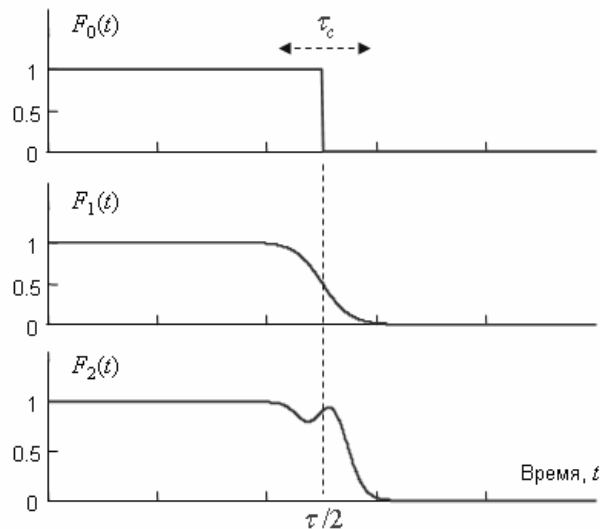
$$\Delta\bar{W} = \frac{1}{\tau_0} \int_0^\infty \Delta W \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right) d\tau \approx \frac{1}{4} \cdot \left( \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/\tau_0^2} + \frac{1}{(\omega + \omega_0)^2 + 1/\tau_0^2} \right) \quad (1.42)$$

и таким образом убеждаемся, что в случае ударного приближения форма линии соответствует классическому профилю Лоренца.

Теперь предположим, что переход осциллятора из состояния, когда он взаимодействует с внешней силой, в состояние покоя происходит плавно в течение некоторого промежутка времени (рис. 1.2). Для этого функцию действия внешней силы запишем в виде

$$F_1(t) = \frac{1}{2} \left( \tanh\left(\frac{4t + 2\tau}{\tau_c}\right) - \tanh\left(\frac{4t - 2\tau}{\tau_c}\right) \right), \quad (1.43)$$

где  $\tau_c$  — время перехода, что соответствует длительности соударения.



**Рис. 1.2.** Функция «переключения» состояния молекулы- при различных сценариях соударения (мгновенное, плавное монотонное, немонотонное). Показана только часть, соответствующая «выключению».

Видно, что при отстройках больше, чем  $1/(2\pi\tau_c) \sim 4 \text{ см}^{-1}$ , крыло линии начинает идти ниже функции Лоренца. Такое поведение называют *сублоренцевым*. Линейность этого спада в логарифмическом масштабе графика говорит о том, что спадание крыла происходит по экспоненциальному закону. Отметим, что сублоренцево поведение дальнего крыла получается при любой функции перехода, если она монотонна. Например, если функция линейная от  $t$ , то спадание крыла происходит пропорционально 4-й степени отстройки частоты.

Далее предположим, что кроме плавно нарастающего влияния приближающегося партнера по соударению, который выведет молекулу-осциллятор из состояния взаимодействия с полем, она успевает «почувствовать» не только само приближение, но и вращение партнера. То есть сделаем так, что внешняя сила включается и выключается не монотонно, а с осцилляциями (см. рис. 1.2). Для этого к функции  $F_1$ , переключающей состояние молекулы-осциллятора, добавим функцию, обеспечивающую плавное нарастание, а затем — затухание осцилляций во время переключения:

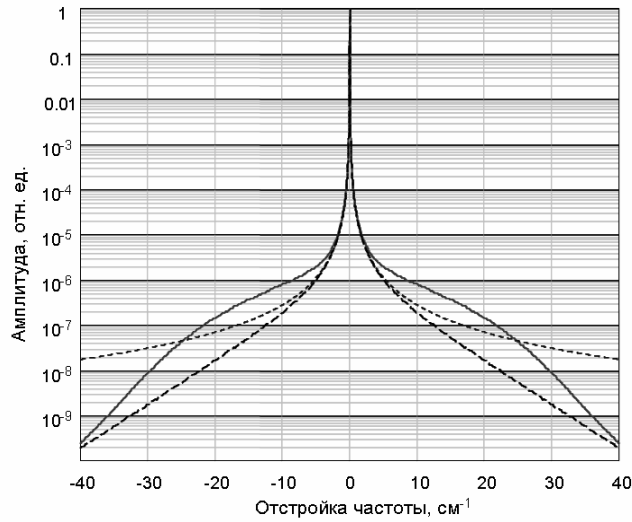
$$F_2(t) = F_1(t) + \frac{A_0}{2} \left[ \exp \left( -\frac{16 \left( t - \frac{\tau}{2} \right)^2}{\tau_c^2} \right) \cdot \sin^2 \left( \frac{2\pi t}{T_0} - \varphi \right) + \exp \left( -\frac{16 \left( t + \frac{\tau}{2} \right)^2}{\tau_c^2} \right) \cdot \sin^2 \left( \frac{2\pi t}{T_0} + \varphi \right) \right], \quad (1.44)$$

где параметры  $A_0$ ,  $T_0$  и  $\varphi$  отвечают соответственно за амплитуду, период и начальную фазу осцилляций. Численные значения этих параметров при моделировании формы получающейся линии выбирались так, чтобы результат обеспечивал наилучшее описание экспериментально наблюдаемого поглощения во вращательной и фундаментальных колебательных полосах водяного пара ([Serov, 2017] и разд. 3.2.2).

Несмотря на кажущуюся незначительность изменения вида переключающей функции (см. рис. 1.2), его результат оказывается существенным (рис. 1.3). В крыле линии на частоте отстройки, равной частоте осцилляций второго слагаемого функции  $F_2$ , возникает пологий «горб» ширина которого характеризуется временем соударения. В этой области отстроек крыло линии идет выше функции Лоренца (*суперлоренцево* поведение).

В обоих рассмотренных случаях принципиальным является лишь плавность процесса переключения и наличие в нем осцилляций. Конкретный вид функций  $F(t)$ , хотя и влияет на конечный результат, но выбран лишь из простоты и удобства их математического представления.

Из этого следует, что учет немгновенности столкновения приводит к тому, что частотная зависимость крыла линии, начиная с некоторой отстройки частоты от центра, отличается от лоренцевой  $1/v^2$ , и крыло линии, рассчитанное в ударном приближении, должно корректироваться, а затем плавно обрываться при отстройке  $v \sim (2\pi\tau_c)^{-1}$ .



**Рис. 1.3.** Форма дальних крыльев резонансной линии молекулы-осциллятора при различных сценариях включения / выключения возбуждающей внешней силы, показанных на рис. 1.2. Сплошная, пунктирная и точечная линии получаются соответственно при немонотонном ( $F_2$ ), плавном монотонном ( $F_1$ ) и мгновенном сценарии ( $F_0$ ).

Несмотря на значительные усилия, расчет формы дальнего крыла линии по-прежнему остается нерешенной проблемой спектроскопии. Известные теоретические модели (см., например, [Tvorogov, 1995; Bogdanova, 2010]) очень сложны, и для их применения требуется слишком много эмпирических параметров. Проведение расчетов из первых принципов пока тоже не представляется возможным. В связи с этим в моделях распространения излучения в атмосфере для учета вклада резонансных линий часто используют предложенную в работе [Clough, 1989] «усеченную» форму линии, в которой дальние крылья линии обрезаются на частоте отсечки  $\nu_{cut}$ , а сама линия «осаживается» так, что при отстройках, превышающих частоту отсечки, поглощение в линии считается нулевым:

$$I_c^{VWcut}(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\nu}{\nu_0} \left( I_c^{cut}(\nu, \nu_0) + I_c^{cut}(\nu, -\nu_0) \right),$$

$$I_c^{cut}(\nu, \nu_0) = \begin{cases} \frac{\Delta\nu_c}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_c^2} - \frac{\Delta\nu_c}{\nu_{cut}^2 + \Delta\nu_c^2}, & \text{если } |\nu - \nu_0| \leq \nu_{cut} \\ 0, & \text{если } |\nu - \nu_0| > \nu_{cut} \end{cases} \quad (1.45)$$

При  $\nu_{cut} \rightarrow \infty$  усеченный профиль переходит в исходный. Оставшуюся после усечения часть контура линии относят к нерезонансному поглощению, которое моделируется отдельно.

Для линий водяного пара в моделях распространения излучения в атмосфере используется  $\nu_{cut} = 25 \text{ см}^{-1}$  [Clough, 1989; Rosenkranz, 1998]. Это соответствует тому, что двигающаяся со средней тепловой скоростью молекула  $\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре пролетает расстояние примерно равное  $\sim 1,8 \text{ \AA}$ . Это больше характерного геометрического размера молекулы, но меньше радиуса исключенного объема ( $\sim 2,5 \text{ \AA}$ ) и значительно меньше радиуса эффективного

сечения столкновения, определяемого спектроскопическими методами ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ), что указывает на то, что используемая для частоты отсечки величина может быть несколько завышена.

### 1.3. Нерезонансное поглощение

Нерезонансное поглощение было обнаружено при исследовании поглощения инфракрасного излучения водяным паром. Эти исследования были инициированы изучением прохождения солнечного света через атмосферу еще в XVIII—XIX веках. Полосы поглощения водяного пара наблюдались еще в конце XIX века [Rubens, 1898]. В 1932 году в работе [Brunt, 1932] отмечается, что спектр выглядит так, как будто полосы расположены на фоне непрерывного поглощения. Это «избыточное поглощение» между полосами отмечалось и в работах [Elsasser, 1938-1, -2], а несколько позднее выяснилось, что оно присутствует и внутри полос, проявляясь в промежутках между резонансными линиями [Van Vleck, 1947; Жевакин, 1963]. Это поглощение оставалось необъяснимым, несмотря на разработку все более и более точных форм резонансных линий. Из-за плавной зависимости от частоты его называли *континуальным поглощением*, или континуумом. В широком спектральном диапазоне континуум водяного пара выглядит как небольшая, заметная лишь в логарифмическом масштабе подставка, напоминающая по форме огибающую спектра, на которой расположены резонансные линии. Резонансное поглощение в центрах полос может превышать континуальное более чем на три порядка. Однако в промежутках между линиями это отличие уменьшается и, например, в мм диапазоне длин волн в так называемых *микроокнах прозрачности* атмосферы вклад континуума может даже превышать вклад резонансных линий до 10 раз. Дискуссия о природе континуума не прекращается до настоящего времени (см., например, обзор [Shine, 2012] и ссылки в нем).

Дальние крылья интенсивных резонансных линий в формировании континуума изначально рассматривались как наиболее вероятный механизм его формирования [Elsasser, 1938-1]. Некоторые выводы о вкладе дальних крыльев резонансных линий могут быть сделаны на основании расчетов в квазистатическом приближении, когда считается, что при столкновении поглощающая молекула находится в постоянном поле другой молекулы. Для водяного пара такие расчеты были впервые сделаны Розенкранцем [Rosenkranz, 1987] и получили развитие в работах Ма и Типпинга в 1990—2008 годах ([Ma, 2008] и ссылки там). Они удовлетворительно согласуются с наблюдаемым континуумом между колебательно-вращательными полосами, но дают заниженное значение внутри полос. Более точная оценка величины вклада крыльев могла бы быть сделана на основании расчетов формы линии из первых принципов. Однако, такие расчеты возможны в настоящее время лишь для небольших отстроек частоты (см., например, [Hartmann, 2013]).

### 1.3.1. Эмпирическое описание континуума

Из-за отсутствия строгого физического подхода, объясняющего все известные свойства континуума, для его учета во всех современных моделях распространения излучения в атмосфере пользуются эмпирическими формулами. Проблема состоит в том, что континуум не является измеряемой величиной. Общепринятым в настоящее время определением континуального поглощения является формула:

$$\alpha_{continuum} = \alpha_{total} - \sum \alpha_{lines}. \quad (1.46)$$

Особенность этого выражения состоит в том, что измеряется  $\alpha_{total}$ , а континуумом считается все, что остается после вычитания из него суммарного расчетного вклада всех резонансных линий, дающих вклад в измеренное поглощение. Выбор числа учитываемых линий, их форма и параметры играют существенную роль.

Для параметризации полученного континуума используют эмпирические модели. При моделировании атмосферного континуума в мм диапазоне волн часто используют модель Либе [Liebe, 1984-1]:

$$\alpha_c(\nu, T) = \left( C_{ss} p_{ss}^2 \left( \frac{T_0}{T} \right)^{x_{ss}} + C_{fs} p_f p_s \left( \frac{T_0}{T} \right)^{x_{fs}} + C_{ff} p_f^2 \left( \frac{T_0}{T} \right)^{x_{ff}} \right) \cdot \left( \frac{T_0}{T} \right)^3 \cdot \nu^2. \quad (1.47)$$

где  $C$  и  $x$  — эмпирически определяемые коэффициенты. В частном случае, относящемся к параметризации континуума в атмосфере ( $s = \text{H}_2\text{O}$ ,  $f = \text{O}_2 + \text{N}_2$ ), говорят соответственно о квадратичной, линейной и не зависящей от влажности компоненте континуума.

Второй, наиболее известный в настоящее время подход к эмпирическому описанию континуума основан на предположении, что континуум обусловлен неизвестным поведением дальних крыльев резонансных линий. Для коррекции крыла используется эмпирическая  $\chi$ -функция, являющаяся функцией отстройки частоты от центра [Clough, 1989; Mlawer, 2012]. Она имеет варьируемые параметры (одинаковые для всех линий), позволяющие увеличивать или уменьшать скорость спадания крыльев с ростом отстройки частоты по сравнению с лоренцевыми крыльями.

Общим недостатком эмпирических моделей является то, что они могут надежно предсказать поглощение лишь в той области параметров, для которой имеются экспериментальные данные.

### 1.3.2. Бимолекулярное поглощение как результат столкновительного взаимодействия

Ключевой для современного понимания парного столкновительного взаимодействия молекул и его связи с неидеальностью газов является работа [Storgyn, 1959], в которой анализируются столкновения бесструктурных мономеров. Попытка обобщения результатов этой рабо-

ты на столкновительное взаимодействие неполярных молекул с полярными, полярных с полярными, а также на взаимодействие с ионами сделана в работе [Calo, 1974]. В последующем эти идеи развивались в работах Вигасина ([Vigasin, 2003] и ссылки там), который учел анизотропию потенциала взаимодействия и показал, что учет вращательных степеней свободы мономеров оказывает значительную роль на результат столкновения.

Приведем основные положения этого подхода.

### ***Что происходит при соударениях молекул***

Результат столкновения двух молекул в газе полностью определяется их относительной скоростью сближения, прицельным расстоянием и потенциалом взаимодействия. Учет углового момента, соответствующего вращению пары сталкивающихся молекул относительно общего центра масс даже для бесструктурных мономеров приводит к наличию минимума и максимума на кривых эффективной потенциальной энергии, характеризующих движение пары. Это означает, что сталкивающаяся молекулярная пара может оказаться внутри потенциальной ямы, образуя двойную молекулу или *димер*. Ее полная внутренняя энергия больше энергии диссоциации. Однако при удачном соударении с третьей молекулой такая пара может передать ей избыточную энергию и оказаться в стабильном состоянии. Это означает, что столкновения молекул в газах могут приводить к формированию новых молекул, являющихся новыми поглощающими излучение объектами со своими характерными спектрами.

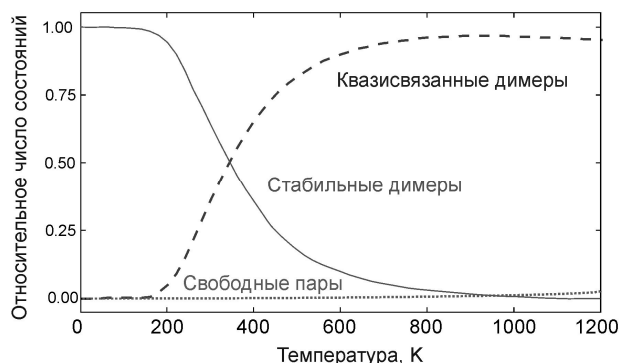
Всевозможные пары молекул в газе могут быть условно поделены на *связанные* (или истинно-связанные, или *стабильные*) димеры, *квазисвязанные* (или *метастабильные*) димеры, и свободные пары.

Учет анизотропии, возникающей при столкновениях многоатомных молекул, приводит к тому, что квазисвязанные парные состояния могут образовываться не только путем вращения пары молекул, но и из-за наличия внутренних степеней свободы мономеров. При этом избыток кинетической энергии пары переходит, например, во внутреннее вращение мономеров в димере относительно общей связи или в их другие степени свободы, что может увеличить время жизни метастабильного димера.

В общем случае потенциал взаимодействия зависит как от расстояния между центрами масс молекул, так и от числа внутренних угловых координат, которые определяют относительную ориентацию мономеров относительно друг друга.

Подход, позволяющий оценить количество различных парных состояний, был предложен в работе [Vigasin, 1991]. Точный вид необходимого для этого потенциала межмолекулярного взаимодействия является в настоящее время одной из основных проблем современной спектроскопии при исследовании столкновительных эффектов. Тем не менее применение упрощений позволяет получать оценки, дающие возможность делать качественно правильные выводы. В

качестве примера на рис. 1.4 показаны результаты этих расчетов относительных долей парных состояний для водяного пара в приближении гармонического осциллятора и жесткого волчка [Vigasin, 1991].



**Рис. 1.4.** Относительные доли парных состояний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от температуры [Vigasin, 1991]. Стабильным димерам соответствует сплошная линия, квазисвязанным — пунктирная, свободным парам — точечная.

Они позволяют судить о температурной зависимости относительных долей парных состояний. При очень низких температурах в газах доминируют связанные состояния. С ростом температуры их число быстро уменьшается и становится пренебрежимо малым при температурах, примерно соответствующих удвоенной энергии диссоциации димера по межмолекулярной связи ( $kT \sim 2D_0$ ). Число метастабильных состояний с ростом температуры сначала резко возрастает за счет уменьшения доли связанных состояний и доминирует при температурах, примерно соответствующих энергии диссоциации, а затем медленно уменьшается за счет монотонного роста числа свободных пар, вклад которых в обычных для атмосферы условиях пренебрежимо мал и становится ощутимым лишь при высоких температурах.

Отметим, что для практических приложений вопрос о временах жизни метастабильных состояний не менее важен, чем вопрос о количестве этих состояний. Для ответа на этот вопрос также необходимо знание потенциала взаимодействия. Тогда время жизни может быть рассчитано из вероятности туннелирования через потенциальный барьер в каждом метастабильном состоянии димера.

### ***Вириальное уравнение состояния газа и димеризация молекул***

Термодинамическое уравнение состояния газа непосредственно связано со столкновительным взаимодействием молекул. Количество образующихся молекулярных комплексов можно оценить, пользуясь эмпирической информацией о неидеальных свойствах газа.

Рассмотрим уравнение состояния газа, записанное в вириальной форме:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots, \quad (1.48)$$

где  $p$ ,  $R$ ,  $V_m$  — это давление, универсальная газовая постоянная и молярный объем, а  $B$  и  $C$  — второй и третий вириальные коэффициенты, являющиеся функциями температуры  $T$ .

Для оценки количества димеров, образующихся в газе в равновесных термодинамических условиях, пользуются *константой равновесия*, которую определяют через парциальные давления исходных и конечных продуктов реакции димеризации:

$$\frac{P_d}{P_m^2} = K_2^p = K_2. \quad (1.49)$$

где индексы  $m$  и  $d$  соответствуют мономерам и димерам.

Константа равновесия димеров может быть представлена в виде суммы составляющих, соответствующих метастабильным и связанным димерам  $K_2 = K_m + K_b$ . Можно показать (приложение 1.2), что она связана со вторым вириальным коэффициентом и исключенным объемом  $b_0$  следующим соотношением [Storgyn, 1959]:

$$B(T) = b_0 - K_2 \cdot RT. \quad (1.50)$$

Второй вириальный коэффициент уравнения соответствует всем парным взаимодействиям молекул и может быть разбит на три части:

$$B(T) = B_f(T) + B_m(T) + B_b(T), \quad (1.51)$$

где  $B_f$  отвечает за свободные пары,  $B_b$  учитывает наличие в равновесном газе стабильных димеров, а  $B_m$  — метастабильных. Это означает, что

$$B_b(T) = -K_b(T) \cdot RT, \quad B_m(T) = -K_m(T) \cdot RT, \quad B_f(T) = b_0. \quad (1.52)$$

Из выражения (1.50) следует, что суммарное количество димеров, образующихся в газе, можно найти, зная величину исключенного объема и второго вириального коэффициента уравнения состояния. Для численных оценок можно использовать результаты работы [Третьяков, 2011], в которой известные термодинамические данные о плотности водяного пара при различных давлениях и температурах используются для параметризации второго вириального коэффициента (приложение 1.3). Совместно с проведенным анализом известных к настоящему времени данных об исключенном объеме водяного пара (приложение 1.4) это позволяет получить эмпирическую аппроксимирующую функцию для константы равновесия димеров:

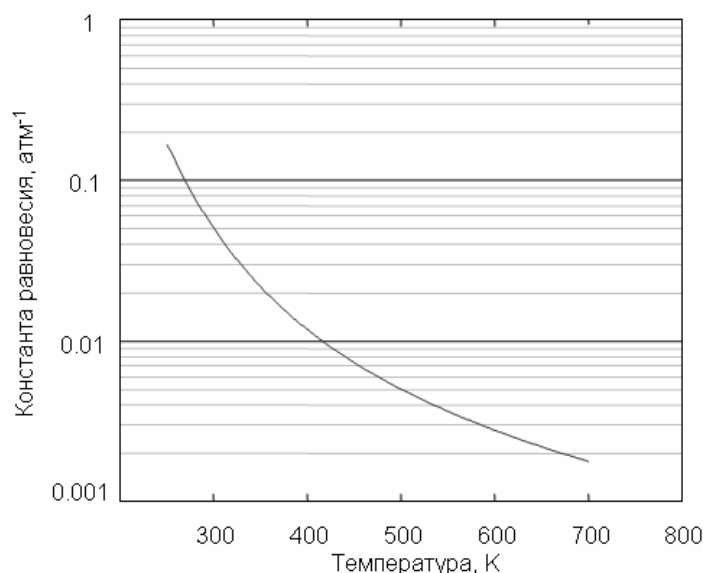
$$K_2(T) = \exp \left( \frac{\sum_{i=0}^5 c_i T^i}{T} \right). \quad (1.53)$$

Найденные коэффициенты функции соответствуют значению  $b_0 = 38,5 \text{ см}^3/\text{моль}$  [Hirshfelder, 1942]. Учет его температурной зависимости, сделанной на основе чисто классиче-



ских представлений в работе [Leforestier, 2014] практически не влияет на величину константы равновесия в диапазоне атмосферных температур — отличие не превышает 3 %. Коэффициенты  $c_0 = 2183,3$ ;  $c_1 = -12,66$ ;  $c_2 = 0,012122$ ;  $c_3 = -1,69 \cdot 10^{-5}$ ;  $c_4 = 1,0485 \cdot 10^{-8}$ ;  $c_5 = -2,4717 \cdot 10^{-12}$  подобраны так, что значения функции соответствуют константе равновесия в единицах атмосфера в минус первой степени. Отклонение функции (1.53) от данных, получающихся в численных расчетах не превышает 0,8 % в диапазоне температур 273—1275 К. Отклонение нарастает до 10 % при экстраполяции вниз до 200 К и вверх до 1500 К.

Полученная зависимость  $K_2$  от температуры показана на рис. 1.5. Из нее следует, что, например, в обычных комнатных условиях при 21 °С и относительной влажности 50 %, когда парциальное давление паров воды составляет около 9 торр, парциальное давление димеров составляет около 5 мторр.



**Рис. 1.5.** Температурная зависимость константы димеризации водяного пара, найденная по термодинамическим данным о водяном паре с помощью выражения (1.50).

### *Столкновительное взаимодействие молекул в газовых смесях*

Процессы, происходящие при столкновениях молекул различных типов, в принципе такие же, как для одинаковых молекул. Если выполняется приближение двойных соударений, то и в газовой смеси константы равновесия как стабильных, так и квазисвязанных димеров, состоящих из двух одинаковых молекул, определяются в первом приближении только величиной парциального давления соответствующего мономера и не зависят ни от газокинетических свойств, ни от парциальных давлений других газов в этой смеси. Единственной причиной того, что количество димеров, образующихся в чистом газе, может отличаться от количества таких же димеров в присутствии молекул других газов, является появление так называемых *гетеродимеров*,

т. е. двойных молекул, образованных молекулами разных газов. Гетеродимеры будут уменьшать количество мономеров, доступных для реакции образования димеров. Однако в реальных слабо димеризующихся газах это уменьшение незначительно.

### *Нужно ли учитывать тройные молекулы*

Очевидно, что если в равновесном газе образуются димеры, то всегда существует вероятность столкновения димера с мономером и образования тройной молекулы (тримера) точно таким же образом, как образуются димеры. Из тримера в результате столкновений может получиться тетрамер, затем пентамер и т. д. Несмотря на то что образование молекулярных кластеров происходит в результате нескольких соударений, их константы равновесия по аналогии с константой димеризации (1.49) могут быть определены через парциальные давления мономера и кластера:

$$K_n^p = \frac{P_l}{P_m^n} = K_n, \quad (1.54)$$

где число  $n$  соответствует количеству мономеров в кластере. Как и для димеров, эти константы являются функциями температуры.

Можно показать, что константа равновесия тримеров  $K_3$  связана с третьим вириальным коэффициентом уравнения состояния (приложение 1.3), константа тетрамеров  $K_4$  — с четвертым и т. д.

Для ответа на вопрос, нужно ли при моделировании атмосферного поглощения учитывать существование кластеров более высокого порядка, чем димеры, проанализируем вклады в уравнение состояния водяного пара второго и третьего вириальных коэффициентов в атмосферных условиях. Выбор водяного пара для этого анализа связан с тем, что (а) его термодинамические свойства очень хорошо изучены, (б) молекулы воды подвержены кластеризации в большей степени, чем молекулы остальных основных атмосферных газов, (в) из-за наличия большого дипольного момента эти комплексы поглощают излучение значительно больше, чем комплексы других газов.

Максимальное количество влаги в земной атмосфере находится в тропической зоне. В этих условиях (возьмем для определенности температуру 37 °С и относительную влажность 100 %) второй член правой части уравнения (1.48) составляет  $-2,5 \cdot 10^{-3}$ , а третий —  $-1,8 \cdot 10^{-5}$ . Это означает, что во всех типичных для земной атмосферы условиях тройными взаимодействиями молекул водяного пара можно пренебречь. Отсюда следует вывод, что нерезонансное поглощение в земной атмосфере обусловлено парами взаимодействующих молекул. Именно поэтому в работах, посвященных континууму, часто встречается термин *бимолекулярное поглощение*.

### 1.3.3. Принципы моделирования спектра бимолекулярного поглощения

Учитывая, что вероятность столкновения молекул двух типов в единицу времени в единице объема прямо пропорциональна произведению концентраций (или парциальных давлений) этих молекул в газовой смеси, спектр бимолекулярного поглощения можно представить в виде

$$\alpha_{bimolecular} = \sum_{\text{all pairs}} \sum_{i=1}^3 [C_i^{g_{as_1} - g_{as_2}}(\nu, T) \cdot p_1 p_2], \quad (1.55)$$

где первое суммирование по  $i$  дает общий спектр трех вышеперечисленных парных состояний сталкивающихся молекул, которые могут быть одинаковыми или принадлежать разным атмосферным газам (1 и 2),  $C_i$  — это спектры соответствующих парных состояний с учетом числа состояний, а  $p_1$  и  $p_2$  — парциальные давления этих газов; второе суммирование делается по всем возможным парам атмосферных газов.

#### *Поглощение, связанное со свободными парами молекул*

Напомним, что здесь речь идет лишь о дополнительном поглощении, возникающем в газе из-за столкновительного взаимодействия молекул. При столкновении молекул, составляющих свободные пары, происходит их однократное сближение с последующим расталкиванием. Во время сближения в молекуле, попадающей в поле партнера по соударению, имеет место дополнительное кратковременное перераспределение зарядов, т. е. дополнительная поляризация, величина которой пропорциональна силе взаимодействия. Благодаря этому молекула сильнее взаимодействует с излучением, что приводит к увеличению поглощения.

Возникновение дипольного момента во время соударений в неполярных молекулах, например таких, как водород, азот, кислород, углекислый газ, подтверждается наблюдением в спектрах полос поглощения, располагающихся как раз там, где они были бы при наличии у этих молекул дипольных моментов. А наблюдаемую ширину и даже форму полос можно приблизительно смоделировать, используя известные значения вращательных постоянных этих молекул как сумму резонансных линий, соответствующих разрешенным правилами отбора переходам, однородно уширенных коротким временем существования наведенного (столкновительно-индуцированного) дипольного момента (см., например, [Allin, 1967; Ho, 1971; Vigasin, 1996]). Пример расчета поглощения, связанного с наведенным межмолекулярными соударениями дипольным моментом в азоте, кислороде и их смеси, в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн можно найти в работе [Boissoles, 2003].

В полярных молекулах во время столкновения происходит кратковременное увеличение дипольного момента. Соответствующее поглощение обусловлено этим дополнительным наведенным дипольным моментом. Оно должно наблюдаться как слабая «подставка» в области ре-

зонансных полос поглощения, совпадающая с формой полос, уширенных коротким временем существования дополнительного диполя.

Для чистого водяного пара результаты расчета такого поглощения можно найти в работе [Leforestier, 2010]. Они неплохо согласуются с простейшей оценкой [Третьяков, 2015], для которой использовались данные расчетов из первых принципов [Ikeda, 2010] среднего дипольного момента молекулы воды при различных плотностях и температурах, а спектр поглощения рассчитывался как сумма уширенных коротким временем соударения чисто вращательных линий молекулы воды.

Результаты расчетов поглощения, связанного с наведенным дипольным моментом в азоте при соударении молекул азота с молекулами воды, представлены в работе [Brown, 2003].

Во всех случаях результаты расчетов и оценок свидетельствуют о том, что поглощение такого типа при характерных для земной атмосферы температурах, давлениях и влажностях пренебрежимо мало по сравнению с наблюдаемым континуальным поглощением.

### *Поглощение стабильными димерами*

Стабильные димеры, образующиеся в атмосфере в результате межмолекулярных соударений и имеющие внутреннюю энергию меньше энергии диссоциации, являются фактически такими же многоатомными молекулами, как многие другие молекулы атмосферных газов. Для расчета частот, интенсивностей и всех прочих параметров резонансных линий в их спектрах можно использовать такие же методы, как и для обычных молекул, что подтверждается многочисленными исследованиями спектров димеров в холодных молекулярных пучках.

Поскольку континуальное поглощение излучения атмосферой в наибольшей степени определяется ее влажностью, то наибольший интерес представляют димеры воды  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  и гетеродимеры  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$  и т. д. Наиболее исследованным из них является димер воды.

#### *Димер воды и его спектр*

Исследования спектров димера воды в холодных молекулярных пучках [Dyke, 1974; Fraser, 1989; Keutsch, 2003-1; Moudens, 2009], в матрицах инертных газов [Bentwood, 1980; Bouteiller, 2004; 2011] и в гелиевых нанокляпях [Куянов, 2010] позволили утвердить димер воды как физическую сущность, определить его равновесную структуру, разобраться в его сложной внутренней динамике, определить характерные частоты и интенсивности фундаментальных колебаний.

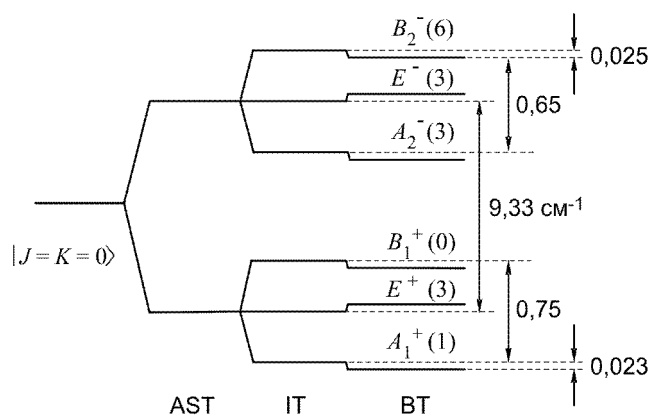
Конфигурация димера была установлена в 70-х годах прошлого века с помощью подбора структурных параметров, удовлетворяющих результатам измерения частот нескольких первых вращательных переходов димера, линии которых наблюдались в холодных молекулярных пуч-

ках [Dyke, 1974]. Эталонными в настоящее время считаются параметры равновесной конфигурации димера, определенные с помощью высокоточных расчетов из первых принципов [Tschumper, 2002].

Подробное рассмотрение особенностей внутримолекулярной динамики димера воды можно найти в работах [Coudert, 1990; Pugliano, 1993; Braly, 2000-1, -2; Huang, 2008-1; Kelly, 2010; Leforestier, 2012; Kjaergaard, 2008] и в приведенных там ссылках.

Из равновесной структуры димера следует, что он представляет собой слабо асимметричный вытянутый волчок с постоянным дипольным моментом, направленным практически вдоль оси волчка. Из-за наличия одинаковых ядер и плоскости симметрии молекула димера имеет восемь энергетически эквивалентных конфигураций. Переход из одной конфигурации в другую может происходить за счет туннелирования через три довольно низких потенциальных барьера. Туннелирование через самый низкий барьер ( $160\text{--}170\text{ см}^{-1}$ ) приводит к обмену протонов в акцепторе. Соответствующее движение называют *акцепторным переключением*. Оно расщепляет каждый колебательно-вращательный уровень димера на два. Второй, наиболее вероятный туннельный переход приводит к обмену мономеров ролями — акцептор становится донором и наоборот. Соответствующее движение называют *обменом*. Оно может идти двумя способами [Coudert, 1990], отличающимися направлением вращения мономеров относительно их осей симметрии. Высота барьеров составляет около  $200\text{ см}^{-1}$  и  $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ . Это туннелирование приводит к расщеплению на три каждого из подуровней, возникающих в результате акцепторного переключения. Последним типом туннелирования в димере является движение, в результате которого протоны донора меняются местами. Движение называют *бифуркационным*. Высота этого барьера по разным оценкам составляет от  $400$  до  $1000\text{ см}^{-1}$ . Это туннелирование приводит к небольшому сдвигу расщепленных подуровней, но не приводит к их дальнейшему расщеплению. Диаграмма расщепления нижнего вращательного уровня представлена на рис. 1.6.

Буквами *A*, *B* и *E* обозначен тип симметрии уровней по принятой классификации [Fraser, 1991], а в скобках приведен статистический вес уровней. Справа показана приблизительная величина расщепления и сдвига уровней (в  $\text{см}^{-1}$ ). При  $|K| > 0$  из-за асимметрии димера снимается вырождение уровней по четности, что приводит к дополнительному расщеплению подуровней с симметрией *A* и *B* на два, и каждый колебательно-вращательный уровень  $0$  оказывается расщепленным не на 6, а на 10 подуровней. Анализ возможных колебаний в димере воды был впервые проделан в работе [Reimer, 1984]. Всего имеется 12 нормальных колебательных мод. Шесть из них соответствуют внутримолекулярным колебаниям O—H-связей мономеров. Частоты этих мод близки к частотам мод мономера. Остальные шесть мод соответствуют низкочастотным межмолекулярным колебаниям мономеров в молекуле димера.



**Рис. 1.6.** Расщепление вращательного уровня димера воды  $J = 0, K = 0$  в результате туннельных движений AST (acceptor switch tunneling), IT (interchange tunneling) и BT (bifurcation tunneling).

Следует отметить, что из-за сильного ангармонизма межмолекулярных колебаний димера комбинационные моды низкочастотных колебаний могут иметь значительную интенсивность, сравнимую с интенсивностью фундаментальных высокочастотных колебаний. Поэтому идентификация наиболее высокочастотных мод, например, соответствующих изгибам водородной связи в плоскости симметрии молекулы и в перпендикулярной к ней плоскости, не может пока считаться окончательной. Частоты этих мод измерены только в холодных неоновых и водородных матрицах, которые могут оказывать влияние на колебания димера, и идентификация этих мод не была поддержана строгими расчетами из первых принципов.

Четыре низкочастотные моды попадают в диапазон  $50\text{--}150\text{ см}^{-1}$ . Эти моды, их обертоны и комбинационные колебания образуют тысячи состояний, которые при комнатной температуре ( $kT \sim 200\text{ см}^{-1}$ ) оказываются заселенными в достаточной мере, чтобы внести заметный вклад в спектр димера. В каждом из этих состояний имеется полный набор инверсионно-вращательных уровней, число разрешенных переходов между которыми, и следовательно резонансных линий в спектре, многократно превосходит число уровней. Столь значительное количество спектральных линий в условиях столкновительного уширения приводит к тому, что резонансный спектр димера в пределах его колебательно-вращательных полос представляется непрерывным в широкой спектральной области, что позволяет рассматривать его (как минимум, в атмосферных приложениях) как одну из составляющих нерезонансного поглощения.

Для того чтобы сделать простейшую оценку коэффициента поглощения излучения димерами в области его вращательного спектра, нужно знать его равновесную геометрическую структуру и дипольный момент, включая его ориентацию относительно молекулярных осей. Структура димера определяет общий вид его вращательного спектра, а дипольный момент — его интегральную интенсивность. Димер воды по структуре близок к сильно вытянутому сим-

метричному волчку. Расчет энергетических уровней и спектра для такой молекулы в приближении жесткого волчка (см., например, [Townes, 1955]) не многим сложнее, чем для двухатомной. Значения вращательных постоянных и проекций дипольного момента на главные оси вращения димера можно взять из имеющихся экспериментальных или расчетных данных. Эффекты туннелирования, из-за которых вращательные уровни димера расщепляются на множество подуровней, а в спектре вместо каждой вращательной линии наблюдается целая группа, не меняют исходного статистического веса уровней. Поэтому суммарная интенсивность группы линий в точности равна интенсивности соответствующей одиночной линии жесткого волчка. Учет туннельных эффектов, таким образом, в первом приближении эквивалентен равномерному уширению линий полученного спектра жесткого волчка вплоть до полного размывания его вращательной структуры. Интегральная интенсивность спектра при этом должна сохраняться.

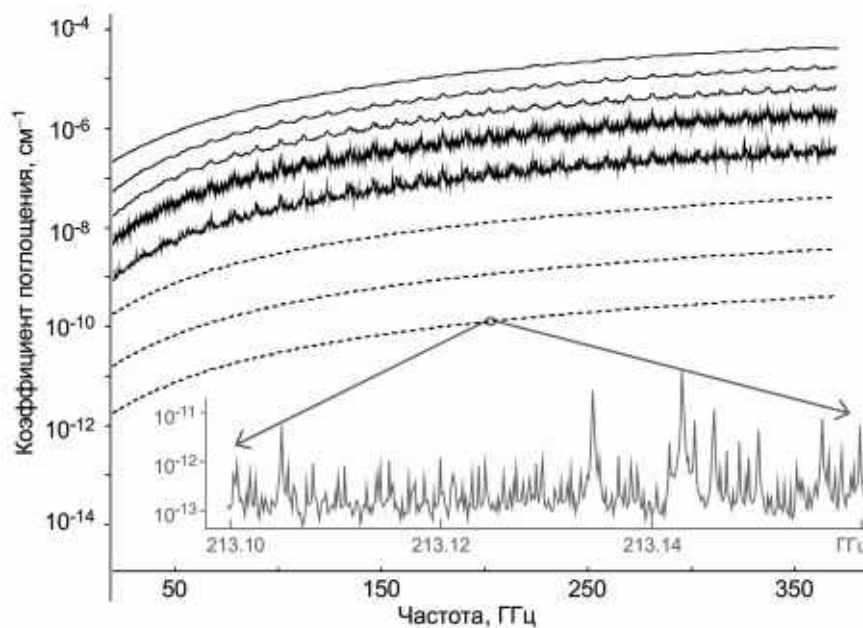
Для димера воды подобные расчеты можно найти, например, в работах [Викторова, 1970; Вигасин, 1983; Крупнов, 2007]. В работе [Викторова, 1970], кроме того, учитывается возможность внутреннего заторможенного вращения, начинающегося с «крутильных колебаний» одного мономера относительно другого.

Наиболее строгие и точные расчеты диаграммы спектра димера воды при типичных для земной атмосферы температурах, исходящие из первых принципов и опирающиеся на совокупные результаты предшествующих теоретических и экспериментальных исследований, представлены в работе [Scribano, 2007]. В ней тоже используется приближение симметричного волчка, и они выполнены лишь для мм-субмм области, в которой влияние нежесткости димера на его спектр значительно меньше, чем в ИК диапазоне. При расчетах явным образом учитывались все возможные вращательно-колебательно-инверсионные переходы димера вплоть до порога диссоциации водородной связи.

Для построения картинки спектра нужно оценить параметр столкновительного уширения его резонансных линий. Следуя работе [Крупнов, 2009], используем известный в спектроскопии факт, что величина параметра уширения примерно пропорциональна дипольному моменту партнеров по соударению. Например, самоуширение линий молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (дипольный момент 1,87 Д) составляет около 20 МГц/торр [Rothmann, 2013], а линий молекулы метилцианида  $\text{CH}_3\text{CN}$  (дипольный момент 3,9 Д) — около 50 МГц/торр [Fabian, 1998]. Тогда для линий димера воды, дипольный момент которого составляет около 2,6 Д [Odutola, 1966], параметр столкновительного уширения должен составлять около 30 МГц/торр. Отметим, что этот способ дает завышенное значение параметра, поскольку в равновесном водяном паре димеры будут преимущественно сталкиваться с мономерами.

Результаты расчетов спектра димера воды, выполненных с использованием этой оценки для миллиметрового диапазона длин волн, приведены на рис. 1.7. Они демонстрируют зависи-

мость димерного поглощения от давления равновесного водяного пара, в котором наблюдается спектр. Густой и очень нерегулярный спектр высокого разрешения димера (на вставке на рис. 1.7 показан его маленький фрагмент при давлении 0,1 торр) размывается при повышении давления из-за столкновительного уширения и полностью сливается в гладкое нерезонансное поглощение уже при давлении водяного пара около 100 торр. В промежуточной области давлений видно, что на фоне нерезонансной «подставки» в спектре наблюдается последовательность равноотстоящих друг от друга пиков. Анализ спектра, выполненный в работе [Курнов, 2009], показывает, что каждый пик образован большим числом слившихся линий, соответствующих  $J \rightarrow J + 1$  переходам между уровнями с симметрией  $E_1$  с различными значениями  $K$  в разных колебательных состояниях димера.

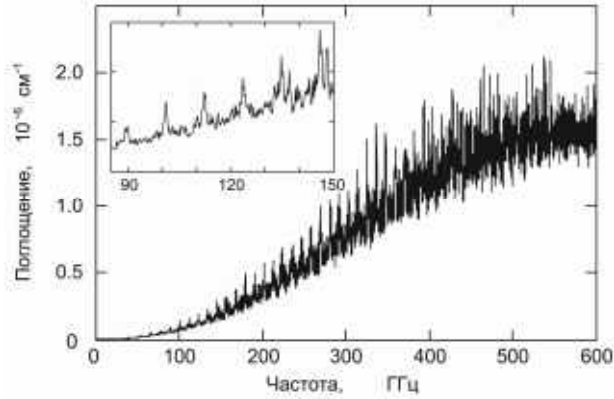


**Рис. 1.7.** Рассчитанный из первых принципов спектр  $(\text{H}_2\text{O})_2$  в равновесном водяном паре при давлениях (снизу вверх) 0,1; 0,3; 1; 3; 7; 13; 21 торр и комнатной температуре. Для трех нижних спектров пунктиром показаны только их сглаженные огибающие. Верхний спектр соответствует 80 торр и 350 К.

В работе [Fraser, 1989] показано, что частоты линий таких переходов образуют квазиэквидистантные последовательности, аналогичные спектрам полярных двухатомных молекул. Наибольшей интенсивностью обладают серии при  $K = 0$  в основном колебательном состоянии, что соответствует вращению молекулы димера относительно оси с максимальным моментом инерции. Следовательно, положения наблюдаемых в спектре пиков будут в значительной степени определяться частотами именно этих переходов. С ростом частоты вращения молекулы растут эффекты нежесткости и накапливаются отличия в положениях однотипных переходов молекулы в разных колебательных состояниях. Это приводит к постепенному уширению вра-



щательных пиков в спектре димера и их полному размыванию на частотах выше примерно 350 ГГц (рис. 1.8).



**Рис. 1.8.** Рассчитанный из первых принципов спектр димера воды в равновесном водяном паре при температуре 270 К и давлении 3 торр [Krupnov, 2009].

Отметим, что ограниченная точность расчетов из первых принципов, как и приближенность оценки столкновительного уширения линий димера, позволяет получить лишь качественную картинку спектра, поэтому авторы расчетов [Scribano, 2007] предложили для атмосферных приложений, использующих диапазон длин волн до 1 мм, его аппроксимацию эмпирическим выражением вида (1.47):

$$\alpha(\nu, T) = 7,27 \cdot 10^{-8} \left( \frac{300}{T} \right)^{10,67} \nu^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^2, \quad (1.56)$$

которое дает значение коэффициента поглощения излучения димерами водяного пара (в дБ/км) в диапазоне температур 257—327 К, если давление водяного пара выражено в гектопаскалях, а частота в гигагерцах.

Более детальная модель спектра димера, учитывающая наличие в нем последовательности пиков, предложена в работе [Odintsova, 2014]. Она основана на том, что пики в спектре димера могут быть аппроксимированы суммой лоренцевых контуров, а оставшуюся часть спектра можно аппроксимировать квадратичным полиномом. В модели эмпирически учитывается зависимость ширины пиков от давления, а также общая зависимость интенсивности спектра от температуры и давления:

$$\alpha(\nu, T, p) = \left[ 4,29 \cdot 10^{-11} \nu^2 \left( \frac{T_0}{T} \right)^{-3,8} + \sum_J \frac{I_J \gamma_J}{(\nu - \nu_J)^2 + \gamma_J^2} \right] \cdot \left( \frac{T_0}{T} \right)^{13,5} \left( \frac{p}{p_0} \right)^2, \quad (1.57)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu$  — частота, ГГц,  $p$  — давление водяного пара, торр;  $T_0 = 296$  К;  $p_0 = 13$  торр;  $J$  — номер пика, соответствующий вращательному квантовому числу перехода  $J \rightarrow J + 1$ ,

$$\gamma_J = (0,108 \cdot J - 4,43 \cdot 10^{-5} \cdot J^3) + 0,03(p - 13), \quad (1.58)$$

— эффективная ширина пика, ГГц;

$$I_J = 6,3 \cdot 10^{-11} J^4 \exp(-0,0872 \cdot J), \quad (1.59)$$

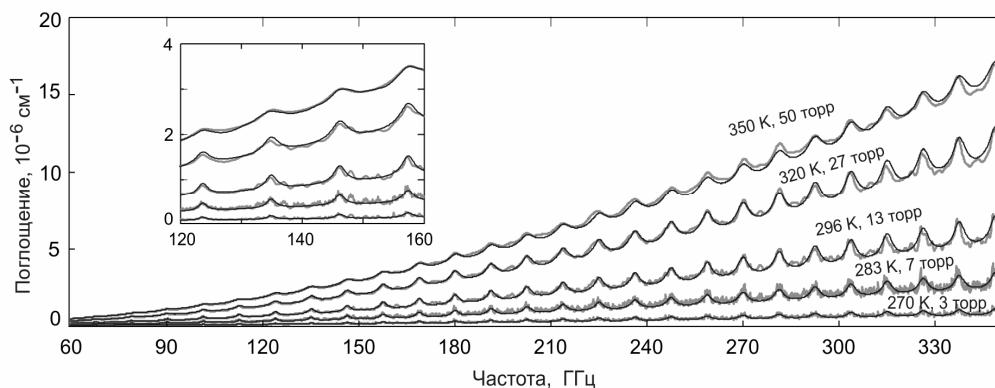
— интенсивность пика,  $\text{см}^{-1}/\text{ГГц}$ ;

$$\nu_J = 11,239 \cdot (J+1) + 8,68 \cdot 10^{-9} \cdot (J+1)^5, \quad (1.60)$$

— центральная частота пика, ГГц.

Модель хорошо совпадает с рассчитанными из первых принципов спектрами в диапазоне частот 60—350 ГГц во всем диапазоне температур и давлений, типичных для земной атмосферы (рис. 1.9).

Экспериментальные наблюдения спектра димера воды в теплом водяном паре (разд. 3.2.2), позволили уточнить коэффициенты этой модели, что дает возможность применять ее для количественного анализа континуального поглощения в чистом водяном паре и в воздухе.



**Рис. 1.9.** Рассчитанные из первых принципов [Scribano, 2007] спектры димера воды при различных температурах и давлениях водяного пара (светлые ломаные линии) и результат их аппроксимации функцией (1.57) (темные гладкие тонкие линии).

### *Гетеродимеры*

Гетеродимеры воды с молекулами атмосферных газов исследованы к настоящему времени в значительно меньшей степени, чем димер воды ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>. Анализ спектральных линий, зарегистрированных при температуре в несколько кельвинов в молекулярных пучках с помощью микроволновых спектрометров, позволил определить вращательные постоянные и равновесную структуру гетеродимеров  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  [Leung, 1989],  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$  [Kasai, 2011],  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$  [Fraser, 1990; Cohen, 1991], [Cohen, 1993],  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  [Peterson, 1984] и многих других (см. [Potapov, 2014] и ссылки там).

Результаты расчетов из первых принципов структуры, дипольного момента, вращательных постоянных, частот фундаментальных колебаний, энергии диссоциации и других параметров гетеродимеров воды с молекулами основных атмосферных даны в работе [Kjaergaard, 2003].

Получаемые таким образом параметры гетеродимеров позволяют делать оценки распространенности комплексов в атмосфере методами статистической термодинамики (см., например, [Vaida, 2000]).

Ответ на вопрос, насколько правомерно применение статистической термодинамики в данном случае, является неочевидным. При относительно высоких (200—300 К) атмосферных температурах встает вопрос о стабильности молекулярных комплексов. По имеющимся данным [Kjaergaard, 2003], энергия связи комплексов (в ккал/моль) составляет 5,09 для  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , 0,72 для  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ , 1,29 для  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ , 0,32 для  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ , 2,73 для  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , а тепловая энергия  $kT$  при 250 К равняется 0,5 ккал/моль. Очевидно, что в этих условиях значительная часть комплексов находится в короткоживущих метастабильных состояниях. Можно ли в этих условиях пользоваться низкотемпературной структурой слабосвязанного комплекса для расчета его вращательных и колебательных постоянных?

Более того, учет общего числа метастабильных состояний методами статистической физики на основании приближений жесткого волчка и гармонического осциллятора является некорректным. Тем не менее, даже если считать, что таким образом можно оценить лишь порядок величины, это имеет смысл, поскольку более точные спектроскопические и термодинамические данные в настоящее время отсутствуют. Оценки [Svishev, 1998; Robinson, 2003; Vaida, 2000; Sabu, 2005] показывают, что концентрация гетеродимеров  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$  в воздухе значительно превышает концентрации таких газов, как метан ( $\text{CH}_4$ ), оксид азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ), угарный газ ( $\text{CO}$ ) и всевозможных фреонов, которые считаются принципиально важными при расчете парникового эффекта Земли.

По распространенности комплексов и по их структурно-силовым параметрам можно (тоже с точностью до порядка величины) оценить и их вклад в суммарное поглощение солнечного излучения атмосферой. Такие оценки (см., например, [Kjaergaard, 2003]) показывают, что из всех гетеродимеров наиболее поглощающими являются комплексы  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ . Их вклад в атмосферное поглощение сравним с вкладом димера воды. Не является пренебрежимо малым и вклад комплекса  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ .

### *Поглощение, связанное с метастабильными димерами*

Напомним, что метастабильными (квазисвязанными) считаются такие двойные молекулы, полная внутренняя энергия которых больше энергии диссоциации по межмолекулярной связи. Эта энергия может быть заложена во вращении пары как целое и/или распределена по внутренним степеням свободы мономеров, образующих такой молекулярный комплекс. Величина превышения над энергией диссоциации, например, при вращении одного из мономеров относительно межмолекулярной оси, может быть весьма значительной, поскольку такое вращение не

приводит к разрыву связи. Время жизни метастабильного молекулярного комплекса сильно зависит от того, как именно распределена его внутренняя энергия. Чем больше энергии в движении, влияющем на растяжение межмолекулярной связи, и чем больше это влияние, тем меньше время жизни комплекса. Поскольку в равновесных термодинамических условиях внутренняя энергия равномерно распределяется по всем степеням свободы молекул, то среднее время жизни метастабильных димеров оказывается обратно пропорциональным температуре газа.

Из-за аномально высокой (даже для слабосвязанных, но стабильных димеров) жесткости комплексов, находящихся в метастабильных состояниях, понятие геометрической структуры становится неопределенным. Это не позволяет применить стандартные для спектроскопии способы расчета спектров, основанные на приближениях жесткого волчка и гармонического осциллятора. Перспективной возможностью для оценки поглощения излучения метастабильным димером представляется исходящий из первых принципов расчет с применением численных методов квантовой химии. Эти методы уже позволяют проводить глобальные расчеты колебательно-вращательных спектров легких малоатомных молекул вплоть до энергии диссоциации. Точность таких расчетов для молекулы воды [Polyansky, 2013] приближается к точности эксперимента. Более того, для молекулы воды уже можно говорить о возможности расчетов спектров за границей диссоциации O—H-связи [Zobov, 2011].

Тем не менее, несмотря на огромные возможности, предоставляемые современной вычислительной техникой, такие расчеты по-прежнему требуют весьма значительных затрат как машинного, так и «человеческого» времени. Причем, чем больше элементарных частиц учитывается в расчете, чем ближе расчеты к верхней части потенциала, и чем выше требование к точности расчета, тем больше затрачивается ресурсов, и зависимость эта существенно нелинейная. Поэтому даже для димера воды такие расчеты позволяют в лучшем случае получить лишь качественную картину его спектра до диссоциации [Scibano, 2007] и пока только в приближении симметричного волчка. Расчет спектров димеров в метастабильных состояниях в настоящее время не представляется возможным.

Единственной остающейся возможностью являются качественные «пальцевые» модели, исходящие из того, что метастабильное состояние является промежуточным между двумя свободными молекулами и стабильным димером. В одном предельном случае димер взаимодействует с полем как два несвязанных мономера. Они могут практически свободно вращаться друг около друга. Очевидно, что средний дипольный момент такого димера пренебрежимо мал, а его спектр весьма близок к суммарному спектру обоих мономеров, линии которого сильно уширены коротким временем жизни метастабильного состояния [Ptashnik, 2011].

В другом крайнем случае метастабильный димер ничем, кроме времени жизни, не отличается от стабильного, т. е. имеет такую же структуру и такой же дипольный момент, и следова-

тельно такой же спектр, но с дополнительно уширенными линиями [Vigasin, 1991]. Реальный спектр должен быть где-то между спектрами, получающимися из этих моделей.

Следует отметить еще одну особенность, связанную с поглощением излучения молекулами, находящимися в метастабильных состояниях. Если время жизни молекулы меньше, чем один период колебания электромагнитного излучения, то молекула будет воспринимать поле как квазистатическое. Вероятность поглощения кванта излучения при этом очень мала. Это означает, что число метастабильных димеров в единице объема, которые можно тем или иным спектроскопическим способом обнаружить в данных условиях с помощью, например, ИК излучения, будет больше, чем с помощью микроволнового. Разница будет увеличиваться с ростом температуры из-за уменьшения времени жизни метастабильных димеров.

## Результаты Главы 1

1. Предложен физический механизм, объясняющий возникновение «суперлоренцева» поведения крыла резонансной линии при больших отстройках частоты от центра. Этим механизмом является вращение молекул, приводящее при столкновениях к немонотонным изменениям фазы осцилляций дипольного момента [Serov, 2017].

2. Предложен наиболее точный к настоящему времени метод оценки концентрации димеров и тримеров в водяном паре в широком интервале температур по значениям второго и третьего вириальных коэффициентов уравнения состояния водяного пара [Третьяков, 2011].

3. Предложен способ оценки величины бимолекулярного поглощения в водяном паре, связанного со свободными молекулярными парами, основанный на известных данных *ab initio* расчетов среднего дипольного момента молекулы воды при различных плотностях и температурах, позволяющий продемонстрировать пренебрежимо малый вклад этого механизма поглощения в атмосферный континуум [Третьяков, 2015].

4. На основе анализа известных данных *ab initio* расчетов предсказана возможность экспериментального наблюдения в мм диапазоне длин волн разрешенного вращательного спектра стабильного димера воды в условиях близких к атмосферным [Курпов, 2009].

5. Предложена упрощенная модель спектра стабильного димера воды, учитывающая наличие в нем последовательности пиков, соответствующих слившимся линиям вращательных переходов, которая может быть использована для атмосферных приложений и для количественного анализа экспериментальных спектров континуума водяного пара в мм диапазоне длин волн [Odintsova, 2014].

## Глава 2

### РЕЗОНАТОРНЫЙ СПЕКТРОМЕТР

#### 2.1. Принцип действия

В резонаторном спектрометре регистрация спектра вещества осуществляется по изменению свойств измерительного элемента. Как колебания механического камертона, долго звучащего на воздухе, быстро затухают при погружении его в вязкую среду, так колебания электромагнитного излучения в резонаторе затухают быстрее при заполнении его поглощающим газом. В обоих случаях взаимодействие с веществом приводит к изменению добротности измерительного резонансного элемента.

Наиболее интуитивно понятным определением добротности резонансного элемента  $Q$  является величина, соответствующая длительности его «звучания», которая характеризуется постоянной времени резонатора  $\tau$ , выраженной в числе периодов колебаний  $T$ . Наиболее широко применяемым определением добротности резонатора является отношение частоты резонанса  $f$  к его ширине  $\Delta f$  на половине его амплитуды:

$$Q = \frac{f}{\Delta f} = \frac{2\pi\tau}{T}. \quad (2.1)$$

Способ измерения добротности может быть разным. Можно определять любой связанный с добротностью параметр, например, постоянную времени собственных колебаний [Meshkov, 2005], ширину резонансного отклика [Mingelgrin, 1972; Read, 1988; Liebe, 1992; Bauer, 1993; Tretyakov, 2009] или амплитуду резонанса [Valkenburg, 1966; Bauer, 1986, 1991]. Но всегда необходима регистрация отклика резонатора на возбуждающее излучение.

В работе [Dreizler, 1986] было показано, что предельная чувствительность спектрометров, использующих временную или частотную области регистрации отклика резонатора, одинакова. Поэтому выбор способа регистрации определяется тем, насколько близко к предельной чувствительности можно приблизиться с помощью доступных для данного исследователя в данный момент времени компонент спектрометра.

Добротность резонатора и характеризующие ее параметры отклика резонатора связаны с коэффициентом поглощения заполняющего его газа через относительные потери мощности из-

лучения при одном полном проходе резонатора электромагнитной волной («однопроходные» потери). Они определяются как

$$P = \frac{1}{2} \frac{W_0 - W_1}{W_0}, \quad (2.2)$$

где  $W_0$  — мощность излучения в начальный момент времени, а  $W_1$  — мощность излучения после того, как оно прошло полный круг по резонатору и вернулось в ту же точку пространства в той же фазе поля. Потери излучения связаны с коэффициентом затухания поля в резонаторе ( $\gamma$ ):

$$P = \frac{2\gamma L}{c}. \quad (2.3)$$

Если пошаговое сканирование частоты возбуждающего резонатор излучения происходит настолько медленно, что в конце каждого шага амплитудой собственных затухающих колебаний можно пренебречь, отклик резонатора представляет собой классическую дисперсионную кривую (функция Лоренца) с полушириной на половине амплитуды  $\gamma$ . Учитывая, что для наблюдаемого в эксперименте резонанса полная ширина на половине амплитуды составляет  $\Delta f = \gamma/\pi$ , из выражения (2.3) получаем связь однопроходных потерь резонатора с измеряемыми параметрами:

$$P = \frac{2\pi L f_0}{cQ} = \frac{2\pi L}{c} \Delta f = \frac{L}{c\tau}. \quad (2.4)$$

Потери энергии излучения в резонаторе складываются из собственных потерь и потерь на поглощение излучения газом:

$$P = P_{\text{рез}} + P_{\text{газ}}. \quad (2.5)$$

Собственные потери резонатора могут быть определены экспериментально при откачке резонатора до глубокого вакуума или при его заполнении непоглощающим газом:

$$P_{\text{рез}} = \frac{2\pi L f_0}{cQ_0} = \frac{2\pi L}{c} \Delta f_0 = \frac{L}{c\tau_0}. \quad (2.6)$$

Потери в газе или относительная мощность излучения, поглощаемая газом при одном проходе излучения через резонатор, находятся из (2.2) с помощью закона Буггера — Ламберта (1.2):

$$P_{\text{газ}} = \frac{1}{2} (1 - e^{-2\alpha L}). \quad (2.7)$$

В условиях малой оптической толщи ( $2\alpha L \ll 1$ ) выражение (2.7) упрощается до  $P_{\text{газ}} = \alpha L$ . Пользуясь этим и пренебрегая незначительными изменениями резонансной частоты и скорости распространения излучения, коэффициент поглощения исследуемого газа может быть выражен через измеряемые в эксперименте значения параметров резонансного отклика откачанного ре-

зонатора (отмечены нижним индексом 0) и заполненного исследуемым газом (отмечены нижним индексом 1) как

$$\alpha = \frac{2\pi f_0}{c} \left( \frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right) = \frac{2\pi}{c} (\Delta f_1 - \Delta f_0) = \frac{1}{c} \left( \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (2.8)$$

Отметим, что в полученное выражение не входит длина резонатора. Это обстоятельство обеспечивает преимущество резонаторных спектрометров при измерении величины коэффициента поглощения перед спектрометрами любых других типов.

## 2.2. Основные элементы резонаторного спектрометра

### 2.2.1. Измерительный резонатор

В качестве чувствительных элементов резонаторных спектрометров в мм-субмм диапазонах длин волн чаще всего используются открытые квазиоптические резонаторы Фабри-Перо. Подробный теоретический анализ таких резонаторов можно найти, например, в классических работах [Kogelnik, 1966; Cullen, 1979]. Наиболее удобными для использования на практике являются симметричные резонаторы, имеющие два одинаковых вогнутых зеркала сферической формы. Иногда столь же удобно использовать комбинацию одного сферического и одного плоского зеркала. Такой резонатор по структуре поля и по своим свойствам эквивалентен резонатору удвоенной длины с двумя одинаковыми сферическими зеркалами, но из-за меньшей длины имеет более редкий спектр собственных мод и меньшую добротность.

*Резонансные частоты* основных мод резонатора  $f_q$  могут быть рассчитаны исходя из того, что при условии резонанса на длине резонатора укладывается целое число  $q$  полуволн излучения:

$$L = \frac{\lambda}{2} q \rightarrow f_q = \frac{c}{2L} q. \quad (2.9)$$

Это общее соотношение дает точный результат лишь для резонаторов с плоскими зеркалами бесконечной апертуры, которые обычно не применяются при разработках высокодобротных резонаторов. Для расчета резонансных частот резонатора со сферическими зеркалами надо учитывать увеличение длины резонатора за счет того, что в гауссовом пучке пространственный период стоячей волны немного больше, чем длина волны в свободном пространстве [Cullen, 1979]:

$$f_q = \frac{c}{2L} \left( q + \frac{1}{\pi} \arccos \left( 1 - \frac{L}{R_0} \right) \right). \quad (2.10)$$

Относительная точность расчета частот при этом составляет около  $(\lambda/D_0)^5$ . При необходимости можно использовать выражение [Yu, 1982], учитывающее искривление волнового фронта при отражениях, которое увеличивает точность еще примерно на два порядка:



$$f_q = \frac{c}{2L} \left[ q + \frac{1}{\pi} \arccos \left( 1 - \frac{L}{R_0} \right) - \frac{\lambda}{4\pi^2 R_0} \right]. \quad (2.11)$$

Спектр собственных частот основных мод резонатора является эквидистантным, с межмодовым расстоянием  $f_M = f_{q+1} - f_q = c/2L$ .

Для достижения максимальной чувствительности резонаторного спектрометра, и соответственно точности измерения коэффициента поглощения, требуется максимальная добротность. Из определения (2.1) можно получить, что

$$Q = \frac{\pi \cdot q}{P_{\text{рез}}}. \quad (2.12)$$

Отсюда следует, что для достижения максимальной добротности необходимо по возможности увеличивать длину резонатора и минимизировать все его собственные потери, которые складываются из: 1) потерь на отражение излучения от зеркал, 2) потерь излучения в элементах связи резонатора с возбуждающим излучением, 3) дифракционных потерь излучения:

$$P_{\text{рез}} = P_{\text{отраж}} + P_{\text{связь}} + P_{\text{диф}}. \quad (2.13)$$

Рассмотрим подробно все эти три составляющие.

### ***Потери на отражение***

Потери на отражение связаны с конечной омической проводимостью поверхности зеркал. Часть мощности тока, индуцированного на поверхности зеркала падающим излучением, теряется на нагрев зеркала.

При взаимодействии металла с электромагнитной волной имеет место *скин-эффект* (см., например, [Ландау, 1982], с. 291). Толщина скин-слоя для каждого металла является функцией частоты электромагнитного излучения и температуры металла. Для излучения дальнего ИК диапазона длин волн, включая мм-субмм диапазоны, при температурах типичных для земной атмосферы имеет место нормальный скин-эффект, при котором длина свободного пробега электронов проводимости в металле много меньше толщины скин-слоя. В этом случае коэффициент отражения когерентного монохроматического излучения металлом при нормальном падении излучения на его поверхность может быть оценен по формуле Хагена-Рубенса (см. [Hagen, 1903] и, например, [Silveira, 2010]):

$$R = 1 - 2\sqrt{\frac{f}{\sigma}}, \quad (2.14)$$

где  $f$  — частота излучения,  $\sigma$  — удельная проводимость металла в единицах СГСЕ.

Потери на отражение связаны с коэффициентом отражения от поверхности  $R$ :

$$P_{\text{отраж}} = 1 - R. \quad (2.15)$$

Вопрос, из чего делать зеркала высокочастотного резонатора мм-субмм диапазонов, сводится, таким образом, к выбору металла, обладающего наиболее высокой проводимостью. Наилучшими по этому признаку являются (в порядке убывания) серебро, медь, золото, алюминий, бериллий. Все они, кроме золота, постепенно покрываются слоем окисла. Тем не менее максимально высокий коэффициент отражения получается у зеркал из чистого серебра. Удовлетворительные результаты получаются и при использовании значительно более дешевой и легко обрабатываемой латуни, которую затем покрывают методом вакуумного напыления достаточно толстым (около одного микрона) слоем серебра.

### *Потери на связь*

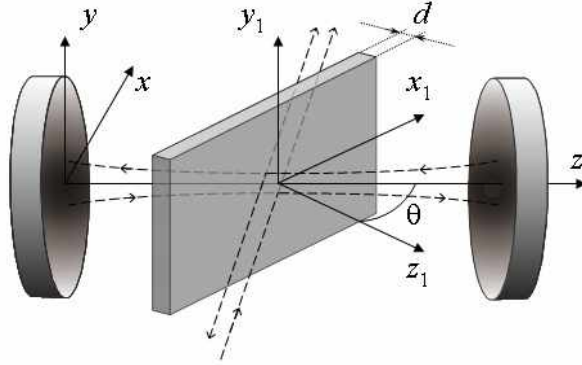
Эти потери обусловлены выводом из резонатора части энергии колебаний поля через элемент связи. Известно несколько вариантов [Валитов, 1969] организации связи квазиоптического резонатора: через малые отверстия в зеркалах, через частично прозрачное зеркало или с помощью расположенной в резонаторе тонкой диэлектрической пластинки или пленки.

Наиболее приемлемой для широкодиапазонной высокочувствительной резонаторной спектроскопии является пленочная связь. Тонкая диэлектрическая пленка натягивается на рамку, размещаемую внутри резонатора под таким углом, чтобы возбуждающее излучение, отраженное от пленки, распространялось вдоль оси резонатора [Schulten, 1965; 1966]. Согласование возбуждающего излучения с полем резонатора, т. е. совпадение по всему волновому фронту фазы колебаний возбуждающего пучка и поля в резонаторе, достигается совмещением размеров и положения пятна возбуждающего пучка с пятном поля резонатора на пленке.

Наиболее распространенными материалами, используемыми при производстве диэлектрических пленок для техники мм-субмм волн, являются политетрафторэтилен (тефлон), полиэтилентерефталат (лавсан, полиэстер) и полиимид. Диэлектрические параметры пленок существенно варьируются в зависимости от толщины.

Неприятной особенностью некоторых диэлектрических пленок является зависимость их параметров от условий окружающей среды. Например, лавсан и полиимид являются гидрофильными, что приводит к зависимости их диэлектрических свойств от влажности. В наименьшей степени это свойственно тефлоновым пленкам, поэтому именно их предпочтительно использовать в качестве пленок связи при исследовании поглощающих свойств влажных газов с целью минимизации возможных систематических ошибок при измерениях. Из-за технологических особенностей большинство полимерных пленок являются рулонными материалами и обладают анизотропией [Власов, 2010]. Это означает, что при изготовлении пленочных элементов связи необходимо следить, чтобы пространственная ориентация пленки совпадала или была ортогональна плоскости поляризации возбуждающего излучения.

Для расчета потерь на связь при использовании диэлектрических пленок предположим, что конфигурация резонатора такая, как изображена на рис. 2.1. Рассмотрим наиболее важный для практического применения в резонаторном спектрометре случай, когда поляризация электрического поля возбуждающего пучка параллельна плоскости пленки. Диэлектрическая пленка толщиной  $d$  расположена под углом  $\theta$  к оси резонатора, оси  $x$  и  $y$  лежат в плоскости поверхности зеркала, а  $x_1$  и  $y_1$  — пленки, ось  $z_1$  перпендикулярна плоскости пленки.



**Рис. 2.1.** Схема открытого резонатора Фабри-Перо с тонкой диэлектрической пленкой связи. Пунктиром условно показан ход лучей.

Будем считать, что тензор диэлектрической проницаемости пленки связи является диагональным в системе координат  $x_1y_1z_1$ , а его компоненты равны  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$  и  $\epsilon_{zz}$ . Тогда, пользуясь формулами Френеля (см., например, [Борн, 1973]) и пренебрегая поглощением излучения в материале, из которого изготовлена пленка, можно получить выражение для коэффициента связи:

$$R_c = \left( |r_{\parallel}| \right)^2 = \left( \frac{R_{\parallel 2} + R_{\parallel 21} \exp(-2ikd \sqrt{\epsilon_{yy} - \sin^2 \theta})}{1 + R_{\parallel 2} R_{\parallel 21} \exp(-2ikd \sqrt{\epsilon_{yy} - \sin^2 \theta})} \right)^2, \quad (2.16)$$

где  $k = \omega/c$  — волновое число,  $r_{\parallel}$  — отношение амплитуд электрического поля отраженной и падающей плоских волн при отражении от слоя диэлектрика,  $R_{\parallel}$  — соответствующие коэффициенты отражения на границе газ — диэлектрик для ТЕ-волн:

$$R_{\parallel 2} = -R_{\parallel 21} = \frac{\cos \theta - \sqrt{\epsilon_{yy} - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{\epsilon_{yy} - \sin^2 \theta}}. \quad (2.17)$$

При малых толщинах ( $kd \ll 1$ ) коэффициент связи пропорционален квадрату толщины пленки.

Для ортогональной поляризации (в плоскости пленки имеется только  $x$ -компонента) выражение коэффициента связи совпадает с (2.16) с точностью до замены  $\epsilon_{yy}$  на  $\epsilon_{xx}$ , а выражения для коэффициентов отражения на границах газ — диэлектрик  $R_{\perp}$  имеют вид

$$R_{\perp 2} = -R_{\perp 21} = \frac{\epsilon_{xx} \cos \theta - \sqrt{\epsilon_{xx} - \sin^2 \theta}}{\epsilon_{xx} \cos \theta + \sqrt{\epsilon_{xx} - \sin^2 \theta}}. \quad (2.18)$$

Величина связи для этой поляризации значительно меньше, чем для излучения, поляризованного параллельно плоскости пленки, поскольку угол, под которым излучение выходит из пленки, оказывается близок к углу полного внутреннего отражения (угол Брюстера).

В случае пренебрежимо малого поглощения излучения в пленке потери на связь в резонаторе  $P_{\text{связь}}$  в точности равны коэффициенту связи  $R_c$ .

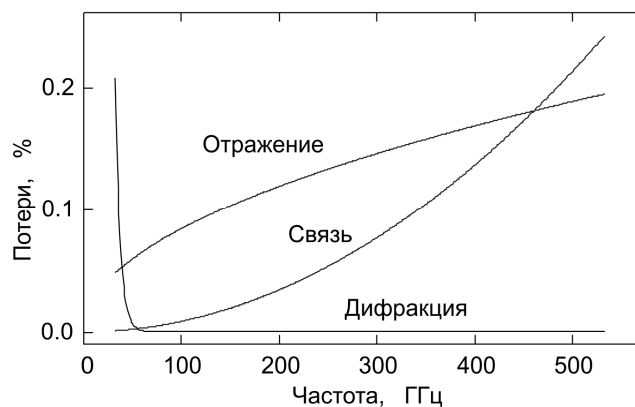
### *Дифракционные потери*

Дифракционные потери связаны с тем, что часть мощности излучения, сосредоточенной вдали от центра гауссова пучка, оказывается за границами зеркал резонатора (при условии, что другие элементы резонатора не попадают в поле пучка). В предположении, что оба зеркала резонатора круглые и имеют одинаковый радиус  $r_m$ , а ось пучка совпадает с осью, проходящей через центр зеркал, дифракционные потери могут быть посчитаны как объемный интеграл от гауссовой функции, от ограничивающего радиуса  $r_c$  до бесконечности, что приводит к выражению

$$P_{\text{диф}} = \exp\left(-\frac{2r_c^2}{\omega_g}\right), \quad \omega_g = \frac{\lambda r_m}{\pi} \sqrt{2r_m - 1}. \quad (2.19)$$

Это позволяет рассчитать величину дифракционных потерь и сделать их пренебрежимо малыми, увеличивая апертуру зеркал и элементов связи резонатора.

Для иллюстрации относительных вкладов различных видов потерь излучения в резонаторе на рис. 2.2 приведены результаты расчета потерь на отражение, связь и дифракцию, для находящегося при комнатной температуре вакуумированного резонатора длиной 40 см с двумя сферическими зеркалами диаметром 14 см и радиусом кривизны 24 см, сделанными из чистого серебра, с тефлоновой пленкой связи толщиной 6 мкм, расположенной под углом  $45^\circ$  к оси резонатора.



**Рис. 2.2.** Составляющие относительных потерь мощности излучения при одном проходе резонатора.

### 2.2.2. Источник возбуждающего резонатор излучения

Для возбуждения колебаний поля в резонаторе источник излучения может быть как непрерывным, так и импульсным. В любом случае источник должен иметь высокую стабильность. Ограничением на длительность импульса в спектрометрах, использующих регистрацию резонанса во временной области, является время возбуждения колебаний в резонаторе, а в частотной области — время записи резонансного отклика, которое зависит от особенностей источника излучения и может быть столь же коротким, как и при измерениях во временной области. Непрерывный источник более удобен в работе. Его принципиальным преимуществом является возможность использовать время эксперимента с максимальной эффективностью. Для регистрации широкодиапазонных спектров исследуемого газа нужна соответствующая возможность перестройки частоты излучения. Мощность излучения определяется, главным образом, чувствительностью принимающих цепей и должна быть достаточной для возбуждения резонатора и регистрации его отклика с высоким отношением сигнала к шуму (С/Ш). Форма отклика резонатора, наблюдаемая при сканировании частоты излучения, является сверткой истинной формы отклика и формы спектра излучения источника. Чем ближе форма спектра к дельта-функции, тем точнее наблюдаемый отклик соответствует истинному. Поэтому чистота спектра излучения является очень важным параметром. Из-за этого практически во всех известных резонаторных спектрометрах используются системы, стабилизирующие частоту излучения источника.

В качестве генераторов излучения можно использовать умножители частоты, диоды Гана, клистроны, лампы обратной волны (ЛОВ) и др. Несмотря на успехи в создании полупроводниковых источников (см., например, [Samoska, 2011] и ссылки там), ЛОВ уже более полувека являются наиболее подходящими источниками излучения для широкодиапазонной спектроскопии мм-субмм диапазонов благодаря возможности электронной перестройки частоты в пределах целой октавы [Гершензон, 1985; Krupnov, 2012].

Электронный пучок, использующийся для генерации излучения в электронно-вакуумных приборах, включающих ЛОВ, практически безынерционен, поэтому любая нестабильность напряжения отражается на спектре излучения. Невозможность обеспечить высокую стабильность ускоряющего напряжения с помощью радиотехнических средств при изготовлении источников питания, приводит к невозможности применения ЛОВ для высокоточных измерений без применения систем быстрого автоматического контроля и управления частотой излучения. Наилучшие характеристики стабилизации и управления обеспечиваются применением систем фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ), рассмотрению которых посвящен следующий раздел.

### Фазовая автоподстройка частоты

Частота и фаза гармонических сигналов неразрывно связаны между собой. Однако чтобы определить частоту сигнала, нужно подождать, пока пройдет полный период осцилляций, а для точного определения частоты требуется усреднение по большому числу периодов. Но любое изменение частоты практически мгновенно на маленькой части одного периода может быть зарегистрировано по изменению фазы осцилляций. Поэтому наилучшие спектральные характеристики обеспечиваются системой, в которой стабильность частоты сигнала достигается активным управлением его фазой — это и есть система ФАПЧ.

Развитие систем ФАПЧ можно проследить по работам [Bellescize, 1932; Peter, 1955; Берштейн, 1958; Шахгильдян, 1972; Кгурнов, 2001] и приведенным там ссылкам.

Блок-схема простейшей системы ФАПЧ показана на рис. 2.3 (ПИФ – пропорционально интегрирующий фильтр)

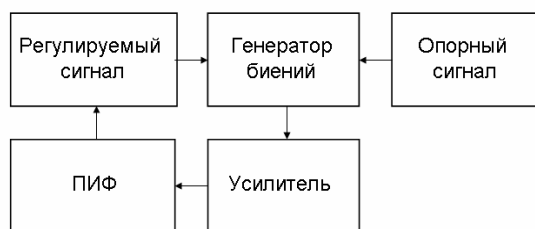


Рис. 2.3. Схема простейшей системы ФАПЧ.

Свойственные ЛОВ высокая крутизна частотной характеристики и безынерционность электронной перестройки приводят к жестким требованиям, выдвигаемым к системе ФАПЧ. Наиболее существенным является обеспечение быстродействия с характерными временами порядка микросекунды и менее; это означает, что полоса управления должна составлять более 1 МГц.

#### Супергетеродинное детектирование биений

В качестве опорного сигнала в системах ФАПЧ высокочастотных источников излучения удобно использовать гармонику низкочастотного синтезатора, образующуюся в том же нелинейном элементе, который принимает излучение источника. В нем же образуется и сигнал биений, частота которого является разностью частот гармоники опорного сигнала и излучения источника. Сигнал биений, содержащий информацию о разности фаз этих сигналов, называют в этом случае *сигналом промежуточной частоты* (ПЧ). Конструкция, содержащая нелинейный элемент со всеми необходимыми выводами и соединениями, называется *смесителем-умножителем*. Для повышения отношения полезного С/Ш используется принцип супергетеродинного детектирования излучения с приемом на высокой промежуточной частоте. Для этого частота разностного сигнала выбирается в диапазоне от долей до единиц гигагерц. Чем выше

частота, тем меньше величина присущего всем электронным системам токового шума, который спадает обратно пропорционально частоте. Это позволяет использовать для усиления сигнала ПЧ современные сверхмалозумящие усилители (УПЧ) на основе транзисторов НЕМТ (High Electron Mobility Transistor), собственные шумы которых даже при комнатной температуре сравнимы с токовыми шумами обычного сопротивления, охлажденного до температур порядка 10 К (см. обзор [Shurakov, 2016] и ссылки там). После усиления этот сигнал сравнивается с высокостабильным опорным сигналом, частота которого точно равна выбранной частоте сигнала ПЧ ( $f_{ПЧ}$ ), на устройстве, называемом *фазовым детектором*. Фактически фазовый детектор вычитает  $f_{ПЧ}$  из разностного сигнала ПЧ и образует сигнал биений между гармоникой опорного синтезатора и сигналом источника, который после усиления используется для автоматической коррекции частоты излучения источника (рис. 2.4).



**Рис. 2.4.** Схема системы ФАПЧ с супергетеродинным приемником.

В системах ФАПЧ источников излучения мм-субмм диапазонов в качестве генератора опорного сигнала обычно используют микроволновый синтезатор (2—20 ГГц). Такая схема управления частотой излучения определяет следующее соотношение частот между излучением источника ( $f_{ист}$ ) и двумя опорными сигналами — микроволнового синтезатора ( $f_{синт}$ ) и опорным сигналом промежуточной частоты ( $f_{ПЧ}$ ):

$$f_{ист} = n \cdot f_{синт} \pm f_{ПЧ}, \quad (2.20)$$

где  $n$  — целое число, соответствующее номеру гармоники синтезатора.

#### *Сканирование частоты*

Частоту излучения источника, стабилизируемую системой ФАПЧ, можно изменять двумя способами, это следует из выражения (2.20). Если изменять частоту опорного сигнала промежуточной частоты, то частота излучения будет изменяться ровно на столько же, а при изменении частоты микроволнового синтезатора частота излучения изменится в  $n$  раз больше. Таким образом, система ФАПЧ в принципе позволяет сканировать частоту излучения с достаточно малым

шагом в окрестности собственной моды резонатора в точности так же, как в микроволновых газовых спектрометрах осуществляется пошаговая запись узкой молекулярной линии. Принципиальным отличием резонаторного отклика от отклика разреженного газа является то, что его частота может изменяться по многим причинам. Она может, например, плавно меняться из-за дрейфа температуры, приводящего к изменению линейных размеров деталей резонатора, может колебаться из-за механических трясок и вибраций его элементов, может меняться, если меняется показатель преломления газа, заполняющего резонатор. Все это приводит к искажению формы отклика и к соответствующим ошибкам измерения его параметров. Естественным решением проблемы является запись отклика за время, много меньше, чем характерные временные параметры всех влияющих нестабильностей. В нормальных лабораторных условиях достаточно малым временем записи отклика является время порядка миллисекунды. Это соответствует и типичным периодам механических колебаний элементов оборудования и электрических наводок.

В микроволновых синтезаторах принципиальным параметром является время синтеза частоты. Получая команду на изменение частоты, прибор по встроенному алгоритму синтезирует новую частоту заново из имеющихся эталонных сигналов. В это время частота сигнала на выходе прибора не определена и медленно меняется произвольным образом. В лучших современных приборах время синтеза составляет несколько миллисекунд. Для надежного определения параметров отклика его запись должна содержать, как минимум, десятки, а лучше сотни точек. Надо учитывать, что после переключения частоты в обычных микроволновых синтезаторах фаза выходного сигнала никак не связана с фазой сигнала до переключения. Это означает, что если такой сигнал используется для записи отклика резонатора, то при каждом изменении частоты надо ждать не только окончания времени синтеза, но и полного затухания собственных колебаний резонатора со старой фазой и его раскачки до стационарного уровня уже с новой фазой. Итак, в рамках традиционных систем ФАПЧ решение задачи регистрации неискаженного отклика резонатора затруднено из-за принципиальной медлительности синтезаторов частоты.

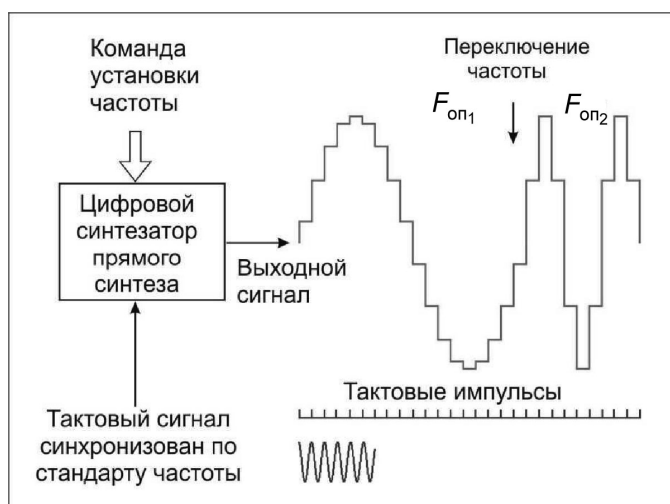
#### *Сканирование без фазовых скачков*

Необходимо было разработать систему, в которой переход с одной частоты на другую происходит в режиме ФАПЧ с сохранением фазы колебаний. Неожиданно просто и эффективно эта проблема решилась с помощью радиочастотных *синтезаторов прямого цифрового синтеза* (СПЦС; Direct Digital Synthesizer), появившихся с развитием высокоскоростной микропроцессорной радиоэлектроники.

Суть СПЦС состоит в том, что цифровой процессор в комбинации с достаточно точным цифро-аналоговым преобразователем (ЦАП) может рассчитать при помощи простой программы и выдать в виде «ступенчатого» сигнала, синхронизированного с тактовыми импульсами, любую наперед заданную зависимость напряжения от времени. Ограничения на размер сту-



пеньки и длительность непериодического сигнала чисто технические. Если задать такому генератору команду «нарисовать» синусоиду с заданным периодом, то его микропроцессор в соответствии со своей тактовой частотой рассчитывает необходимое число ступенек и их амплитуды. Далее генерация синуса сводится к передаче соответствующих команд на ЦАП. Для изменения частоты в заданный момент времени процессор соответствующим образом изменяет амплитуды последующих ступенек, как показано на рис. 2.5. Фаза генерируемого сигнала при этом сохраняется автоматически.



**Рис. 2.5.** Генерация гармонических сигналов синтезаторами прямого цифрового синтеза.

Стабильность частот генерируемых сигналов соответствует стабильности тактовой частоты. Скорость переключения (длительность паузы при переходе от одной последовательности ступенек к другой) ограничивается лишь временем перезаписи информации в ячейки памяти ЦАП. Минимальный интервал времени между переключениями определяется тем, насколько быстро процессор рассчитывает параметры ступенек и передает их в память ЦАП.

Использование СПЦС в качестве генератора опорного сигнала промежуточной частоты в системе ФАПЧ обеспечивает быстрое *фазонепрерывное* сканирование частоты источника излучения. Пределы сканирования частоты можно расширить, если поделить частоту сигнала ПЧ с помощью цифрового делителя перед подачей его на фазовый детектор. Частота источника излучения при этом будет определяться соотношением

$$f_{\text{ист}} = n \cdot f_{\text{синт}} \pm k \cdot f_{\text{ПЧ}}, \quad (2.21)$$

где  $k$  — коэффициент деления. Чем он больше, тем шире диапазон сканирования частоты источника излучения. Схема системы ФАПЧ, обеспечивающей такой режим сканирования, показана на рис. 2.6.

Отметим, что применение сканирования частоты возбуждающего излучения без фазовых скачков при переключениях позволяет в принципе осуществлять запись резонансного отклика за время близкое к физическому пределу, соответствующему времени затухания поля в резонаторе, что важно для достижения предельной чувствительности спектрометра.



**Рис. 2.6.** Система ФАПЧ, обеспечивающая быстрое сканирование частоты регулируемого сигнала без фазовых скачков при переключениях в пределах полосы пропускания УПЧ.

### 2.2.3. Волноводный тракт

Волноводный тракт резонаторного спектрометра зависит от выбора типа связи резонатора с возбуждающим излучением и детектором. В общем случае он должен выполнять следующие функции во всем диапазоне рабочих частот: 1) передача излучения от источника к резонатору для возбуждения в нем колебаний поля на основной моде; 2) канализация излучения, выходящего из резонатора и несущего информацию о его отклике на возбуждающее излучение, и доставка этого излучения к детектору с минимальными искажениями. В большинстве спектрометров, применявшихся для спектроскопии атмосферы, от волноводного тракта еще требуется выполнение 3-й функции, состоящей в ответвлении и доставке по назначению части мощности излучения, достаточной для работы системы ФАПЧ или для какого-либо другого контроля за частотой излучения.

При разработке волноводного тракта определяющим фактором является способ вывода энергии из источника излучения. В большинстве источников мм-субмм излучения это делается с помощью волноводов. Это удобно тем, что источник легко стыкуется с трактом, состоящим из набора стандартных элементов. Во фрязинских ЛОВ [Голант, 1965; 1969], например, используются прямоугольные волноводы стандартных российских сечений. Напомним, что излучение с длиной волны  $\lambda$  не может распространяться по прямоугольному волноводу с размерами стенок  $a$

и  $b$ , если  $a < b < \lambda/2$  (запредельный волновод). Оптимальным сечением ( $a \times b$ ) для одномодового волновода считается  $0,45\lambda \times 0,9\lambda$ . При уменьшении  $\lambda$  число мод, которые могут распространяться по волноводу, быстро растет. Для его оценки можно использовать приближенное соотношение  $n_m \approx 2\pi(a \times b)/\lambda^2$ .

Оценки показывают, что даже для ЛОВ мм диапазона длин волн, имеющих стандартный волновод основного сечения, в верхней части рабочего диапазона волноводы становятся сверхразмерными. Три следующих в порядке повышения частоты типа ЛОВ имеют волновод сечением  $1,2 \times 2,4$  мм. Число возможных мод при повышении частоты от 178 до 525 ГГц растет от 6 до 55. Для более высокочастотных ламп используется сечение  $1,8 \times 3,6$  мм, что еще больше увеличивает сверхразмерность выхода.

Производитель гарантирует, что даже в высокочастотных ЛОВ более 90 % мощности выходного излучения находится в основной моде  $TE_{01}$ . Однако неизбежные отражения излучения от элементов тракта приводят к возбуждению множества других мод в сверхразмерном волноводу. Это нарушает регулярную картину поля в тракте. Распределение поля начинает изменяться при перестройке частоты, что приводит к нестабильности диаграммы направленности луча, формируемого трактом, что, в свою очередь, вызывает сильные амплитудно-частотные зависимости мощности и неконтролируемое рассогласование возбуждающего излучения с полем резонатора. Частично проблемы сверхразмерности выходных волноводов можно решить с помощью плавно сужающихся волноводных переходов на основное сечение. Однако при переходе в субмм диапазон, где стандартные волноводные элементы основного сечения отсутствуют, приходится использовать квазиоптические элементы.

Требование минимальных искажений при наблюдении отклика резонатора приводит к необходимости минимизации попадания возбуждающего излучения на приемник и минимизации паразитных отражений в тракте. Это означает, что все элементы тракта должны быть тщательно согласованы друг с другом, а на выходе источника излучения и перед приемником выходного излучения резонатора должны быть установлены вентили. Кроме того, волноводный тракт должен быть максимально коротким. При этом характерный частотный период стоячих волн в тракте, возникающих из-за неконтролируемых переотражений излучения, будет максимальным. Чем больше период, тем легче учесть или скомпенсировать влияние искажений принимаемого излучения.

Следует учесть, что любые точечно-контактные детекторы, использующиеся для приема мм-субмм излучения, имеют достаточно близкую к квадратичной вольт-амперную характеристику только при малых (менее 1 мВт) уровнях мощности. Это приводит к необходимости применения регулируемого аттенюатора мощности излучения в тракте.

Наиболее простая конфигурация тракта получается в случае дырочной связи, когда один [Liebe, 1992] или два [Alder, 1998; Frenkel, 1966-1; Bauer, 1986] волновода пропускаются через центральную часть одного из зеркал резонатора. Требование возможности сканирования частоты в широком диапазоне приводит к необходимости использования пленочной связи [Dryagin, 1992; Meshkov, 2005; Tret'yakov, 2009]. Размер пятна поля резонатора на пленке связи определяет размер возбуждающего луча. Для эффективного возбуждения эти размеры должны быть одинаковы и должно выполняться согласование фазовых фронтов возбуждающего луча и поля в резонаторе. Это задается, соответственно, выходным диаметром и длиной рупора, который формирует возбуждающий луч из основной моды прямоугольного волновода. Рупор является трансформатором основной волноводной моды в пучок, который отличается от идеального гауссова пучка кривизной фазового фронта. Радиус кривизны примерно равен длине рупора. Чем длиннее рупор, тем лучше согласование. Увеличение длины рупора входит в противоречие с требованием максимально короткой длиной тракта и находится в результате компромисса.

Для достижения максимальной чувствительности спектрометра надо минимизировать собственные потери резонатора, откуда следует, что лучше использовать только один элемент связи и для возбуждения резонатора и для регистрации его отклика [Liebe, 1992; Tret'yakov, 2009]. При использовании пленочной связи это означает, что излучение из резонатора выходит одновременно в две стороны: навстречу возбуждающему лучу и в противоположном направлении. Регистрация отклика в луче, идущем в ту же сторону, что и возбуждающий, приведет к его сильному искажению из-за интерференции лучей в точке расположения приемника. А лучи, идущие навстречу друг другу, можно разделить, например, с помощью квазиоптического 50%-ного делителя мощности. Если детектор имеет входной волновод основного сечения, то для его применения необходимо использовать такой же рупор, как для возбуждающего излучения.

#### **2.2.4. Смесители-умножители для систем ФАПЧ**

Смеситель-умножитель функционально принадлежит к системе стабилизации и управления частотой излучения. Свойства смесителя-умножителя являются ключевыми для обеспечения стабильной работы этой системы в широком диапазоне частот, и именно они в конечном итоге определяют качество излучения. Фактически смеситель является основным элементом *супергетеродинного приемника*, регистрирующего сигнал управляемого излучения. Назначение смесителя состоит в одновременном приеме радиосигнала и сигнала гетеродина и выделении сигнала ПЧ. Если сигналом гетеродина является гармоника низкочастотного сигнала, то дополнительной задачей смесителя является генерация гармоник. Это осуществляется в том же нели-

нейном элементе, в котором происходит смешение сигналов. Смеситель при этом называют смесителем-умножителем, или гармоническим смесителем.

Требования, которым должен удовлетворять смеситель-умножитель, специализированный для работы системы ФАПЧ источника излучения резонаторного спектрометра, вытекают из требования непрерывной широкодиапазонной бесподстроечной работы:

1) Смеситель должен работать во всем диапазоне частот источника излучения, не требуя подстроек.

2) Частота сигнала ПЧ должна быть достаточно высокой для обеспечения быстродействия системы ФАПЧ.

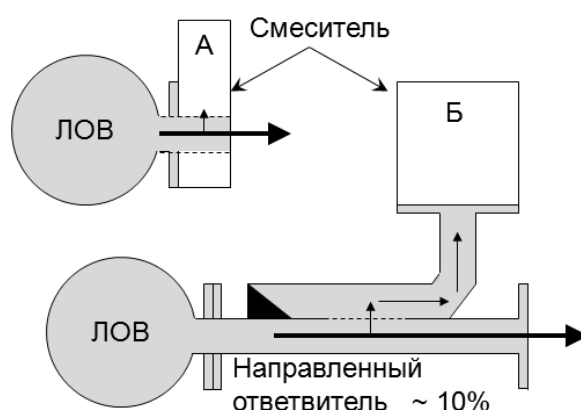
3) При сканировании по диапазону частота гетеродина изменяется в  $n$  раз медленнее частоты излучения. Тем не менее диапазон перестройки от наименьшей  $f_{\text{синт}}^{\text{мин}}$  до наибольшей  $f_{\text{синт}}^{\text{макс}}$  частоты синтезатора оказывается весьма значительным. Смеситель-умножитель должен обеспечить эффективную генерацию гармоники и смешение сигналов во всем диапазоне перестройки при выполнении условий «сшивания»:  $(n + 1) \cdot f_{\text{синт}}^{\text{мин}} \leq n \cdot f_{\text{синт}}^{\text{макс}}$ .

4) Мощность источника излучения может значительно изменяться в пределах рабочего диапазона частот. Части этой мощности, ответвляемой для системы ФАПЧ, должно хватать для надежной работы смесителя-умножителя без подстроек во всем диапазоне частот.

Следует отметить, что смесители-умножители мм диапазона длин волн широко применяются для расширения диапазона многих микроволновых измерительных приборов (радиометры, анализаторы спектра, счетчики частоты, измерители мощности и т. д.). Для них продается множество разнообразных смесителей-умножителей в стандартных волноводных поддиапазонах всего мм диапазона, удовлетворяющих вышеперечисленным условиям (см., например, продукцию Quinstar, Millitech, Agilent, Vadiodes). Требование максимальной эффективности смесителя, работающего в составе прибора, приводит к условию, что все входное излучение, принимаемое смесителем, должно преобразовываться в электрический ток, текущий через его нелинейный элемент. Поэтому приемный элемент смесителя делают максимально согласованным с входным излучением, располагая его в области максимума электрического поля волны. В качестве нелинейного элемента используют один или два планарных диода, металлизированные балочные выводы которых играют роль приемной антенны входного излучения. Сигналом гетеродина является гармоника низкочастотного синтезатора, который подключается к нелинейному элементу смесителя через коаксиальный разъем. Сигнал ПЧ обычно отделяется фильтром высоких частот и выводится на отдельный разъем. В тех случаях, когда смеситель входит в состав системы, обеспечивающей управление или мониторинг параметров излучения, используемого для того или иного приложения, в него должна направляться лишь часть мощности излучения. Отсюда неизбежно использование направленного ответвителя как части волноводного

тракта спектрометра (рис. 2.7). Направленные ответвители с разными коэффициентами деления существуют для всех участков мм диапазона, но их применение удлинит волноводный тракт, вызывает потери мощности излучения на фланцах и дополнительные амплитудно-частотные зависимости излучения.

Идеальным для систем контроля частоты источников излучения, является смеситель-умножитель, выполненный в виде волноводной секции с минимальными потерями на прохождение излучения, присоединяемой непосредственно к выходному волноводу источника (рис. 2.7). Такие «проходные» смесители были разработаны (приложение 2.1) [Tretyakov, 2007-1], но до сих пор не получили широкого распространения.



**Рис. 2.7.** Подключение проходного (А) и обычного (Б) смесителя к источнику излучения.

Для излучения с частотой более 178 ГГц можно использовать коммерческие смесители-умножители на основных сечениях волноводов (Virginia Diodes Inc.). Однако конструкция стандартных широкодиапазонных смесителей мм диапазона волн позволяет успешно использовать их и на частотах до 370 ГГц, если большая часть мощности излучения стабилизируемого источника, направляемая в смеситель, находится в основной волноводной моде. Таким образом, проблема работы системы в диапазоне 178—370 ГГц сводится к необходимости найти способ широкодиапазонного отщепления части мощности излучения источника.

При переходе в диапазон выше 370 ГГц такая схема перестает работать из-за недостаточной эффективности образования гармоник сигнала синтезатора. До частот порядка 500 ГГц можно использовать стандартные балансные смесители, использующиеся в микроволновых радиометрах мм диапазона. В качестве гетеродина для такого смесителя можно использовать, например, сигнал любого из серии синтезаторов диапазона от 35 до 178 ГГц (Кварц», Нижний Новгород) [Курнов, 1994]. Хорошей альтернативой синтезаторам в настоящее время являются умножители частоты. Следует учитывать, что спектральный состав выходного излучения умножителя хуже, чем у первичного источника излучения, из-за наличия в нем гармоник исходного сигнала [Parshin, 2013].

### **2.2.5. Система регистрации отклика резонатора и определения его параметров**

Система выполняет следующие функции.

1) Неискаженное детектирование отклика резонатора при его возбуждении непрерывным когерентным излучением, сканируемым по частоте в окрестности одной из мод резонатора. Детектирование отклика резонатора должно производиться без подстроек во всем диапазоне рабочих частот источника излучения. Время сканирования, и следовательно время регистрации отклика, имеет ограничения как сверху, так и снизу. Оно должно быть много меньше периода характерных механических и электрических помех, искажающих отклик — это время порядка миллисекунды. Но оно не может быть меньше характерного времени затухания собственных колебаний резонатора — это время порядка микросекунды.

2) Усиление сигнала отклика резонатора до необходимого уровня, соответствующего динамическому диапазону аналого-цифрового преобразователя (АЦП), оцифровка сигнала отклика резонатора синхронно с пошаговым сканированием частоты возбуждающего излучения и сохранение сигнала в памяти компьютера.

3) Определение параметров резонансного отклика, в частности, ширины резонанса, поскольку именно она определяет величину потерь мощности излучения, измеряемую спектрометром.

4) Для уменьшения статистических ошибок измерений и достижения максимально возможной чувствительности спектрометра система должна осуществлять эффективное накопление полезного сигнала. Это достигается как оптимальной фильтрацией шума на всех этапах регистрации и преобразования сигнала, так и многократным повторением измерений параметров резонанса.

#### ***Детектирование отклика резонатора***

Требование широкодиапазонности спектрометра практически исключает использование гетеродинных или супергетеродинных приемников, поскольку это влечет за собой наличие в спектрометре еще одного широкодиапазонного перестраиваемого по частоте источника излучения. Тем не менее промышленные векторные анализаторы, использующие такой способ приема, давно доступны для части мм диапазона волн (например, Keysight Technologies Inc.) и разрабатываются для субмм области. В первых четырех поддиапазонах мм диапазона волн от 36 до 178 ГГц в качестве приемников излучения можно использовать коммерческие детекторы, сделанные на основном сечении волновода. Полоса пропускания таких диодов может искусственно ограничиваться производителями для уменьшения шумов. Полосы от 100 кГц до нескольких мегагерц достаточно для неискаженной регистрации резонанса.

Для работы в более высокочастотных поддиапазонах можно использовать коммерческие детекторы (например, Virginia Diodes Inc.). Однако в диапазоне 178—370 ГГц, если источник излучения обеспечивает высокую мощность и его излучение имеет хороший модовый состав, можно использовать, например, стандартный детектор 2-миллиметрового диапазона, выполненный на волноводе сечением  $0,8 \times 1,6$  мм. Получается это благодаря тому, что даже в сверхразмерной для этих частот конструкции детектора его приемный элемент остается согласованным полем излучения. Повышение мощности позволяет компенсировать уменьшение чувствительности. Диоды, используемые в детекторах, имеют высокие (более 1 ТГц) граничные частоты, а паразитные емкости их конструкций на частотах 178—370 ГГц не сильно влияют на чувствительность.

В диапазоне 350—500 ГГц мощность широкодиапазонных перестраиваемых источников излучения становится значительно меньше и даже в ЛОВ составляет не более нескольких милливатт, а выходной волновод ЛОВ становится еще более сверхразмерным. Все вышеперечисленные проблемы, связанные с применением стандартного волноводного детектора длинноволнового поддиапазона, становятся острее. Специализированные детекторы (Virginia diodes) на диодах Шоттки обладают более высокой чувствительностью в основном за счет оптимизации геометрии конструкции и минимизации паразитных емкостей, но в настоящее время очень дороги. Все это приводит к тому, что более удобно использовать гелиевый болометр. Удовлетворительные характеристики и по быстродействию и по чувствительности и по широкодиапазонности имеют болометры на основе антимонида индия (InSb). Частотная характеристика InSb-болометров на горячих электронах с нерезонансной магнитной подстройкой позволяет без всяких подстроек принимать излучение в диапазоне 30—1500 ГГц. Применение такого болометра в диапазоне 350—500 ГГц позволяет более чем на два порядка увеличить отношение С/Ш на записи резонансного отклика по сравнению с тем, что получается при использовании точечно-контактных детекторов мм диапазона.

### *Анализ формы сигнала отклика резонатора*

Наиболее точным общепринятым способом анализа формы резонансного отклика является метод варьирования параметров модельной функции к экспериментальным данным. Для минимизации систематических ошибок при определении параметров отклика модельная функция должна точно соответствовать форме наблюдаемых сигналов. Ее выбор зависит как от конфигурации спектрометра, включающей особенности и источника излучения и волноводного тракта, так и от режима работы спектрометра. Покажем, как строится модельная функция.

При мощности детектируемого излучения  $\sim 1$  мВт вольт-амперная характеристика полупроводниковых диодов близка к квадратичной. Напряжение, приложенное к диоду под действием поля, прямо пропорционально амплитуде излучения, а выходной сигнал, пропорциональ-



ный току, оказывается прямо пропорциональным квадрату амплитуды поля или его мощности. По принципу действия сигнал, возникающий в болометре (изменение сопротивления полупроводника при его разогреве под действием излучения), тоже прямо пропорционален мощности приходящего излучения. Поэтому форма сигнала отклика высокочастотного резонатора при медленном сканировании частоты соответствует функции Лоренца. Мощность возбуждающего излучения зависит от частоты. Если сканирование частоты для записи отклика происходит в узком частотном интервале (1—10 МГц), то зависимость мощности от частоты может быть достаточно точно аппроксимирована линейной функцией. Поскольку амплитуда отклика резонатора прямо пропорциональна мощности возбуждающего поля, то модельная функция отклика должна быть умножена на линейную функцию. В сигнале отклика резонатора, поступающего на АЦП, может присутствовать постоянная составляющая. Она может возникать как из-за несовершенства усилителей, так и из-за электрических и электромагнитных наводок. Поэтому модельную функцию надо дополнить постоянным членом. В результате получаем

$$M(f) = \frac{A_1 + A_2(f - f_0)}{(\Delta f/2)^2 + (f - f_0)^2} + A_3, \quad (2.22)$$

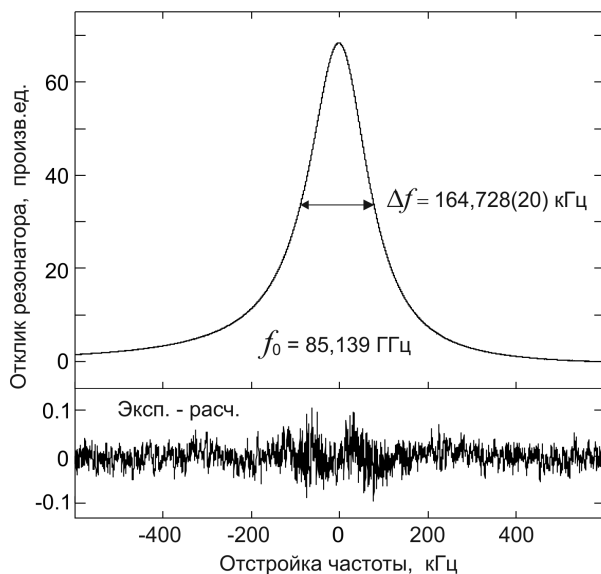
где  $f$  — частота излучения. Варьируемыми параметрами являются  $f_0$  (центральная частота) и  $\Delta f$  (полная ширина отклика), а также все  $A_i$ , учитывающие зависимость мощности от частоты и аппаратные эффекты.

Если в спектрометре из-за проблем волноводного тракта на детектор попадает возбуждающее излучение, то к модельной функции придется добавить линейный и, возможно, даже квадратичный частотно-зависимые члены (см., например, [Read, 1988]).

Для уменьшения статистических ошибок измерений в экспериментах, как правило, используются многократные повторения измерений и усреднение результатов. При измерении ширины резонанса усреднение может производиться двумя способами. В первом усредняется значение ширины резонанса, получаемое из обработки записи при однократном сканировании частоты. Во втором способе многократно записанные контуры совмещаются по их найденным центрам и усредняются, а ширина резонанса находится по усредненной записи. Пример такой записи, полученной с помощью нижегородского спектрометра [Курнов, 2000], и результат ее обработки функцией (2.22) показан на рис. 2.8.

Из анализа записи следует: 1) модельная функция соответствует экспериментальным данным; 2) отношение С/Ш позволяет определить ширину резонанса со статистической погрешностью 20 Гц при ширине резонанса в 164,728 кГц; 3) в остатке видно симметричное увеличение величины шумов в области обоих склонов резонансного отклика. Это означает проявление фазовых шумов излучения и говорит о том, что точность измерения ширины, и следовательно чувствительность спектрометра, может быть увеличена за счет улучшения качества спектра из-

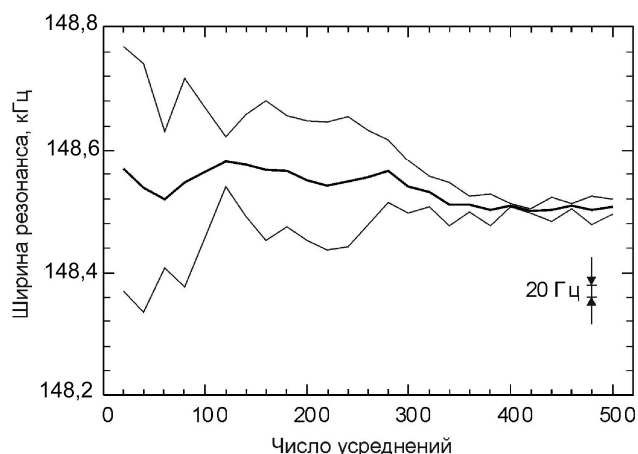
лучения.



**Рис. 2.8.** Отклик резонатора, полученный усреднением 500 записей по 512 точек, совмещенных по частоте, соответствующей максимуму, (вверху) и остаток обработки формы усредненного отклика модельной функцией (2.22) (внизу).

Очевидно, что ширина резонанса, полученная методом усреднения многократных записей и методом усреднения ширин многократно записанных контуров, совпадет только в идеальных стационарных условиях, когда за время измерения не происходит систематических изменений ширины резонанса или его частоты. Даже если сканирование частоты и запись отклика делаются за минимально короткое время, систематический дрейф частоты резонанса, связанный, например, с колебаниями температуры, приведет к тому, что кажущаяся ширина резонансного отклика будет систематически больше или меньше в зависимости от направления сканирования частоты. Отсюда вытекает необходимость сканирования в обе стороны: с возрастанием и с убыванием частоты и усреднения получающихся при этом значений ширины резонанса. Для минимизации ошибок измерения, связанных с тем, что скорость дрейфа может изменяться случайным образом, например из-за механических трясок, такое сканирование и сбор данных должны многократно повторяться с усреднением результатов. На рис. 2.9 приведены результаты измерения ширины резонансного отклика при продолжительном «пилообразном» сканировании частоты возбуждающего излучения и последовательном усреднении результатов измерений в зависимости от числа усреднений. Результаты обработки сканов с ростом и с уменьшением частоты показаны отдельно. Это позволяет увидеть проявления быстрых дрейфов частоты резонанса. Из-за дрейфа частоты резонанса разность его ширины при прямом и обратном скане частоты может достигать нескольких сотен герц. В то же время усредненная зависимость показывает, что после примерно 350 усреднений результат перестает зависеть от направления дрей-

фа и лишь медленно меняется в пределах 10 Гц, что говорит об отсутствии заметного систематического дрейфа длины резонатора в данном эксперименте.



**Рис. 2.9.** Пример сходимости результатов измерений ширины резонанса, при сканировании с возрастанием (верхняя кривая) и с убыванием (нижняя кривая) частоты, при многократном усреднении данных. Средняя линия — результат усреднения данных верхней и нижней кривых.

### 2.3. Как регистрировать спектр газа

В предыдущих разделах этой главы рассказывалось, как измерить коэффициент поглощения газа на частоте, соответствующей одной из собственных мод резонатора. По умолчанию предполагалось, что коэффициент поглощения не зависит от частоты в диапазоне записи резонансного отклика. При этом если требуется определить спектр газа, то наиболее простым является измерение поглощения с помощью резонатора с фиксированной длиной  $L$  на частотах его последовательных продольных мод. Это эквивалентно пошаговой записи спектра газа в спектрометрах с синтезатором частоты. Величина шага по частоте в резонаторном спектрометре при этом соответствует разности частот мод и составляет  $c/2L$ . Это означает, что, например, при длине резонатора 70 см величина шага частоты при записи спектра будет  $\sim 200$  МГц. Учитывая, что при атмосферном давлении ширина линий составляет около 3 ГГц, такой шаг обеспечивает достаточное число точек на записи линии для определения ее параметров. При необходимости записи спектра с меньшим шагом можно увеличить длину резонатора, но этот путь имеет ограничения.

Более перспективным представляется контролируемое изменение длины резонатора. Высокоточная механика обеспечивает точность установки зеркала резонатора  $\sim 1$  мкм при его перемещении в пределах 2 см. Изменение частоты моды 70-сантиметрового резонатора в 2-мм диапазоне волн при изменении его длины на 1 мкм составляет  $\sim 0,2$  МГц. При коэффициенте

уширения линий давлением  $\sim 10$  МГц/торр достаточное число точек на записи профиля линии получается при давлении газа  $>1$  торр.

Рассмотрим более подробно случай, когда спектр регистрируется на частотах собственных мод резонатора с фиксированной длиной, поскольку преимущества резонаторных спектрометров проявляются наиболее явным образом именно в этом случае, т. е. при исследовании широких линий или плавно меняющегося с частотой нерезонансного поглощения.

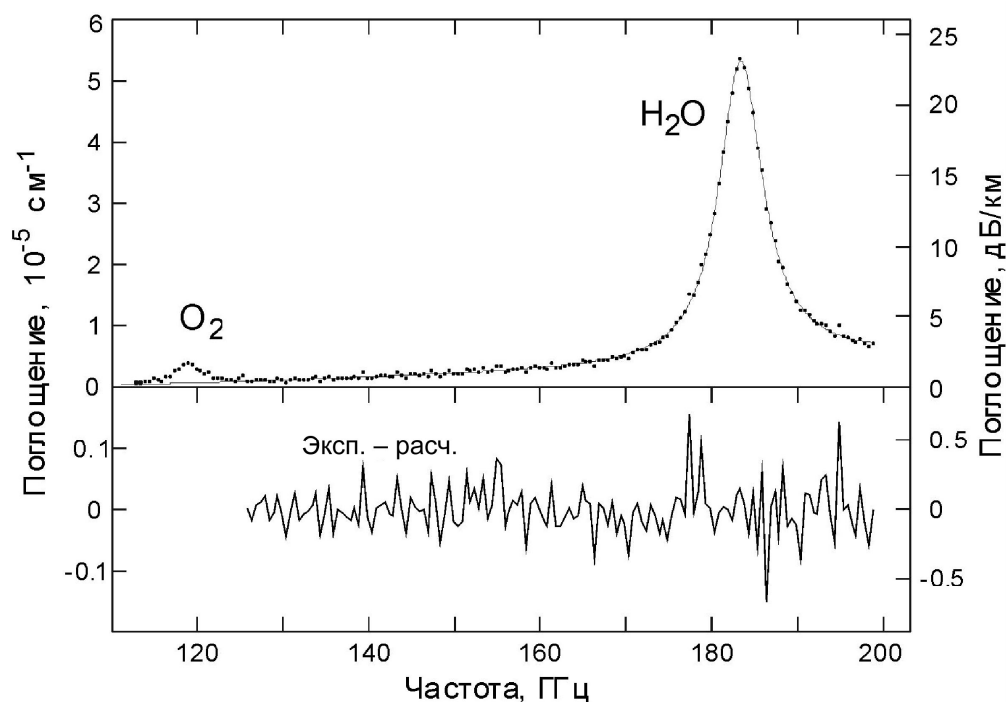
Если при исследовании важна лишь форма спектра газа, а не абсолютная величина коэффициента поглощения, то можно воспользоваться тем, что собственные потери излучения в резонаторе можно рассчитать. Ширина отклика резонатора  $\Delta f$ , заполненного газом, связана с коэффициентом поглощения  $\alpha$  и собственными потерями  $P_{\text{рез}}$  соотношением

$$\alpha = \Delta f \frac{c}{2\pi} - \frac{P_{\text{рез}}}{L}. \quad (2.23)$$

Таким образом, процедура получения спектра сводится к измерениям ширин резонансов на частотах мод и простейшим расчетам. Отношение С/Ш на записи спектра газа определяется в этом случае не только статистической ошибкой измерения ширины, но и амплитудно-частотной зависимостью собственных потерь резонатора. Она связана с паразитными отражениями излучения в тракте. Полностью устранить эти отражения невозможно, поэтому нерегулярная частотная зависимость потерь резонатора проявляется в спектре газа как дополнительный аппаратный шум. Влияние отражений можно уменьшить, уменьшая величину связи, а также с помощью двух вентилях, один из которых помещается перед входом детектора, а второй — после выходного фланца лампы.

Запись спектра может занимать продолжительное время. Небольшие изменения термодинамических параметров исследуемого газа, случающиеся за это время, могут привести к систематическим изменениям поглощения, которые соответствующим образом изменят форму наблюдаемого спектра. Для учета небольших изменений и пересчетов результатов измерений к средним, постоянным в течение всего эксперимента условиям можно воспользоваться модельным расчетом поглощения. Атмосферное поглощение и его составляющие можно рассчитать, например, с помощью модели МРМ [Liebe, 1989, 1992]. Возможные неточности модели дают пренебрежимо малую погрешность пересчета.

Рисунок 2.10 демонстрирует пример записи спектра лабораторной атмосферы при комнатной температуре и атмосферном давлении в диапазоне 125—200 ГГц [Крупнов, 2000]. Неточность расчета потерь резонатора приводит к тому, что спектр может наблюдаться на фоне плавно меняющейся с частотой функции. Это учитывается с помощью модельной функции при анализе спектра так же, как обрабатываются записи спектральных линий в обычных микроволновых спектрометрах, где они наблюдаются на фоне паразитных сигналов.

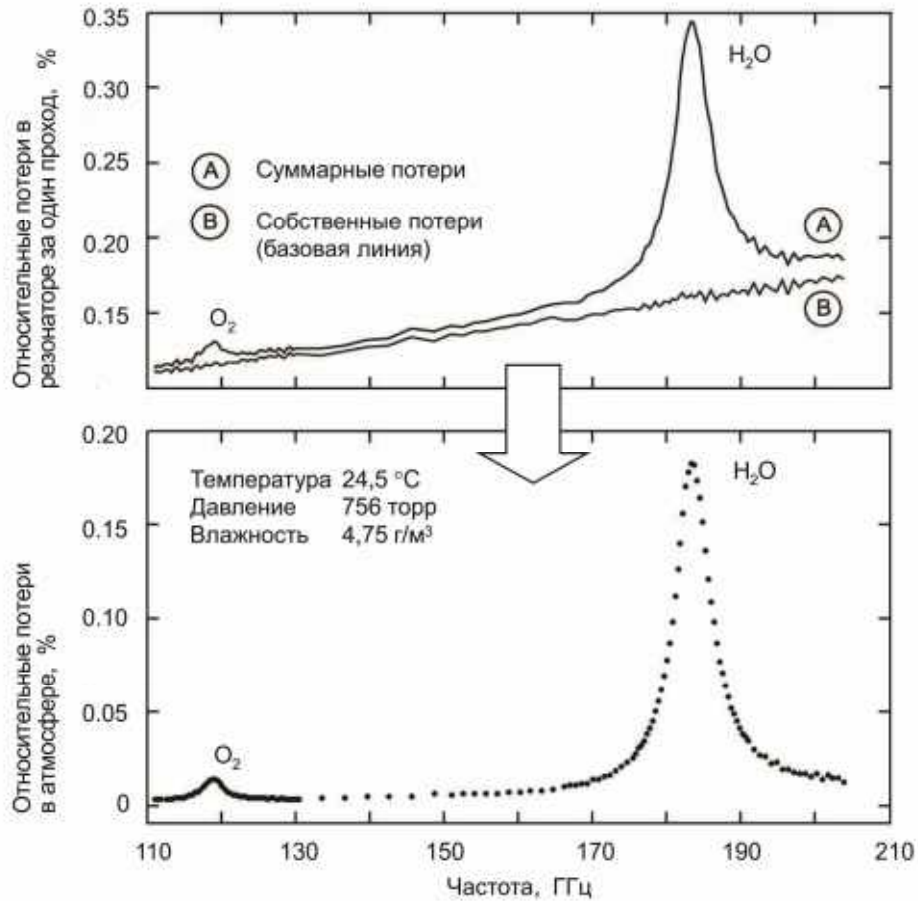


**Рис. 2.10.** Спектр поглощения атмосферы, полученный с помощью резонатора Фабри-Перо методом вычитания расчетных собственных потерь резонатора (точки). Гладкая кривая соответствует оптимизированной к экспериментальным точкам модельной функции, являющейся суммой профиля Ван Флека — Вайскопфа и полинома второго порядка по частоте. В нижней части показан остаток оптимизации.

Более точно спектр газа определяется, если собственные потери резонатора находятся из эксперимента. Сначала по ширинам резонансных откликов измеряют спектр собственных потерь резонатора, откачанного до глубокого вакуума или заполненного непоглощающим газом. Этот спектр называют *базовой линией* или аппаратной функцией спектрометра. После этого резонатор заполняют исследуемым газом и вновь определяют спектр потерь излучения в резонаторе. Разность этих двух спектров дает спектр потерь излучения в газе, который при условии малой оптической толщины линейно связан с коэффициентом поглощения газа.

На рис. 2.11 показан пример получения этим методом спектра лабораторного воздуха при атмосферном давлении в диапазоне частот 110—200 ГГц [Tretyakov, 2003].

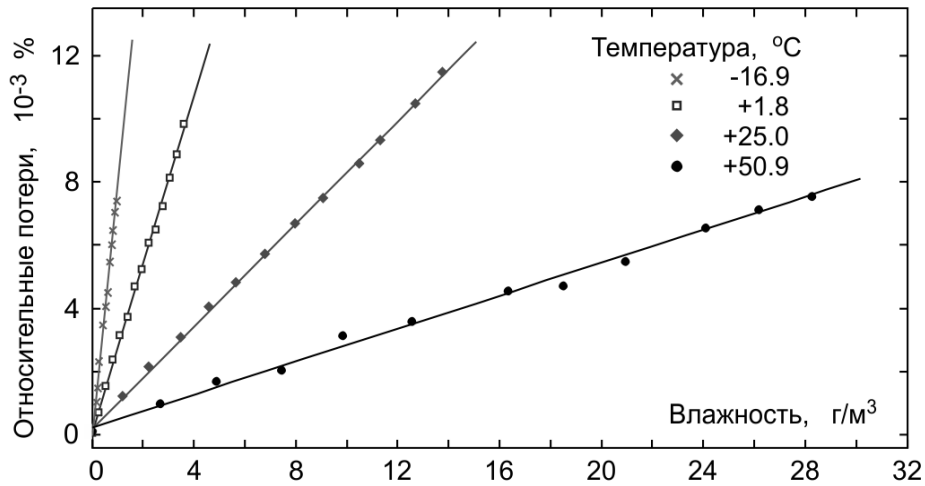
На обеих записях в верхней части рис. 2.11 видна нерегулярная амплитудно-частотная зависимость спектра собственных потерь излучения в резонаторе, связанная с паразитными отражениями излучения в тракте. Если конфигурация резонатора и всего тракта в процессе записи аппаратной функции и спектра поглощения исследуемого газа не изменялись, то и паразитные отражения не изменяются. Их наличие не влияет на конечный спектр, поскольку они вычитаются вместе с аппаратной функцией.



**Рис. 2.11.** Иллюстрация принципа измерения спектра поглощения газов с помощью резонаторного спектрометра.

Ограничением такого метода регистрации спектра является условие, что исследуемый газ не оказывает заметного влияния на собственные потери резонатора. Есть случаи, когда это не так. Например, если резонатор заполняется газовой смесью, содержащей полярные молекулы, то они осаждаются на элементах связи и зеркалах (поверхностная адсорбция), что приводит к изменению их свойств и, следовательно, аппаратной функции. В качестве иллюстрации на рис. 2.12 приведены результаты измерений [Tretyakov, 2009] зависимости дополнительных собственных потерь резонатора, возникающих при заполнении его влажным газом, от влажности. Сравнение рис. 2.12 с рис. 2.2, где приведен результат расчета собственных потерь близкого по параметрам резонатора, показывает, что эффект, возникающий из-за адсорбции воды, может быть значительным.

Для решения этой проблемы можно использовать применяемый в радиолокации метод измерения поглощения, основанный на изменении длины трассы поглощения. Потери излучения пустого резонатора определяются только свойствами его элементов и не зависят от длины резонатора. Потери на поглощение в газе, заполняющем резонатор, непосредственно связаны с оптической толщиной, т. е. с длиной резонатора.



**Рис. 2.12.** Дополнительные собственные потери, возникающие в резонаторе Фабри-Перо из-за адсорбции молекул воды при заполнении его влажным газом.

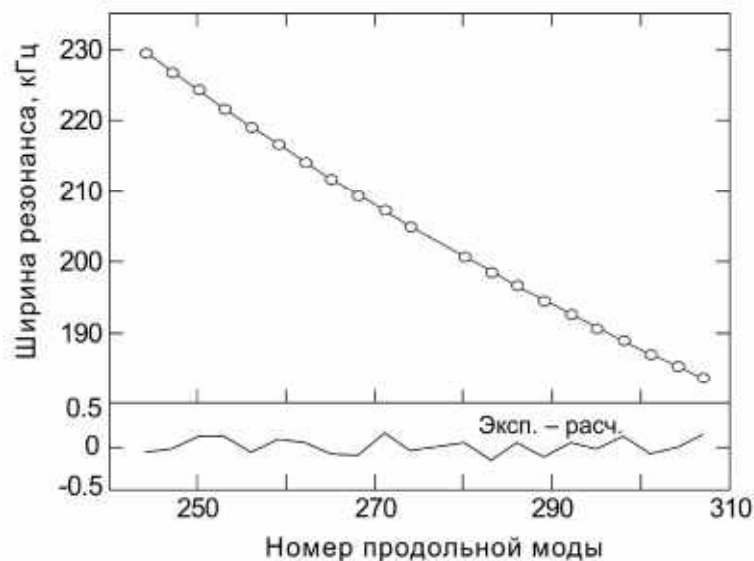
Покажем, как это позволяет определить коэффициент поглощения газа в случае малой оптической толщи, когда все выражения становятся наиболее наглядными. Для этого преобразуем выражение (2.23) в

$$\Delta f = \frac{c}{2\pi} \left( \frac{P_{\text{рез}}}{L} + \alpha \right). \quad (2.24)$$

Это показывает, что при известной длине резонатора собственные потери и коэффициент поглощения можно рассматривать как два независимых параметра. Их значения однозначно находятся двумя способами: 1) ширина резонанса измеряется при двух значениях длины  $L_1$  и  $L_2$ , что позволяет найти  $\alpha$  и  $P_{\text{рез}}$  из решения системы двух уравнений (2.24); 2) ширина резонанса рассматривается как функция  $L$ . Значения функции измеряются в некотором диапазоне значений аргумента, что позволяет найти  $\alpha$  и  $P_{\text{рез}}$  как значения варьируемых параметров, обеспечивающих наилучшее совпадение функции (2.24) с измеренными значениями.

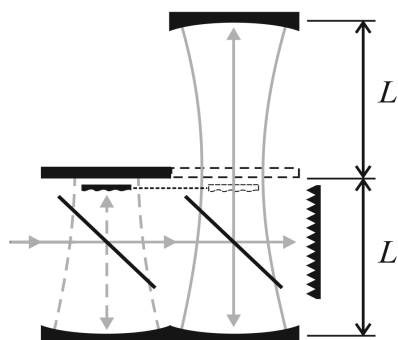
Первый способ выглядит проще и является более предпочтительным для практических применений, поскольку его можно реализовать без изменения положения зеркала резонатора, что упрощает конструкцию спектрометра и значительно сокращает время измерений. Во втором способе проведение измерений более контролируемо, что обеспечивает ему преимущество при исследовании возможностей такого метода. В качестве примера его применения на рис. 2.13 показаны результаты измерения ширины отклика резонатора, заполненного воздухом при атмосферном давлении и комнатной температуре, в зависимости от длины на одной и той же фиксированной частоте излучения [Кгурнов, 2000]. Длина резонатора указана в единицах числа полуволн излучения между зеркалами. Одно из зеркал резонатора последовательно перемещалось вдоль его оси от одного резонанса до другого. Коэффициент поглощения, определенный из

этого эксперимента, составил 0,430(3) дБ/км, что хорошо согласуется с величиной 0,443 дБ/км, рассчитанной по программе MPM [Liebe, 1989].



**Рис. 2.13.** Измеренная зависимость ширины резонанса от длины резонатора на частоте 140,286 ГГц (кружки) и результат оптимизации функции (2.24) к экспериментальным точкам (линия). Остаток оптимизации показан в нижней части.

Альтернативный подход (второй способ) к решению проблемы изменения свойств резонатора из-за адсорбции молекул исследуемого газа был реализован в работе [Tretyakov, 2009]. Суть его состоит в том, что вместо одного резонатора чувствительным элементом спектрометра является модуль, состоящий из двух максимально идентичных резонаторов, но отличающихся по длине ровно в два раза (рис. 2.14). Одинаковыми должны быть не только элементы связи и зеркала, но и распределение полей внутри резонаторов. Это обеспечивается тем, что верхнее зеркало короткого резонатора делается плоским. Измерения делаются на частотах мод короткого резонатора, которые совпадают с частотами соответствующих мод длинного. Параметры резонансов каждого из резонаторов измеряются последовательно, для чего один из резонаторов заглушается электронно-механическим переключателем (см. рис. 2.14).



**Рис. 2.14.** Модуль спаренных резонаторов. Показано направление распространения гауссовых пучков и распределение электрического поля стоячей волны.



В предположении, что адсорбция молекул исследуемого газа одинаковыми элементами резонаторов происходит одинаково, дополнительные собственные потери  $P_{\text{адс}}$ , вызванные адсорбцией, должны быть одинаковы в обоих резонаторах. Тогда для потерь пустого и заполненного газом резонаторов модуля получаем следующие соотношения:

$$P_{\text{рез.1}} = \frac{2\pi L}{c} \Delta f_{01}; \quad P_1 = P_{\text{рез.1}} + P_{\text{адс}} + P_{\text{газ.1}} = \frac{2\pi L}{c} \Delta f_1$$

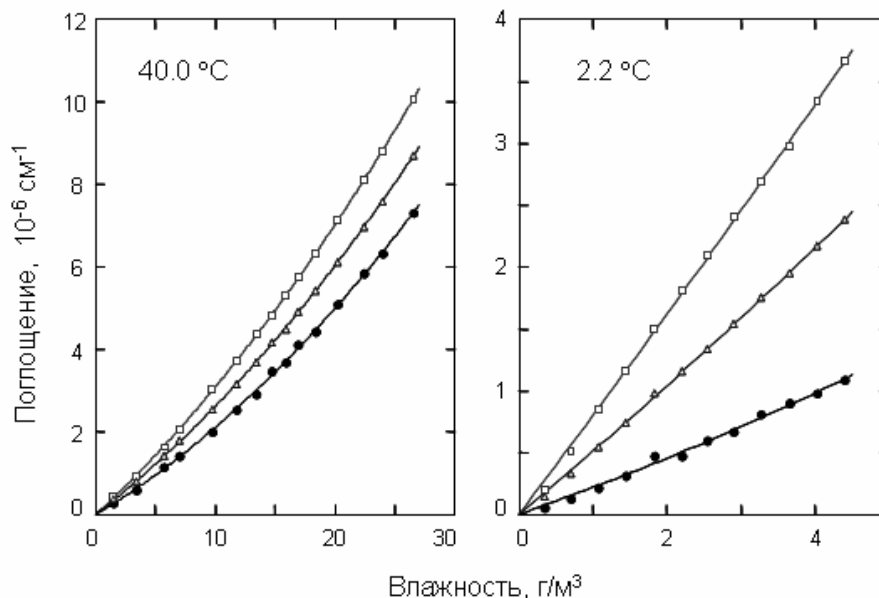
— для резонатора длиной  $L$  и

$$P_{\text{рез.2}} = \frac{4\pi L}{c} \Delta f_{02}; \quad P_2 = P_{\text{рез.2}} + P_{\text{адс}} + P_{\text{газ.2}} = \frac{4\pi L}{c} \Delta f_2$$

— для резонатора длиной  $2L$ , используя которые получаем связь коэффициента поглощения газа с измеряемыми ширинами резонаторов:

$$\alpha = \frac{2\pi}{c} [2(\Delta f_2 - \Delta f_{02}) - (\Delta f_1 - \Delta f_{01})]. \quad (2.25)$$

Результаты измерения [Tretyakov, 2009] на частоте 130,38 ГГц коэффициента поглощения смеси азота с водяным паром отдельно каждым из резонаторов такого модуля (2.8) и методом вариации длины (2.25), демонстрируют, что систематическая ошибка измерения поглощения из-за адсорбции может достигать сотен процентов (рис. 2.15).



**Рис. 2.15.** Зависимости от влажности коэффициента поглощения влажного  $\text{N}_2$  при атмосферном давлении и 40 °С (слева) и 2 °С (справа). Измерения делались тремя способами: резонаторами длиной 0,35 м (квадраты) и 0,7 м (треугольники) и методом вариации длины, используя оба резонатора (кружки).

## 2.4. Пример реализации резонаторного спектрометра

В предыдущих частях этой главы подробно рассматривались общие принципы создания и функционирования резонаторного спектрометра. В этом разделе приводится описание спектрометра, разрабатываемого и создаваемого в Нижнем Новгороде в ИПФ РАН начиная с 1999 года по настоящее время для высокоточных исследований спектров атмосферных газов ([Курнов, 1999, 2000; Шанин, 2003; Tretyakov, 2006, 2009; Паршин, 2009, 2013; Parshin, 2013;]). Его особенности анализируются в сравнении с лучшими мировыми аналогами.

### 2.4.1. Особенности построения

Схема спектрометра показана на рис. 2.16. Основой спектрометра является модуль двоянных максимально идентичных, в том числе и по структуре поля, резонаторов Фабри-Перо с пленочной связью, размещенный в термобарокамере. Потери излучения в резонаторах минимизированы настолько, что до частот  $\sim 400$  ГГц они почти полностью определяются потерями на отражение излучения от зеркал и близки к предельно малым для резонаторов с неохлаждаемыми зеркалами. Зеркала резонатора оптического качества изготовлены по одинаковой технологии из твердой латуни с серебряным напылением и защитным покрытием окисью алюминия. Диаметр зеркал 140 мм, радиус кривизны 490 мм.

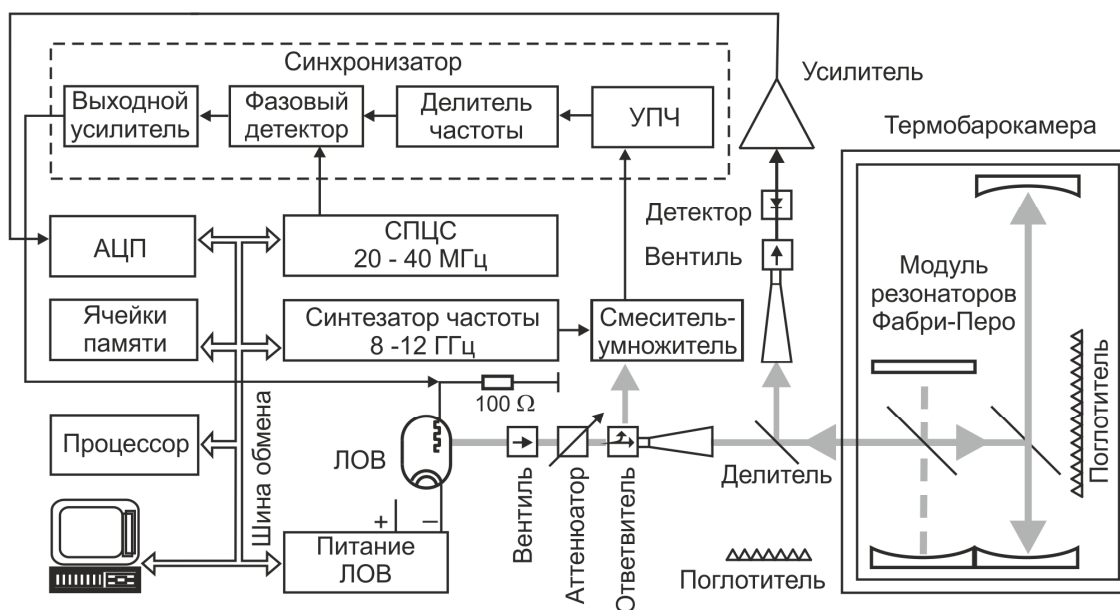


Рис. 2.16. Схема нижегородского резонаторного спектрометра.

Зеркала жестко закреплены на трех массивных металлических основаниях, соединенных шестью инваровыми стержнями, образующими вместе с основаниями каркас резонатора. Длины резонаторов составляют 35 и 70 см и при необходимости могут меняться путем перемещения оснований вдоль стержней. Специальное крепление плоского зеркала короткого резонатора

позволяет компенсировать разное тепловое расширение стержней и зеркал, так чтобы соотношение длин резонаторов не менялось при изменении температуры. Элементом связи служит фторопластовая пленка толщиной 5 мкм, размещенная под углом  $45^\circ$  к оси резонатора. Размер пятна поля на пленке составляет несколько сантиметров.

Измерение коэффициента поглощения газа осуществляется по изменению ширины резонансного отклика. В зависимости от задач, решаемых в эксперименте, используется один из резонаторов или оба. Отклик регистрируется при быстром линейном сканировании частоты излучения. Ширина отклика определяется в результате обработки его формы.

Источником излучения является синтезатор частоты на основе ЛОВ. Частота излучения ЛОВ стабилизируется системой ФАПЧ по гармонике микроволнового синтезатора частоты. Линейное пошаговое сканирование частоты излучения в режиме ФАПЧ осуществляется с помощью быстрой фазонепрерывной перестройки частоты опорного сигнала промежуточной частоты. Для этого используется СПЦС.

Время записи отклика резонатора (100—500 шагов по частоте) ограничено временем между переключениями частоты (60 мкс) по чисто техническим причинам, связанным с недостаточным быстродействием процессора, применяющегося для управления СПЦС. Тем не менее это время достаточно мало, чтобы минимизировать влияние низкочастотных шумов, искажающих отклик резонатора. Влияние других факторов, приводящих к дрейфу центральной частоты резонанса во время записи, таких как, например, тепловое расширение, исключается сканированием частоты по пилообразному закону и усреднением ширин откликов.

Спектр исследуемого газа получается в виде набора точек на частотах, соответствующих частотам мод резонатора с фиксированной длиной. Межмодовое расстояние может меняться от 200 до 400 МГц. Перестройка частоты излучения с одной моды на другую осуществляется автоматически при изменении частоты опорного микроволнового синтезатора. При этом происходит кратковременный (~10 мс) разрыв кольца ФАПЧ и осуществляется автоматическая коррекция мощности синтезатора, оптимизирующая работу смесителя-умножителя, а также подстройка мощности возбуждающего излучения, чтобы амплитуда отклика не изменялась.

#### **2.4.2. ФАПЧ лампы обратной волны**

Одним из основных элементов специализированной системы ФАПЧ нижегородского резонаторного спектрометра является синхронизатор частоты, объединяющий в себе усилитель сигнала биений на промежуточной частоте (УПЧ), цифровой делитель частоты, цифровой фазо-частотный детектор, пропорционально-интегрирующий фильтр, усилитель сигнала управления и систему индикации наличия захвата фазы и нормальной работы системы синхронизации. В синхронизаторе имеется система автоматического захвата, которая включается при пропада-

нии режима ФАПЧ и периодически сканирует выходное напряжение синхронизатора в пределах всего динамического диапазона выходного усилителя, что приводит к сканированию частоты излучения ЛОВ и поиску сигнала ПЧ. Если при этом на входе синхронизатора возникает достаточный для нормальной работы сигнал биений, режим ФАПЧ тут же восстанавливается, и работа системы автоматического захвата прекращается.

На момент разработки системы наиболее подходящими параметрами из всех коммерчески доступных СПЦС обладала микросхема AD9850, работающая с тактовой частотой до 125 МГц, что позволило синтезировать сигнал с возможностью сканирования частоты в диапазоне от 20 до 40 МГц. Минимальный шаг при сканировании частоты составляет 30 мГц, а время между переключениями 58 мкс. Для расширения диапазона сканирования частоты излучения ЛОВ было применено деление на 10 частоты разностного сигнала между гармоникой микроволнового синтезатора и ЛОВ. При этом выражение для частоты излучения ЛОВ в режиме ФАПЧ имеет вид

$$f_{\text{ЛОВ}} = n \cdot f_{\text{синт}} \pm 10 \cdot f_{\text{СПЦС}} \cdot \quad (2.26)$$

Применение СПЦС в качестве источника опорного сигнала промежуточной частоты позволило впервые осуществить в режиме ФАПЧ быстрое фазонепрерывное сканирование частоты источника мм-субмм излучения в пределах до 200 МГц вокруг центральной частоты, задаваемой в любой точке диапазона ЛОВ с помощью микроволнового синтезатора.

Управляющий сигнал системы ФАПЧ подается на сопротивление 100 Ом, последовательно включенное в цепь анода ЛОВ.

Общий подход к стабилизации и управлению частотой излучения ЛОВ в спектрометре сохраняется во всех частотных поддиапазонах. Однако эффективность генерации гармоник частоты опорного микроволнового синтезатора падает с ростом номера гармоники. На частотах выше 400 ГГц при 40-м и выше номере гармоники ее мощность становится недостаточной для устойчивой работы системы ФАПЧ. Проблема решается с помощью активного ушестерителя частоты (ННИПИ «Кварц», Нижний Новгород) сигнала микроволнового синтезатора с выходной частотой в диапазоне 75—110 ГГц (рис. 2.17).



**Рис. 2.17.** Умножитель частоты микроволнового синтезатора, использованного в системе ФАПЧ диапазона 350—520 ГГц.

Умножитель частоты подсоединялся к смесителю-умножителю на основе планарного GaAs-диода Шоттки. Применение ушестерителя позволило понизить номер рабочей гармоники в смесителе-умножителе до 4—5 и обеспечить устойчивое многочасовое функционирование системы ФАПЧ во всем диапазоне частоты 350—520 ГГц [Parshin, 2013].

### 2.4.3. Волноводный тракт

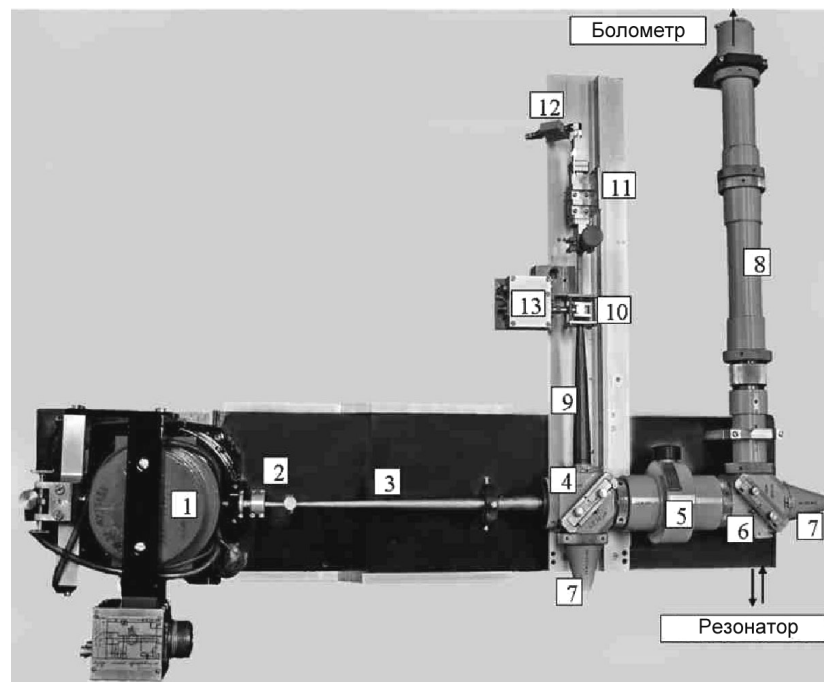
Использование ЛОВ в качестве источника излучения и пленочной связи излучения с резонатором определяет конфигурацию волноводного тракта спектрометра. Каждый частотный поддиапазон связан с сечением волновода ЛОВ. Волноводный тракт каждого поддиапазона собран вместе с источником и приемником излучения на унифицированном диэлектрическом основании, что позволяет быстро перенастроить спектрометр при переходе из одного поддиапазона в другой.

Диапазон частот 36—178 ГГц характеризуется тем, что все основные элементы волноводного тракта имеют такие же, как ЛОВ, стандартные волноводы основного сечения. Квазиоптическими элементами тракта являются только рупоры и диплексер. В качестве смесителей-умножителей для системы ФАПЧ используются специализированные проходные смесители [Tretyakov, 2007-1], одновременно выполняющие функцию направленного ответвителя.

Поддиапазоны 177—263 ГГц и 256—375 ГГц можно назвать переходными. Начиная с этих частот, ЛОВ имеют сверхразмерные выходные волноводы сечением 1,2×2,4 мм. Однако «чистота» модового состава излучения ЛОВ позволяет без особых потерь мощности использовать плавные переходы на близкое к основному для этих частот стандартное сечение волновода 0,55×1,1 мм и затем применять имеющиеся стандартные волноводные элементы, как для более длинноволновых поддиапазонов. Присоединение к выходу ЛОВ стандартного смесителя-умножителя с волноводом сечением 1,2×2,4 мм обеспечивает работоспособность системы. Это означает, что большая часть мощности ЛОВ этих диапазонов действительно находится в основной волноводной моде, а конструкция стандартного смесителя достаточно нечувствительна к длине волны излучения. Таким образом, проблема работы системы свелась к необходимости найти способ широкодиапазонного отщепления части мощности излучения без искажения его хорошей модовой структуры. Решение было найдено при использовании стандартного 20 % волноводного (0,55×1,1 мм) направленного ответвителя после установленного на выходе ЛОВ плавного волноводного перехода от сечения 1,2×2,4 мм к 0,55×1,1 мм. К боковому выходу ответвителя присоединялся обратный плавный переход сечения 0,55×1,1 мм в 1,2×2,4 мм, а к нему пристыковывался упоминавшийся выше стандартный смеситель.

В диапазоне 350—500 ГГц такая схема оказалась неработоспособной из-за неравномерной с провалами работы ответвителя. Диапазон частот выше 370 ГГц характеризуется значи-

тельным уменьшением мощности ЛОВ — до единиц милливатт и значительным снижением чувствительности точечно-контактных детекторов из-за быстрорастущих паразитных емкостей в диодах. Из-за сверхразмерности выходного волновода излучение ЛОВ становится многомодовым и имеет составляющие поляризации вдоль обеих стенок волновода, что еще более снижает реально используемую мощность ЛОВ. Стандартные элементы волноводного тракта основного сечения отсутствуют. Поэтому для работы в диапазоне частот 350—520 ГГц применен квазиоптический тракт (рис. 2.18). Сразу после выходного фланца ЛОВ 1, установлен плавный переход 2 со сверхразмерного волновода  $1,2 \times 2,4$  мм на сечение  $0,5 \times 1,1$  мм, который выполняет роль модового фильтра, уменьшающего число возможных мод в волноводе примерно в пять раз. Волновод переходит в рупор 3, формирующий квазиоптический пучок диаметром около 15 мм. Около 50 % мощности ответвляется делителем 4 для работы системы ФАПЧ. Далее следует квазиоптический аттенуатор 5. За ним стоит квазиоптический диплексер 6. Нерабочие выходы делителя и диплексера закрыты согласованными нагрузками 7. Излучение, выходящее из резонатора, направляется к приемнику (InSb-болометр) через линию передачи 8. Излучение, отщепляемое для системы ФАПЧ, через рупор 9 попадает на сигнальный вход смесителя-умножителя 10, а к его гетеродинному входу подключен выход ушестерителя частоты 11 (см. рис. 2.17), вход которого через вентиль 12 соединен с микроволновым синтезатором частоты. К сигнальному выходу смесителя-умножителя подключен малошумящий УПЧ 13.



**Рис. 2.18.** Волноводный тракт для диапазона частот 350—500 ГГц.

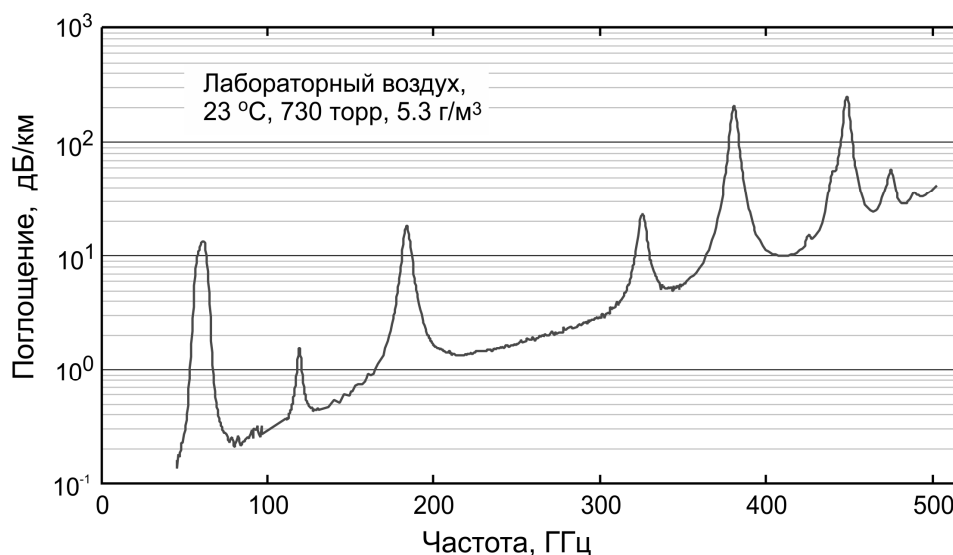
В качестве элементов квазиоптического тракта использованы детали субмм конструктора «Олива» [Кулешов, 1971]. Для работы системы ФАПЧ в этом частотном поддиапазоне исполь-

зовался смеситель-умножитель [Кгурнов, 2001], в котором имеется волноводный вход сечением  $1,2 \times 2,4$  мм для сигнала гетеродина и квазиоптический вход для субмиллиметрового излучения.

#### 2.4.4. Возможности спектрометра в сравнении с аналогами

На рис. 2.19 приведена запись спектра поглощения воздуха при атмосферном давлении и комнатной температуре, полученная с помощью нижегородского резонаторного спектрометра. Запись в настоящее время является уникальной по ширине спектрального диапазона: длина волны излучения изменяется более чем в 10 раз.

Спектр является комбинацией записей, сделанных в шести частотных поддиапазонах спектрометра, и служит обзорной записью, демонстрирующей его возможности. В спектре видны характерные линии, соответствующие поглощению излучения атмосферными газами. Исследования всех этих линий, а также нерезонансного поглощения представлены в разд. 3.1 и 3.2 соответственно.



**Рис. 2.19.** Спектр поглощения атмосферного воздуха, полученный с помощью нижегородского резонаторного спектрометра.

При сравнении различных спектрометров наиболее существенным параметром, кроме широкодиапазонности, является чувствительность по коэффициенту поглощения, которая обычно определяется как предельно обнаружимое поглощение. Однако следует различать (а) чувствительность, реально достигаемую при исследованиях спектров, (б) рекордную чувствительность, продемонстрированную в специально предпринятом исследовании, и (в) предельную чувствительность, которую можно достичь в конкретной конфигурации спектрометра при условии оптимального режима работы всех его систем.

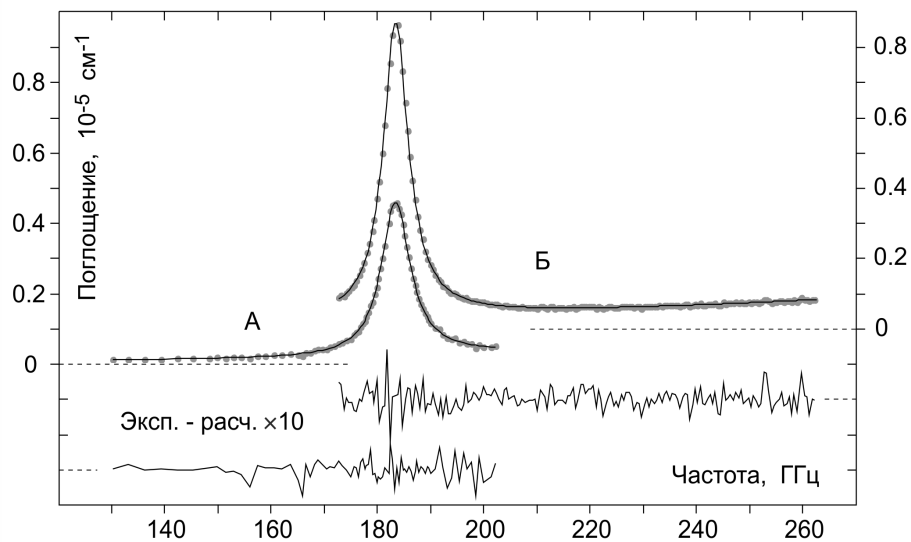
Реальная и рекордная чувствительности обычно отличаются лишь временем, затраченным на измерение. В любом спектрометре для повышения его чувствительности в той или иной

форме используется метод накопления полезного сигнала, суть которого состоит в усреднении результатов измерений. При этом если шум на записи спектра является стационарным, то его амплитуда в соответствии со статистикой будет уменьшаться прямо пропорционально квадратному корню из числа измерений. Ограничением этого способа повышения чувствительности является продолжительность времени, в течение которого все элементы спектрометра обеспечивают его стабильную работу.

Предельная чувствительность характеризуется не только тем, сколько времени затрачено на измерение, но и тем, насколько эффективно время работающего спектрометра использовалось для получения данных, т. е. чем больше при записи спектра технические паузы на переключения, подстройки, передачу данных и т. д., тем дальше достигаемая чувствительность от предельной.

### *FASSST-спектрометр*

На рис. 2.20 в одинаковом масштабе представлены две записи спектра поглощения воздуха при атмосферном давлении, комнатной температуре и близких значениях влажности. Спектр *A* получен с помощью нижегородского спектрометра [Tretyakov, 2003], а спектр *B* — с помощью спектрометра, созданного в университете штата Огайо, США [Meshkov, 2005], в котором для регистрации отклика резонатора применяется принцип быстрого сканирования частоты излучения (FASSST — FAst Scan Submillimeter Spectroscopy Technique) [Albert, 1998].



**Рис. 2.20.** Записи линии  $\text{H}_2\text{O}$ , сделанные с помощью: нижегородского спектрометра (спектр *A*, левая шкала) и огайского спектрометра (спектр *B*, правая шкала). Точки — экспериментально измеренное поглощение, а гладкие линии — расчетное, оптимизированное к экспериментальному. В нижней части — остатки оптимизации при десятикратном увеличении.



На обеих записях видна одна из диагностических атмосферных линий паров воды около 183 ГГц. В нижней части рисунка приведены шумы спектрометров, полученные как разность наблюдаемого спектра и модельного поглощения. Сравнение записей показывает, что реальная чувствительность обоих спектрометров при регистрации спектров была примерно одинаковой. Покажем, что это не означает, что спектрометры имеют столь же одинаковые рекордные и предельные чувствительности. Для этого чуть более подробно остановимся на принципе работы огайского аппарата. Это позволит проанализировать, сколько времени было затрачено на получение записей, какие были непроизводительные потери времени и какие есть резервы повышения эффективности и чувствительности в каждом из этих двух спектрометров.

В огайском спектрометре регистрация отклика резонатора происходит во временной области. Для достижения высокой чувствительности используется 10-метровый симметричный резонатор Фабри-Перо. Межмодовое расстояние составляет 15 МГц, что обеспечивает около 6000 основных продольных мод резонатора в интервале 170—260 ГГц. В спектрометре применяется полностью квазиоптический волноводный тракт. Вентиль, минимизирует обратные отражения излучения в тракте возбуждения. Используется пленочная связь резонатора с возбуждающим излучением и дырочная связь с приемником отклика резонатора. В качестве приемника применен гелиевый болометр. Потери мощности излучения на один проход пустого резонатора составляют менее 1 %, что обеспечивает его добротность более 5 млн. Вклад дифракционных потерь быстро растет на частотах ниже 190 ГГц, что затрудняет применение спектрометра с в более низкочастотных поддиапазонах.

Принцип быстрого сканирования частоты излучения (~30 ГГц в секунду) позволяет использовать то, что на малых интервалах времени ширина спектра излучения ЛОВ, являющейся источником излучения и управляемой только высоковольтным источником питания, намного меньше ширины резонанса. Быстро сканируемый по частоте источник излучения проходит через резонансы за время, сравнимое с постоянной времени резонатора, что приводит к последовательному возбуждению и «вызыванию» колебаний поля на частотах собственных мод, время затухания которых и является измеряемой величиной в спектрометре. Для реализации такого режима работы в спектрометре используется специальная схема синхронизации сканирования и сбора данных. Подгонка параметров экспоненциальной модельной функции к зарегистрированным откликам позволяет определить потери излучения в пустом резонаторе и заполненном газом и по их разности определить спектр газа. Калибровка частоты делается по записи известного спектра газа при низком давлении.

Неопределенность измерения коэффициента поглощения на частоте каждой из мод резонатора, возникающая из-за наличия мелкомасштабных стоячих волн, влияющих на величину связи с резонатором и тем самым неконтролируемым образом модулирующих его добротность,

составляет по оценке авторов  $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ . Эта чувствительность определяется принципом действия спектрометра и является предельной. Тем не менее в этом конкретном случае реальная и рекордная чувствительности, характеризующиеся отношением полезного сигнала поглощения к шумам на записи спектра, могут быть выше предельной. Объясняется это следующим образом. Из-за стоячих волн излучения в тракте спектрометра система не позволяет получить заметный выигрыш в чувствительности путем усреднения результатов последовательных записей спектра, поскольку статистический шум на однократной записи лишь немного превышает связанные со стоячими волнами систематические вариации сигнала. Более того, сложная интерференционная картина стоячих волн в протяженном тракте спектрометра и регулярных мод резонатора очень чувствительна и к механическим тряскам, и к микроскопическим изменениям размеров как из-за остаточных температурных дрейфов, так и связанных с изменением давления при заполнении резонатора исследуемым газом. Кроме того, частоты резонансов немного меняются из-за изменения показателя преломления. Все это не позволяет экспериментально учесть вариации аппаратной функции так, как показано на рис. 2.11, и поэтому является принципиальным ограничением чувствительности спектрометра. Тем не менее частотный период стоячих волн в длинном тракте спектрометра мал, составляющая сигнала, связанного со стоячими волнами, имеет квазипериодический характер, и число точек по частоте, на которых происходит измерение поглощения, очень велико. Поэтому при исследовании спектра поглощения, характерный масштаб изменения которого много больше периода стоячих волн, можно усреднять значение поглощения по группам последовательных точек. Это увеличивает отношение С/Ш на записи приблизительно пропорционально квадратному корню из числа усредняемых точек. Показанный на рис. 2.20 спектр *Б* получен при однократном сканировании частотного диапазона. Определенные при этом  $\sim 6000$  значений поглощения усреднялись по группам из 30 точек. Аппаратная функция была найдена аналогичным образом. Среднеквадратичное отклонение полученных таким образом 187 экспериментальных точек в «шумовой дорожке» спектра (нижняя часть рис. 2.20 соответствует поглощению  $2,9 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ ). Эта величина является реальной чувствительностью для таких спектров. Она подтверждается и при исследовании спектра  $\text{O}_2$  при давлениях выше атмосферного [Meshkov, 2007]. В диапазон спектрометра попадает линия  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  в естественной концентрации, имеющая поглощение в центре  $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ . Спектр из 6000 точек регистрируется за одно сканирование. Поскольку кислородная линия слабая и широкая, то запись можно усреднять группами по 100 точек, что должно повышать чувствительность примерно в 10 раз. И действительно, эта линия наблюдается в спектре (рис. 12 из [Meshkov, 2007]) с отношением С/Ш  $\sim 2$ , что соответствует чувствительности  $\sim 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ . Но и эта величина не является рекордной для данного инструмента. Например, при исследовании поглощения в сухом азоте применяется усреднение по данным многих экспериментов. Всего используется около  $6 \cdot 10^6$  то-

чек-измерений в диапазоне частот спектрометра, что позволяет определить коэффициент поглощения с погрешностью  $4,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что такое усреднение поглощения по группам точек является единственным резервом повышения чувствительности спектрометра.

Несмотря на то что однократное сканирование исследуемого диапазона частот занимает всего 3 с, время, необходимое для получения спектра исследуемого газа, намного больше. Оно включает в себя время, необходимое для подготовки и получения спектра собственных потерь резонатора, и время на подготовку и запись спектра для частотной калибровки. Требуются долговременные процедуры напуска и откачки газов. Таким образом, утверждение создателей огайского спектрометра (см., например, аннотацию [Meshkov, 2005]), что их инструмент позволяет измерять поглощение в диапазоне 170—260 ГГц за 3 с, не вполне правомерно.

Еще одной принципиальной особенностью огайского спектрометра является то, что источник излучения сканирует весь частотный диапазон, включая участки спектра между модами резонатора. Ширина резонансного отклика составляет  $\sim 40$  кГц, что почти в 400 раз меньше межмодового интервала. Очевидно, что в этих условиях полезное время, т. е. время, необходимое для регистрации откликов, намного меньше времени сканирования. Предельная скорость сканирования определяется минимально необходимым временем возбуждения резонатора, т. е. время сканирования резонанса (для определенности возьмем частотный интервал, равный 40 кГц) должно быть порядка постоянной времени резонатора ( $\sim 4$  мкс). Получаемая таким образом оценка предельной скорости сканирования 10 ГГц/с хорошо согласуется с тем, что используется в спектрометре. Если считать, что полезное время включает в себя сумму времени возбуждения и времени «вызывания» (считаем, что затухание колебаний происходит за  $3\tau$ ), отношение полезного к полному затраченному времени, или коэффициент полезного действия спектрометра, составляет около 1 %.

Проанализируем аналогично запись  $A$  на рис. 2.20, полученную с помощью нижегородского спектрометра [Tretyakov, 2003]. Она содержит 84 точки по частоте, соответствующие частотам мод резонатора длиной 39,5 см в диапазоне частот 130—202 ГГц. Вблизи центра линии водяного пара измерения делались на всех последовательных модах резонатора, а на крыльях (менее информативных при определении параметров линии) часть мод пропускалась для сокращения времени. Среднеквадратичное отклонение точек в «шумовой дорожке» этого спектра, соответствует поглощению  $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ . Для получения спектра на каждой частоте делалось 192 записи отклика по 512 шагов частоты в каждой записи со скоростью сканирования частоты 60 мкс/шаг. Таким образом, если пренебречь временем переключений частоты излучения с одной моды резонатора на другую ( $\sim 10$  мс на переключение и  $\sim 1$  с на весь диапазон), то на однократное сканирование всего диапазона частот тратится около 500 с. Еще столько же времени нужно для получения аппаратной функции, что потребует дополнительного времени на откач-

ку/заполнение резонатора непоглощающим газом. Время, необходимое для «перенапуска» газа, оценить сложно. Оно сильно зависит от используемого оборудования и конкретного газа. При прочих равных оно будет тем меньше, чем меньше размер резонатора. В реальности с учетом времени, необходимого на включение спектрометра и его подготовку к работе, получение спектров, аналогичных представленным и в левой, и в правой частях рис. 2.20, занимает полный рабочий день.

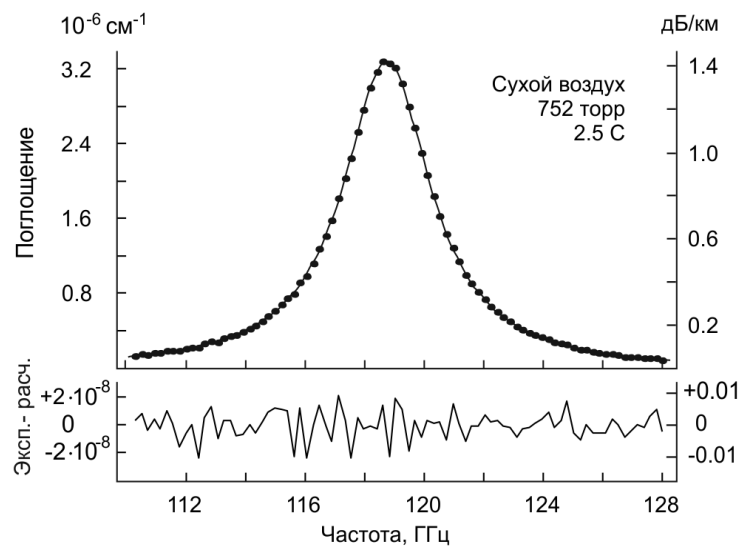
Рассмотрим теперь, какие есть резервы для сокращения времени записи спектра в нижегородском спектрометре. Значительное число точек на однократной записи отклика, как и многократное повторение записей, использовалось для повышения статистической точности определения ширины резонанса, которая в основном определяется отношением полезного С/Ш на записи отклика. Применение охлаждаемого жидким гелием болометра вместо коммерческого точечно-контактного приемника увеличивает отношение С/Ш примерно на 2 порядка. Еще лучший результат можно получить, применяя супергетеродинный приемник. Это дает основания оценить минимально необходимое время на сканирование всего диапазона, полагая, что достаточная точность определения параметров резонатора может быть обеспечена при его однократной записи с ростом и убыванием частоты по 100 шагов (точек на записи отклика) в каждую сторону. Это сокращает минимальное время записи спектра газа, от 500 до 1 с.

Возможно и дальнейшее уменьшение времени регистрации спектра за счет увеличения скорости сканирования частоты при записи отклика резонатора, если уменьшить интервал времени между переключениями частоты в СПЦС. Например, применение коммерческого синтезатора прямого синтеза  $PTS \times 10$ , управляемого через высокоскоростной интерфейс BSD вместо радиочастотного СПЦС на основе микросхемы AD9850, позволило бы уменьшить время между переключениями частоты до 4 мкс [Coudert, 2009]. Это дает возможность рассчитывать, как минимум, на десятикратное (до 0,1 с) сокращение времени регистрации спектра при сохранении точности определения параметров резонансного отклика, и следовательно чувствительности спектрометра. Таким образом, и в нижегородском спектрометре можно обеспечить сканирование частоты излучения с предельной для резонаторных спектрометров скоростью, определяющейся постоянной времени резонатора. Отклонение формы отклика резонатора при быстром сканировании от лоренцевой кривой происходит известным образом и может быть учтено при численном анализе формы отклика [Овсянников, 2005].

В отличие от огайского, нижегородский спектрометр сканирует частоту излучения лишь в необходимой окрестности моды и минует «пустые» участки спектра резонатора. Непроизводительные потери времени при этом вызваны переключениями частоты с одной моды резонатора на другую, но и они могут быть сведены к минимуму, если переключения осуществлять без разрыва кольца ФАПЧ. Время переключения при этом определяется быстродействием системы

ФАПЧ и составляет  $\sim 1$  мкс, значит, эти потери времени могут быть сделаны пренебрежимо малыми по сравнению с полезным временем.

Отметим, что высокая чувствительность нижегородского спектрометра обусловлена применением системы ФАПЧ источника излучения, что позволяет и эффективно накапливать полезный сигнал, и воспроизводить с высокой точностью аппаратную функцию спектрометра благодаря тому, что повторные измерения делаются строго на тех же самых частотах. Аппаратная функция в нижегородском спектрометре, так же как в огайском, обусловлена неконтролируемыми отражениями излучения в волноводном тракте. Исследования показывают, что при тщательном измерении аппаратной функции остаточный шум в записываемом спектре определяется статистической неопределенностью измерения ширины резонансного отклика. В качестве примера можно привести запись линии кислорода вблизи 118 ГГц [Makarov, 2008] (рис. 2.21). Среднеквадратичное отклонение точек этой записи от модельного поглощения соответствует чувствительности по поглощению  $9 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ , что практически совпадает с удвоенной (из-за шумов базовой линии) предельной чувствительностью нижегородского спектрометра  $4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ , связанной со статистической погрешностью измерения ширины резонанса.



**Рис. 2.21.** Запись линии атмосферного кислорода, сделанная с помощью нижегородского спектрометра (точки) и результат оптимизации профиля линии под экспериментальные данные (гладкая линия). В нижней части показан остаток оптимизации.

Приведенные рассуждения позволяют сделать вывод, что спектр *Б* на рис. 2.20 представляет собой запись, при которой реализована максимально возможная в этих условиях чувствительность огайского спектрометра, а спектр *А* — лишь одна из рабочих записей, полученных на нижегородском спектрометре с чувствительностью ниже предельной.

В завершение сравнительного анализа нижегородского и огайского спектрометров приведем оценки эффективной длины их резонаторов. Эффективную длину огайского спектрометра

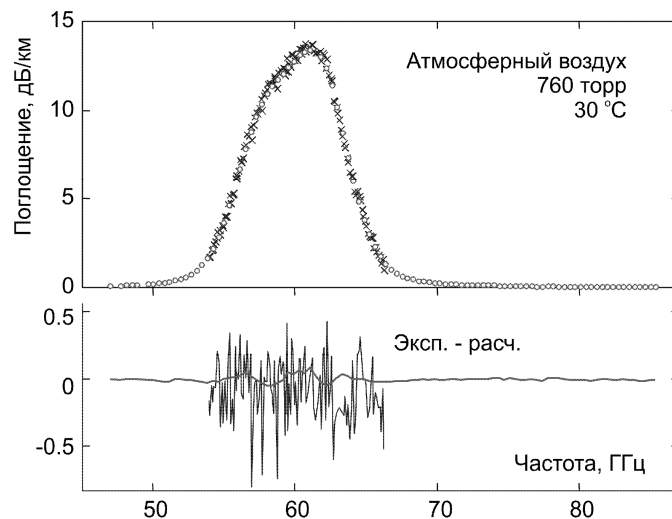
проще всего оценить, воспользовавшись указанной авторами добротностью резонатора ( $5 \cdot 10^6$ ) и взяв, для определенности, частоту резонанса 180 ГГц. Это дает эффективную длину 1326 м. Точно такое же значение получается, если взять среднюю величину потерь пустого резонатора в рабочем диапазоне частот огайского спектрометра, составляющую 0,0075 (они приведены на рис. 2 статьи [Meshkov, 2005]), и воспользоваться формулой (2.4). Эффективная длина нижегородского спектрометра в конфигурации, применявшейся для записи спектра  $A$  на рис. 2.20, может быть аналогичным образом оценена по потерям пустого резонатора, показанным на рис. 2.11, что дает значение 260 м. То есть его эффективная длина оказывается меньше всего в 5 раз при отличии реальной длины резонатора в 25 раз. Еще меньшее отличие получается для конфигурации нижегородского спектрометра, применявшейся при наблюдении вращательного спектра димера в водяном паре (рис. S1 статьи [Tretyakov, 2013-2]). Оно составляет чуть более 2 раз при отличии длин резонаторов в 14 раз. Таким образом, в огайском спектрометре неэффективно используется не только время измерений, но и огромный по сравнению с нижегородским объем резонатора, требующий гигантских затрат на его вакуумирование и поддержание стабильных условий.

### *Спектрометр Ганса Либе*

Возможности нижегородского спектрометра сравним с одним из наиболее тщательно проработанных в техническом отношении резонаторных спектрометров, созданным в Институте телекоммуникационных наук (Institute for Telecommunication Sciences, Boulder, USA) Гансом Либе [Liebe, 1975, 1984-1, 1992]. Результаты, полученные с помощью наиболее поздней версии этого спектрометра, легли в основу широко применяемой во всем мире модели атмосферного поглощения МРМ [Liebe, 1989, 1992]). В работе [Liebe, 1984-1] упоминается, что спектрометр может работать в диапазоне 30—300 ГГц, однако исследования с его помощью проводились лишь в 60-ГГц диапазоне и вблизи частоты 138 ГГц.

Измерительным элементом спектрометра Либе является полуконфокальный открытый резонатор Фабри-Перо. Плоское и сферическое зеркала резонатора диаметром 10 см, отполированы до оптического качества и покрыты серебром. Зеркала имеют возможность независимого подогрева для уменьшения адсорбции влаги. Основу каркаса резонатора составляют три инваровых стержня. Расстояние между зеркалами составляет 20,5 см и может изменяться за счет перемещения сферического зеркала с помощью микрометрического винта. Резонатор размещен в термобарокамере, в которой имеется теплопроводящий экран с возможностью его термостабилизации с точностью до 0,01 °С. Для возбуждения резонатора используется дырочная связь через отверстие в центре плоского зеркала. Добротность резонатора составляет  $\sim 3 \cdot 10^5$ , постоянная времени  $\sim 1$  мкс, а эффективная длина  $\sim 240$  м. Волноводный тракт спектрометра собран из

стандартных волноводных элементов основного сечения. В качестве источника излучения в 60-ГГц диапазоне использовался умножитель частоты, подключенный к микроволновому синтезатору диапазона 10—15 ГГц, а для исследования поглощения на частоте 138 ГГц применялся клистрон, частота которого стабилизировалась системой ФАПЧ. Регистрация отклика резонатора осуществлялась при линейном сканировании частоты излучения. Детектирование отклика резонатора в 60-ГГц диапазоне в ранней версии спектрометра осуществлялось точечно-контактным диодом Шоттки [Liebe, 1975], а в 138-ГГц диапазоне — гелиевым болометром [Liebe, 1984-1]. В более поздней версии [Liebe, 1992] приемником и одновременно анализатором отклика резонатора являлся автоматический векторный анализатор цепей. Отклик резонатора регистрировался при пошаговом сканировании частоты излучения. На каждом шаге делалось по 128 измерений с последующим усреднением результатов. Десятикратная запись отклика применялась для повышения точности измерений и определения статистической неопределенности данных. Чувствительность спектрометра по оценке авторов при исследовании 60-ГГц полосы составляла менее  $4,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$  [Liebe, 1992], а в диапазоне 138 ГГц  $\sim 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$  [Liebe, 1984-1]. Чувствительность оценивалась как среднеквадратичное отклонение  $10^7$  результатов измерений параметров отклика резонатора, сделанных в течение часа в неизменных термодинамических условиях на одной частоте [Liebe, 1987], и, следовательно, соответствует чувствительности к изменению величины поглощения, ограниченной статистической точностью измерения параметров резонансного отклика.



**Рис. 2.22.** Измерения спектра воздуха в районе 60-ГГц полосы поглощения атмосферного кислорода, сделанные с помощью нижегородского спектрометра (*кружки*) [Makarov, 2011] и спектрометра Лие (*кресты*) [Liebe, 1992] в одинаковых условиях. Внизу: отличия экспериментальных спектров от модельных [Makarov, 2013].

Для сравнения возможностей спектрометра Либе и нижегородского спектрометра проанализируем записи спектра сухого воздуха в районе 60-ГГц полосы поглощения кислорода (рис. 2.39), полученные с помощью этих спектрометров в одинаковых условиях.

Запись, сделанная с помощью спектрометра Либе, содержит 130 точек в диапазоне 53,9—66,3 ГГц. В нижегородском спектре содержится 98 точек в диапазоне частот 46,5—85,3 ГГц. Несмотря на то что в обоих случаях измерялась абсолютная величина поглощения, записи совпадают друг с другом настолько, что их отличие становится заметным только при вычитании расчетного поглощения (нижняя часть рис. 2.22). Видно, что отличие проявляется только в статистическом разбросе точек и что отношение С/Ш на нижегородской записи больше примерно в 10 раз. Среднеквадратичное отклонение точек в остатке спектра Либе соответствует поглощению  $5,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ , что на порядок превышает оценку вариационной чувствительности спектрометра [Liebe, 1992]. Аналогичная величина для нижегородской записи составляет  $4,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ . Систематические отклонения остатка нижегородского спектра от нулевого значения, заметные вблизи центра полосы, могут соответствовать как неточности моделирования поглощения, так и нестабильности состава исследуемого газа (см. [Макаров, 2011]) и не являются шумами спектрометра. Поэтому в данном случае чувствительность нижегородского спектрометра более корректно определять по разбросу точек в диапазоне 66—85 ГГц, что дает величину  $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ , превышающую вариационную чувствительность этого спектрометра примерно в 4 раза.

### *Лилльский спектрометр*

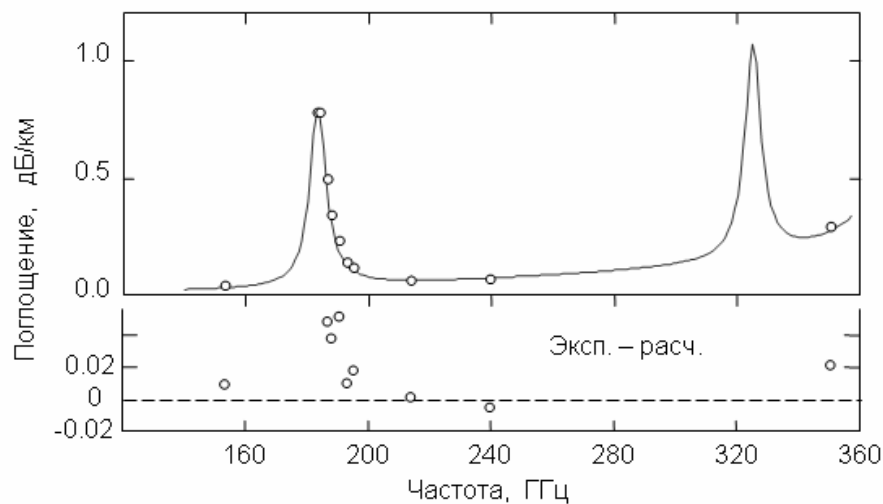
Еще одним, успешно применявшимся для исследования атмосферного поглощения в мм-субмм диапазонах волн является резонаторный спектрометр, созданный в университете г. Лилль, Франция [Bauer, 1986].

Измерительным элементом является полуконфокальный резонатор Фабри-Перо. Зеркала отполированы до оптического качества и покрыты золотом. Расстояние между зеркалами около 80 см. Эффективная длина резонатора на частоте 180 ГГц около 200 м. Связь резонатора с возбуждающим излучением и с детектором осуществляется через два отверстия диаметром, расположенных в центре сферического зеркала. Резонатор размещен внутри вакуумной камеры из нержавеющей стали. Внутренняя поверхность камеры и детали резонатора обработаны составом, уменьшающим адсорбцию молекул воды. С этой же целью применяется независимый подогрев зеркал. Температура внутри камеры поддерживается автоматически с точностью  $\pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ , что обеспечивает стабильность резонатора. В качестве источника излучения в диапазоне 150—240 ГГц используется пассивный удвоитель или утроитель частоты клистронов, а при измерениях на частоте 350 ГГц применялась ЛОВ. Частота излучения клистронов и ЛОВ стабилизировалась системой ФАПЧ по микроволновому синтезатору. Волноводный тракт собран из стандартных



секций основного волноводного сечения. В качестве детектора излучения применяются диоды Шоттки. Для регистрации отклика резонатора используется линейное пошаговое сканирование частоты излучения и автоматическая оцифровка сигнала 256-канальной системой сбора и накопления данных. Параметры отклика определяются в результате анализа его формы.

Этот спектрометр тоже можно назвать широкодиапазонным, но с оговоркой. Несмотря на то что набор источников излучения, использовавшихся при исследованиях, позволял лишь с небольшими пропусками перекрыть диапазон частот 60—470 ГГц, все измерения, выполненные с его помощью, сделаны в отдельно взятых 9 точках в диапазоне 153—350 ГГц. Эти точки отмечены на рис. 2.23 кружками. Они демонстрируют результаты измерений коэффициента поглощения смеси азота с водяным паром при влажности около 5 %, комнатной температуре и атмосферном давлении [Bauer, 1986, 1991, 1993, 1995, 1996, 1998, 2001; Godon, 1992, 2000; Kuhn, 2002].



**Рис. 2.23.** Диапазон частот измерений, выполнявшихся с помощью лилльского спектрометра. Гладкая кривая соответствует модельному поглощению смеси водяного пара (1 торр) с азотом (750 торр) при температуре 23 °С, результаты измерений показаны точками. Внизу — разность измеренного и расчетного поглощения

Ни в одной из публикаций нет оценки чувствительности спектрометра, но это можно сделать, по данным измерений. Каждая точка на рис. 2.23 — результат усреднения серии измерений при 8—10 температурах. Среднеквадратичное отклонение точек в одной серии меняется в широких пределах от  $2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$  до  $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует, с одной стороны, об очень высокой статистической точности измерения параметров резонансного отклика (вариационной чувствительности), а с другой — о наличии в измерениях неконтролируемой систематической погрешности. Об этом же свидетельствует и то, что среднеквадратичное отклонение разности показанных на рис. 2.23 экспериментальных точек и модельного поглощения состав-

ляет  $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ . Основным источником погрешности авторы считают вариации величины связи резонатора с входным и выходным излучением и вариации состава смеси, связанные с адсорбцией воды элементами спектрометра [Kuhn, 2002].

Таким образом, сравнение с каждым из трех обсуждавшихся выше инструментов выявляет очевидные преимущества нижегородского спектрометра. Они обусловлены следующими факторами.

1) Определяющим является способ измерения параметров резонансного отклика, а именно, быстрое пилообразное фазонепрерывное сканирование с возрастанием и убыванием частоты излучения в режиме ФАПЧ и усреднение ширины наблюдаемых резонансов. Именно эта особенность спектрометра позволила достичь 20-герцовой статистической точности измерения ширины отклика, что соответствует чувствительности спектрометра к изменению коэффициента поглощения  $4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ .

2) Оптимизация волноводного тракта спектрометра и методика учета его базовой линии позволили минимизировать один из основных принципиальных для резонаторных спектрометров источник систематических ошибок, связанных с неконтролируемыми вариациями связи резонатора с излучением. Это позволило реализовать при широкодиапазонных исследованиях спектров 20-герцовую статистическую точность измерений ширины резонанса.

3) Применение ЛОВ в качестве источников излучения в комбинации с оптимальным для широкодиапазонных исследований волноводным трактом обеспечивает беспрецедентную возможность непрерывной бесподстроечной записи спектра исследуемых газов во всем диапазоне рабочих частот источников излучения.

#### **2.4.5. Перспективы развития**

Практически все направления дальнейшего развития нижегородского резонаторного спектрометра следуют из сравнения его параметров с аналогами. Основной проблемой, требующей решения, являются значительные непроизводительные потери времени при переключениях частоты излучения, имеющиеся в обоих случаях: как при переходе с одной моды резонатора на другую, так и при записи резонансного отклика. Другим направлением является повышение точности определения параметров резонансного отклика при его однократной записи, что прямо связано с увеличением отношения С/Ш при регистрации отклика. Одним из принципиальных ограничивающих факторов тут является качество спектра возбуждающего резонатор излучения, которое может быть повышено путем уменьшения фазовых шумов в опорном сигнале системы ФАПЧ. В настоящем разделе будут рассмотрены возможные способы улучшения характеристик спектрометра по всем этим трем направлениям.

### *Сокращение потерь времени при переключениях частоты излучения*

Рассмотрим потери времени при переключениях частоты, соответствующих переходам с одной моды резонатора на другую. При этом происходит разрыв кольца ФАПЧ не только источника излучения, но и генератора опорного сигнала в микроволновом синтезаторе. Затем нужная частота автоматически синтезируется, но уже с новым набором опорных сигналов. Время переключения при этом может меняться от единиц до десятков миллисекунд в зависимости от величины изменения опорных частот. Для полной реализации возможностей резонаторного спектрометра желательно сконструировать систему управления частотой излучения, позволяющую быстрые переключения без потери фазы колебаний в идеале во всем диапазоне частот ЛОВ. Возможность создания такой системы на основе расширения диапазона фазонепрерывного сканирования частоты в системе ФАПЧ с СПЦС при цифровом делении частоты сигнала ПЧ была показана в работах [Krupnov, 2001; Tretyakov, 2006].

Ширина диапазона сканирования тем больше, чем выше частота СПЦС и больше коэффициент деления частоты сигнала ПЧ. Соответственно должны быть увеличены рабочая частота фазового детектора, быстродействие цифрового делителя частоты, центральная частота и ширина диапазона усилителя сигнала биений ПЧ. Элементная база микроволнового диапазона в настоящее время стремительно развивается, поэтому приведенные ниже конкретные параметры, скорее, отражают нижнюю границу имеющихся возможностей. Описания и характеристики всех перечисленных выше элементов, необходимых для построения быстрого синтезатора, могут быть найдены на интернет-сайтах крупнейших производителей. Уже существуют СПЦС, работающие на тактовой частоте 3,5 ГГц и позволяющие синтезировать сигналы с частотой до 1750 МГц с разрешением  $2 \cdot 10^{-10}$  Гц и временем переключения несколько наносекунд. Существуют малошумящие широкодиапазонные УПЧ в диапазоне до 40 ГГц, а также цифровые делители и фазовые детекторы, работающие с сигналами до 70—80 ГГц. Соответствующим образом могут быть подобраны смесители-умножители с расширенным диапазоном выходного сигнала ПЧ. Наличие всех этих еще не широко распространенных, но реально существующих устройств, позволяет говорить о возможности быстрого управления частотой излучения в режиме ФАПЧ с временем переключения менее микросекунды в пределах 10—20 ГГц. Кроме высокочастотных элементов система ФАПЧ, способная переключать частоту в таких широких пределах, требует наличия исполнительного элемента, способного за время переключения изменить напряжение, прикладываемое к источнику излучения, на соответствующую величину. Для ЛОВ мм-субмм диапазонов переключение частоты, например на 10 ГГц, означает необходимость изменения напряжения примерно на 200 В. Сделать усилитель, сочетающий такой динамический диапазон с нужным быстродействием, довольно сложно. К счастью, для резонаторного спектрометра такой режим переключений не требуется. Практический интерес представляет режим,

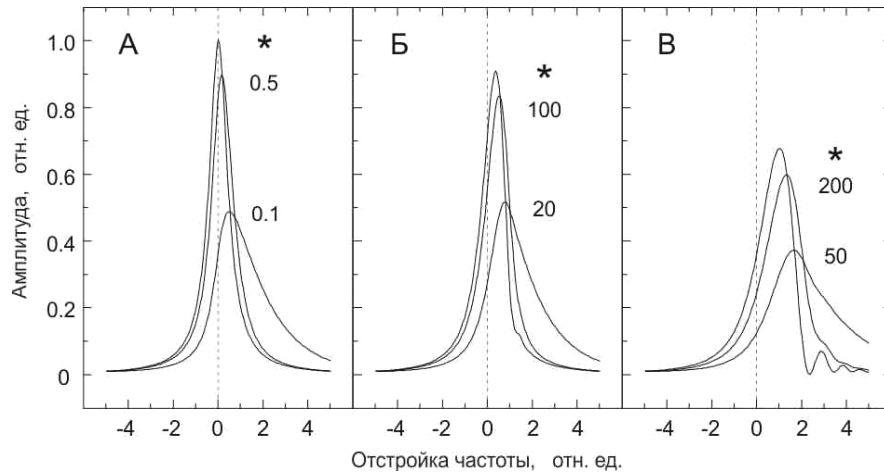
в котором система ФАПЧ последовательно переключает частоту излучения с одной моды резонатора на другую, совершая необходимое сканирование частоты для записи резонанса после каждого переключения. Максимальное изменение частоты излучения при этом соответствует межмодовому интервалу ( $\sim 300$  МГц). Это означает, что быстрое изменение напряжения составляет около 6 В, т. е. не выходит за пределы ширины динамического диапазона обычного оконечного усилителя системы ФАПЧ. За время сканирования частоты в окрестности резонанса напряжение высоковольтного источника питания успеет перестроиться, компенсируя возникшую при переключении постоянную составляющую напряжения на выходе усилителя и тем самым возвращая его в состояние готовности к следующему большому переключению. Таким образом, весь диапазон частот ЛОВ ( $\sim 100$  ГГц) может быть перекрыт всего несколькими медленными, характерными для обычных синтезаторов переключениями с кратковременным разрывом кольца ФАПЧ через каждые 10—20 ГГц.

### *Повышение скорости сканирования*

Использующийся в спектрометре до настоящего времени СПЦС ограничивает скорость сканирования частоты тем, что время между переключениями не может быть менее 60 мкс. Более чем на порядок скорость сканирования может быть увеличена при использовании, например, коммерческого СПЦС типа PTS×10 (Programmed Test Sources, Inc.) с высокоскоростным интерфейсом BSD. Развитие высокоскоростной электроники позволяет рассчитывать на появление еще более быстрых СПЦС. Это позволит реализовать режим ФАПЧ возбуждающего резонатора излучения, при котором достигается предельная скорость сканирования частоты, обусловленная постоянной времени резонатора. При более быстром сканировании колебания поля в резонаторе не успеют раскачаться до минимально регистрируемого уровня. Форма отклика резонатора при этом будет отличаться от лоренцевой, что необходимо учитывать при определении параметров отклика [Овсянников, 2005].

Еще одним фактором, который тоже необходимо учитывать, является инерционность устройств, регистрирующих отклик резонатора, включая детектор, видеоусилитель, АЦП. Любое из них при недостаточном быстродействии будет искажать отклик резонатора. К счастью, в обоих случаях изменение формы отклика происходит регулярным образом. Поэтому форма резонансного отклика может быть с достаточной степенью точности рассчитана по заданным параметрам резонатора и известному закону изменения частоты при цифровом сканировании возбуждающего излучения с известным шагом и с сохранением фазы колебаний. Это же позволяет решить и обратную задачу, т. е. определить параметры резонатора по форме наблюдаемого сигнала. Вывод формул, необходимых для таких расчетов, представлен в Приложении 2.2.

Степень искажения отклика зависит не только от того, насколько перестраивается частота излучения в единицу времени и каково быстродействие приемных цепей, она зависит и от ширины резонанса. Поэтому обычно пользуются относительной безразмерной скоростью  $V$ , соответствующей числу полуширин неискаженного резонансного контура  $\Delta f/2$ , сканируемых за время, равное удвоенной постоянной времени резонатора  $2\tau$ . На рис. 2.24 представлены результаты расчета формы отклика резонатора при трех различных скоростях сканирования. Для каждой скорости показана форма отклика при трех различных полосах пропускания регистрирующих устройств. Ширина полосы приемника в килогерцах указана около вершины соответствующего отклика. Отклики, отмеченные звездочкой, получены без учета влияния полосы принимающих цепей. Расчет откликов, показанных на рис. 2.24, делался с параметрами близкими к реальным для резонатора Фабри-Перо, входящего в состав нижегородского спектрометра: резонансная частота 100 ГГц, добротность  $10^6$ , постоянная времени 0,8 мкс. На всех записях 200 шагов частоты по 10 кГц.

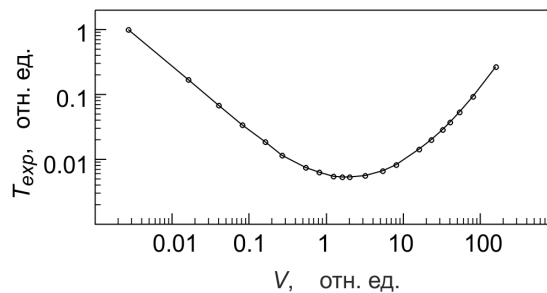


**Рис. 2.24.** Расчетная форма резонанса при различных скоростях сканирования ( $a$  — 0,027;  $б$  — 0,5 и  $в$  — 2 отн. ед.) частоты возбуждающего излучения и различных значениях ширины полосы приемных цепей. Амплитуда и отстройка от резонансной частоты нормированы соответственно на амплитуду и полуширину неискаженного отклика.

Отклик, показанный на рис. 2.24,  $a$ , соответствует времени между переключениями частоты всего 6 мкс. Тем не менее в заданных условиях это может считаться медленным сканированием,  $V \ll 1$ . Отличие отклика, отмеченного звездочкой, от функции Лоренца составляет в максимуме 0,3 %, а относительное отличие ширины наблюдаемого отклика от неискаженного еще на порядок меньше. При увеличении скорости до  $V \approx 1$  амплитуда отклика начинает уменьшаться, ширина увеличиваться, а его вершина смещается по направлению сканирования частоты. При  $V \approx 0,5$  на спадающем крыле отклика возникают осцилляции, амплитуда и число кото-

рых растёт с ростом скорости. Влияние ширины полосы принимающих цепей на форму принимаемого сигнала, проявляется в запаздывании отклика и его расплывании в сторону сканирования частоты. Ширина полосы приемника, необходимая для наблюдения неискаженного отклика, линейно растёт с увеличением  $V$ .

Оптимальную скорость сканирования возбуждающего излучения можно оценить с помощью численного эксперимента. Предположим, что мы не ограничены узкополосными приемными цепями и имеем достаточное отношение  $C/\text{Ш}$  на медленно записываемом отклике резонатора. Уменьшение времени эксперимента за счет увеличения скорости сканирования частоты приводит к уменьшению амплитуды и увеличению ширины отклика резонатора за счет инерционности последнего. Пропорционально амплитуде уменьшается отношение  $C/\text{Ш}$  и, как следствие, ухудшается точность определения параметра затухания. Если потеря точности нежелательна, то для поддержания этого отношения на том же исходном уровне придется соответственно (пропорционально квадрату относительного изменения амплитуды) увеличивать число усреднений, увеличивая время эксперимента. Увеличенная ширина отклика, требует соответственно увеличения ширины диапазона сканирования. Чтобы при этом не ухудшилась точность измерения, придется увеличить число шагов по частоте, что также приводит к увеличению времени эксперимента. График зависимости времени эксперимента от относительной скорости сканирования частоты  $V$ , построенный с учетом вышесказанного, приведен на рис. 2.25 в логарифмическом масштабе. Время эксперимента  $T_{\text{exp}}$  на рисунке нормировано на продолжительность аналогичного эксперимента в существующем спектрометре (скорость сканирования 60 мкс/шаг). Зависимость имеет минимум при скорости сканирования порядка 2 отн. ед., которая и является оптимальной с учетом сделанных предположений и параметров резонатора, использованных для расчета.



**Рис. 2.25.** Зависимость времени эксперимента  $T_{\text{exp}}$  от скорости сканирования частоты  $V$  при условии сохранения точности определения параметра затухания.

Оптимальная скорость дает выигрыш во времени более двух порядков, что может быть использовано для наблюдения за изменениями поглощения в режиме реального времени или для повышения чувствительности и точности измерений.

### *Повышение чистоты спектра излучения*

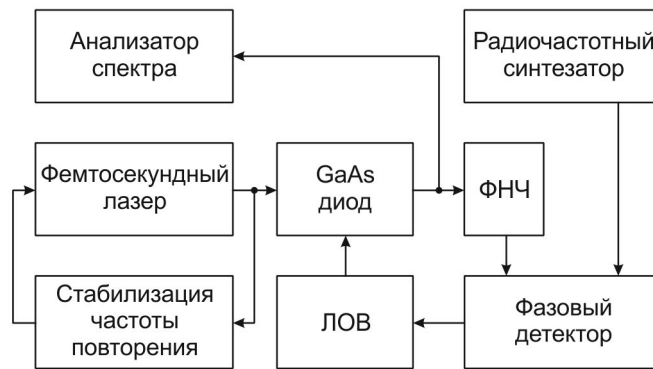
Проявление фазовых шумов возбуждающего излучения, которое видно на записи отклика резонатора на рис. 2.8, говорит о том, что статистическая точность определения параметров резонанса может быть увеличена, если использовать в резонаторном спектрометре источник излучения с более чистым спектром. При правильно работающей системе ФАПЧ чистота спектра излучения практически полностью определяется качеством спектра опорного сигнала.

Лазерные частотные гребенки, генерируемые фемтосекундными (ФС) лазерами, открыли новые горизонты точности и стабильности стандартов частоты и времени [Глаубер, 2006]. Ширина спектра составляющей гребенки и стабильность ее частоты задаются параметрами эталонного источника излучения, к которому гребенка привязана системой ФАПЧ. В качестве такого источника может служить, например, оптический стандарт частоты [Young, 1999], имеющий ширину спектра излучения  $\sim 0,6$  Гц при усреднении за 32 с и стабильность частоты  $\sim 3 \cdot 10^{-16}$  отн. ед. за 1 с.

Отметим, что лазерные гребенки уже применялись как для прецизионных измерений, так и для генерации непрерывного когерентного излучения в мм-субмм диапазонах длин волн (см., например, [Goyette, 1995; Yasui, 2011; Song, 2008; Mouret, 2009; Makarov, 2014; Fuser, 2014; Bartalini, 2014] и приведенные там ссылки). Компоненты лазерной гребенки могут использоваться в качестве опорных сигналов для стабилизации частоты непрерывных источников излучения. При этом высочайшая спектральная чистота и стабильность гребенки переносится на излучение непрерывного источника. Например, в работе [Millo, 2009] было показано, что источник сигнала 10-ГГц диапазона, стабилизированный с помощью системы ФАПЧ по одной из компонент гребенки частот ФС-лазера, имеет фазовый шум в области звуковых частот на десятки децибел ниже, чем в лучших современных микроволновых синтезаторах частоты, использующих традиционный подход.

В связи с этим представляется перспективным применить компоненты гребенки частот, созданной ФС-лазером и перенесенной в мм-субмм диапазоны, в качестве опорных сигналов для ФАПЧ источника излучения. Эта возможность была впервые экспериментально продемонстрирована в работе [Третьяков, 2010]. Схема установки, позволившая реализовать такую стабилизацию частоты, приведена на рис. 2.26.

Источником излучения является ЛОВ с типичной мощностью около 10 мВт и частотой излучения 78—118 ГГц. Гребенка оптических частот создается излучением Ti:Sapphire ФС-лазера (длительность импульса  $\sim 50$  фс, средняя мощность  $\sim 100$  мВт). Частота повторения импульсов (91577000,000 Гц) стабилизирована с помощью системы ФАПЧ по сигналу микроволнового синтезатора, синхронизованного с рубидиевым стандартом частоты и времени.



**Рис. 2.26.** ФАПЧ ЛОВ по компонентам гребенки частот, создаваемой ФС-лазером.

Перенос лазерной гребенки в миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны происходит на серийном планарном СВЧ-диоде Шоттки, с гарантируемой производителем граничной частотой 2—5 ТГц. Излучение лазера фокусируется на полупроводник в контактной области диода, приводя к возникновению субпикосекундных импульсов концентрации фотоиндуцированных носителей. Импульсы концентрации, и соответственно проводимости, образуют гребенку терагерцовых частот, при этом стабильность межмодового интервала оптической гребенки обеспечивает стабильность терагерцовой гребенки. Диод установлен на открытом срезе волновода субмм смесителя-умножителя. На этот же диод с обратной стороны через волновод подается излучение ЛОВ, при этом выводы диода работают как приемная антенна. Поскольку протекающий через диод ток пропорционален произведению проводимости и напряжению, создаваемому полем излучения ЛОВ, в диоде возникают биения между сигналом ЛОВ и соответствующей компонентой спектра терагерцовой гребенки. Сигнал биений имел достаточную амплитуду для ФАПЧ излучения ЛОВ с помощью обычного синхронизатора. Частота биений (сигнал ПЧ) составляла 30 МГц, и на этой же частоте работал фазовый детектор синхронизатора. Полоса пропускания входного усилителя сигнала биений составляет около 10 МГц, что обеспечивает достаточную развязку с зеркальными биениями, а также с биениями между излучением ЛОВ и другими компонентами терагерцовой гребенки. В качестве источника опорного сигнала для фазового детектора используется радиочастотный синтезатор, синхронизованный по сигналу стандарта частоты и времени. Этот же синтезатор обеспечивает сканирование частоты излучения ЛОВ в пределах полосы входного усилителя биений.

## Результаты Главы 2

1. Впервые экспериментально продемонстрирована возможность быстрого фазонепрерывного сканирования частоты источника мм-субмм излучения. Это достигнуто за счет применения радиочастотного синтезатора прямого синтеза в качестве генератора опорного сигнала промежуточной частоты в системе ФАПЧ мм-субмм источника [Крупнов1999, Крупнов, 2000].



2. Разработана и экспериментально протестирована методика эффективного накопления сигнала отклика резонатора Фабри-Перо при быстром цифровом фазонепрерывном сканировании частоты возбуждающего излучения со скоростью перестройки, превышающей характерную скорость искажения отклика из-за бытовых механических трясок и сетевых наводок. Продемонстрировано достижение рекордной точности измерения ширины резонанса, соответствующее чувствительности резонаторной спектроскопии к изменению коэффициента поглощения газа не менее  $4 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1}$  [Кгурнов, 2000].

3. Разработана серия проходных (в виде волноводной секции с минимальными потерями на прохождение излучения) смесителей-умножителей для широкодиапазонных бесподстроечных систем ФАПЧ ламп обратной волны мм диапазона длин волн [Tretyakov, 2007-1].

4. Разработан и экспериментально протестирован эффективный способ минимизации систематических ошибок измерений поглощения во влажных газах, связанных с адсорбцией влаги элементами измерительного резонатора. Способ основан на одновременном использовании двух максимально идентичных резонаторов, но отличающихся по длине ровно в два раза, что позволяет реализовать известный из радиометрии метод вариации дальности трассы поглощения [Tretyakov, 2009].

5. Реализована система ФАПЧ ЛОВ, обеспечивающая устойчивую бесподстроечную многочасовую работу резонаторного спектрометра, включающую сканирование частоты зондирующего излучения во всем диапазоне частот от 350 до 520 ГГц [Tretyakov, 2013-1].

6. Разработана численная модель для расчета формы отклика резонатора при быстром пошаговом фазонепрерывном сканировании частоты возбуждающего излучения, учитывающая инерционность резонатора и конечную полосу пропускания регистрирующих цепей. Продемонстрирована применимость модели для восстановления основных параметров измерительного резонатора по форме отклика [Овсянников, 2005].

7. Впервые реализована система ФАПЧ изучения первичного источника мм диапазона длин волн по компонентам гребенки частот, созданной фемтосекундным лазером и перенесенной в мм-субмм диапазоны для использования в качестве опорного сигнала. Продемонстрирован получающийся при этом выигрыш в чистоте спектра излучения по сравнению с традиционным методом синтеза, что может быть использовано в резонаторной спектроскопии для повышения чувствительности [Третьяков, 2010; Makarov, 2014].

8. Основным итогом является разработка и создание резонаторного спектрометра мм-субмм диапазона длин волн существенно превосходящего по основным параметрам все известные мировые аналоги [Кгурнов, 1999, 2000; Шанин, 2003; Tretyakov, 2006, 2009; Паршин, 2009, 2013; Parshin, 2013].

## Глава 3

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АТМОСФЕРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Данная глава делится на две большие части. В разд. 3.1 разбираются экспериментальные исследования резонансного поглощения излучения молекулами атмосферных газов. Речь пойдет об атмосферных линиях. Несмотря на то что в атмосфере Земли можно найти почти все молекулы, наибольшее значение для распространения излучения мм-субмм диапазона имеют лишь два газа — это водяной пар (молекулы  $H_2O$ ) и кислород ( $O_2$ ). Исследованиям спектров этих газов посвящены разд. 3.1.1 и 3.1.2. Особое внимание уделяется результатам, полученным с помощью нижегородского резонаторного спектрометра. Для сравнения приводятся аналогичные данные других исследователей, полученные, в том числе, с помощью спектрометров других типов.

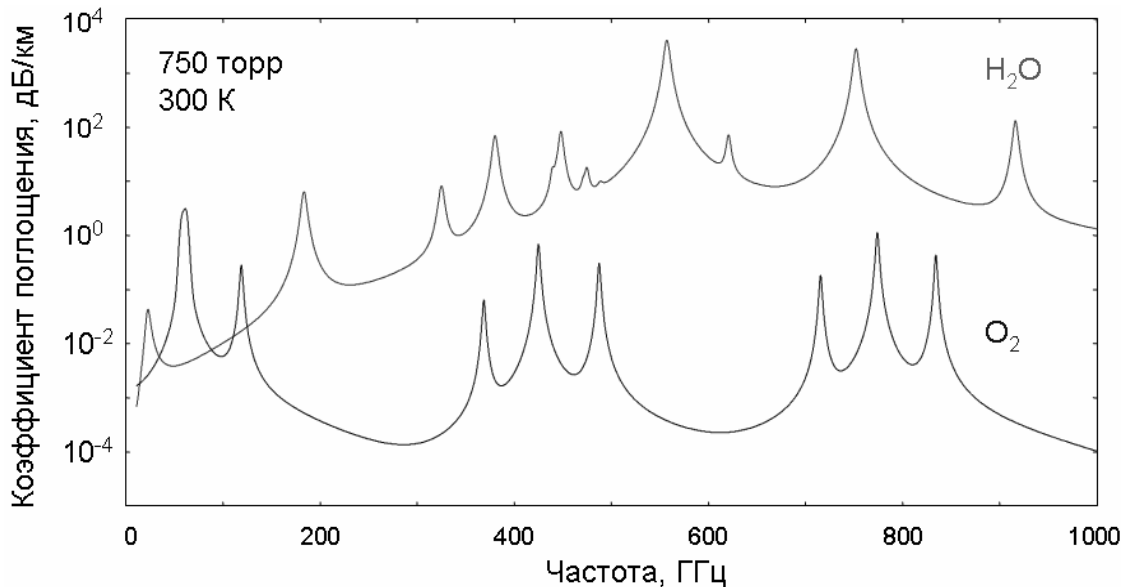
Раздел 3.2 посвящен экспериментальным исследованиям атмосферного континуума. Как и в случае резонансного поглощения, тут тоже можно выделить газ, дающий основной вклад, — это водяной пар. Соответственно атмосферный континуум разделяют на квадратичную, линейную и не зависящую от влажности части. В этом же разделе приводится обзор всех наиболее известных исследований, выполненных с целью определения количественных характеристик континуума, и рассказывается об экспериментах, позволивших прояснить его физическую природу.

Результаты большинства рассматриваемых в этой главе экспериментальных исследований сравниваются с современными версиями модели распространения мм волн в атмосфере, являющимися развитием одной из наиболее популярных в мире и часто применяемой в интересах дистанционного зондирования атмосферы модели MPM (Millimeter-wave Propagation Model) [Liebe, 1975, 1983, 1987, 1989, 1992, 1993; Rosenkranz, 1998; Tretyakov, 2005; Makarov, 2011]. Отметим, что в части, относящейся к поглощению мм волн атмосферным кислородом, эта модель уникальна. Все другие модели используют эту часть MPM. В большинстве случаев сравнение с MPM позволяет наглядно оценить качество данных.

Другим часто упоминающимся источником данных для сравнения является специализированная для атмосферных приложений база спектроскопических данных HITRAN [Rotman, 2013]. Эта база является наиболее популярной в современном мире благодаря ее доступности, а также регулярности пополнений и обновлений.

### 3.1. Атмосферные линии

Когда говорят об атмосферных линиях мм-субмм диапазона длин волн, то обычно имеют в виду наиболее выдающиеся спектральные особенности, т. е. резонансные линии молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ . На рис. 3.1 показано, как выглядят спектры этих молекул в атмосферном воздухе в обычных комнатных условиях в диапазоне частот до 1 ТГц. На этих спектрах можно насчитать 11 линий  $\text{H}_2\text{O}$  и 8 линий  $\text{O}_2$ . Практически все они являются диагностическими атмосферными линиями и используются при дистанционном зондировании для определения влажности, температуры и давления воздуха. Почему спектры выглядят именно так, что это за линии, почему они имеют такую форму, как она меняется при изменении температуры и давления, насколько точно известны параметры этих линий, сколько в этих спектрах на самом деле значимых спектральных линий? Ответы на эти и многие другие вопросы будут даны в разд. 3.1.1 и 3.1.2.

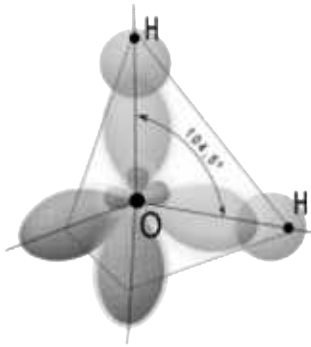


**Рис. 3.1.** Резонансные спектры кислорода и паров воды в диапазоне частот до 1 ТГц в атмосферном воздухе при температуре 27 °С, давлении 750 мм. рт. ст. и влажности 8 г/м<sup>3</sup> (по результатам расчета с помощью MPM).

#### 3.1.1. Спектр водяного пара

Равновесная структура молекулы воды (рис. 3.2), обусловлена гибридизацией электронных орбиталей атома кислорода при присоединении к нему двух атомов водорода (см., например, [Глинка, 2003]). С точки зрения спектроскопии молекула водяного пара относится к классу асимметричных волчков, поскольку все три главных момента инерции у нее различны. Вращательный спектр молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  очень нерегулярный с сильно разнесенными по спектру линиями

и эффект столкновительной связи линий в спектре водяного пара не проявляется. Теоретические расчеты [Ma, 2014] также показывают, что в условиях земной атмосферы этим эффектом можно пренебречь и рассматривать линии водяного пара как изолированные.



**Рис. 3.2.** Равновесная структура молекулы воды. Условно изображены  $sp$ -гибридизированные орбитали внешней электронной оболочки атома O и  $s$ -орбитали атомов H. Внутренняя электронная оболочка атома O не показана.

Линии  $H_2O$  весьма интенсивны, во-первых, из-за больших вращательных постоянных, что приводит к малой статсумме, а во-вторых, из-за большого дипольного момента  $1,8546(6)$  Д [Clough, 1973].

Для идентификации линий используют комбинацию квантовых чисел, соответствующих переходу молекулы из нижнего вращательного состояния в верхнее. Вращательное состояние характеризуется набором квантовых чисел  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$ , соответствующих полному угловому моменту молекулы и двум его проекциям на оси симметрии молекулы в приближении вытянутого и сплюсненного симметричного волчка [Townes, 1955].

Три фундаментальных колебательных состояния молекулы  $H_2O$  соответствуют симметричным и антисимметричным колебательным движениям и изгибу. Частоты этих колебаний в  $H_2^{16}O$  составляют примерно  $\nu_1 = 109,6$ ,  $\nu_3 = 112,6$  и  $\nu_2 = 47,8$  ТГц соответственно, из чего следует, что все колебательно-вращательные переходы молекулы расположены далеко за пределами мм-субмм диапазона. Тем не менее из-за межмолекулярных соударений небольшая часть молекул оказывается в возбужденных колебательных состояниях. Спектральные линии, соответствующие чисто вращательным переходам таких молекул, можно наблюдать в спектрах водяного пара (см., например, [Serov, 2014]) и, следовательно, их надо учитывать при моделировании спектра. При идентификации соответствующих линий это требует точного указания колебательных квантовых чисел. В подавляющем большинстве случаев под спектром воды в мм-субмм диапазонах длин волн по умолчанию понимают вращательные переходы в основном колебательном состоянии. Аналогичное замечание относится и к различным изотопологам молекулы  $H_2O$ . В условиях естественной концентрации изотопов линии шести из девяти стабильных изотопологов  $H_2O$  можно наблюдать в спектрах водяного пара, но по умолчанию подразумеваются линии основного изотополога  $H_2^{16}O$ . Таким образом, для идентификации, например, самой низкочастотной линии  $H_2O$  на рис. 3.1, расположенной вблизи 22 ГГц, используется за-

пись  $J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J_{K_a, K_c} = 6_{1,6} \leftarrow 5_{2,3}$ , соответствующая изменению вращательного состояния молекулы.

Линии воды можно обнаружить во всех спектральных диапазонах. Например, в традиционном для атмосферной радиометрии диапазоне частот 20—300 ГГц согласно спискам базы данных HITRAN находятся более 50 резонансных линий водяного пара, интенсивность которых позволяет их исследовать в лабораторных условиях. Однако лишь две из них достаточно интенсивны для радиометрического анализа атмосферной воды. Это линии  $6_{1,6} \leftarrow 5_{2,3}$  вблизи 22 ГГц и  $3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$  вблизи 183 ГГц. Обе считаются основными диагностическими линиями атмосферного водяного пара. От точности, с которой известны их параметры, зависит точность моделирования атмосферного поглощения и, следовательно, точность восстановления профиля атмосферной влажности. В субмм диапазоне длин волн, который в настоящее время также активно осваивается радиометрическими методами, расположено огромное количество линий водяного пара, среди которых есть много еще более интенсивных линий, но все они исследованы в значительно меньшей степени, чем обозначенная выше пара ввиду исторической труднодоступности этого диапазона. Тем не менее общий вид спектра поглощения атмосферы в диапазоне до 1 ТГц определяется всего 15 интенсивными линиями. Исследованиям именно этих линий, представляющих наибольший интерес для спектроскопических приложений, и посвящен следующий раздел.

### *Экспериментальные исследования*

#### *183-ГГц линия*

Наличие линии поглощения водяного пара вблизи  $6 \text{ см}^{-1}$  также следовало из измерений линий в ИК-диапазоне [Dennison, 1940]. Приблизительный расчет частоты и интенсивности линии был сделан в работе [King, 1947]. Ее первое экспериментальное наблюдение было сделано с помощью классического видеоспектрометра с генератором гармоник излучения [King, 1954]. В результате была подтверждена примерная величина коэффициента поглощения и установлена частота центра линии  $183311,30(30)$  МГц. Полученное значение неплохо согласуется с результатами наиболее точных к настоящему времени и согласующихся между собой значений  $183310,0906(15)$  и  $183310,087(1)$  МГц, измеренных соответственно с помощью пучкового спектрометра [Huiszoon, 1971] и по методу провала Лэмба [Golubiatnikov, 2006].

Первое исследование параметров 183-ГГц линии при давлениях вплоть до атмосферного было сделано Френкелем и Вудсом [Frenkel, 1966-1] с помощью классического резонаторного спектрометра [Valkenburg, 1966]. Измерения проводились при комнатной температуре в чистом водяном паре и в смеси с азотом, кислородом и углекислым газом. Коэффициент поглощения

определялся на частоте собственной моды открытого резонатора Фабри-Перо по изменению добротности резонатора при заполнении его поглощающим газом. Имеющиеся источники когерентного излучения в принципе давали возможность измерять коэффициент поглощения газа в отдельных точках диапазона 100—300 ГГц. Добротность резонатора составляла в диапазоне рабочих частот от 120000 до 330000. Связь резонатора с источником излучения и приемником осуществлялась через два открытых волновода, размещенных в центре плоского зеркала. Конструкция резонатора позволяла небольшое изменение его длины, что давало возможность проводить исследования как при высоких, так и при низких давлениях. Для измерения параметра уширения Френкель и Вудс более детально промеряли поглощение при небольших (от –200 до +300 МГц) отстройках частоты излучения от центра линии. Для анализа данных применялась функция поглощения, явно учитывающая в модели Ван Флека — Вайскопфа контуры исследуемой и соседней линии на частоте 325 ГГц и содержащая аддитивный член, пропорциональный квадрату частоты, который учитывал дальние крылья других линий. Интенсивности обеих линий были зафиксированы на расчетных значениях, полученных из результатов работы [King, 1947]. Найденные значения коэффициентов уширения:  $\gamma_w = 22(2)$ ,  $\gamma_{N_2} = 4,4(2)$  и  $\gamma_{O_2} = 2,7(2)$  МГц/торр. Расчетное уширение линии сухим воздухом с использованием приближенного выражения (1.27) по этим данным составляет  $\gamma_a = 4,04(20)$  МГц/торр.

Первые непрерывные широкодиапазонные (110—210 ГГц) записи профиля 183-ГГц линии при атмосферном давлении в хорошо контролируемых и относительно стабильных лабораторных условиях стали возможны благодаря созданию нижегородского резонаторного спектрометра [Крупнов, 2000; Tretuyakov, 2003]. Измерительный резонатор в этих экспериментах изолировался от окружающего воздуха большим полиэтиленовым мешком, через который непрерывно продувался исследуемый газ. За минуту расходовалось около десяти литров газа во время записи спектра и в несколько раз больше при смене образца. Для достижения стабильных термодинамических условий внутри мешка требовалось несколько часов непрерывной продувки. Такой метод позволял проводить высокоточные исследования атмосферных линий с настольным вариантом открытого резонатора Фабри-Перо задолго до создания дорогостоящей специализированной климатической термобарокамеры. Постоянное обновление исследуемого образца, с одной стороны, обеспечивало минимум проблем, связанных с изменением парциального давления водяного пара во время эксперимента из-за адсорбции и десорбции элементами спектрометра. С другой стороны, оно не позволяло избежать небольшого изменения собственных потерь резонатора при смене сухого непоглощающего газа, использовавшегося при записи базовой линии спектрометра на влажный исследуемый газ. Поскольку потери резонатора зависят от частоты, то применение такого метода приводило к необходимости дополнения модельной функции поглощения постоянным и линейным с частотой слагаемыми. Это могло привести к

систематическим ошибкам при измерении континуума, но давало пренебрежимо малый вклад при извлечении параметров резонансных линий из наблюдаемого профиля. Давление исследуемого газа соответствовало атмосферному. Его определяли по калиброванному стрелочному манометру с точностью  $\pm 0,5$  торр. Влажность газа непрерывно контролировалась с помощью размещенного около центральной части резонатора полупроводникового датчика. Максимальная погрешность измерений относительной влажности в соответствии с гарантией производителя датчика составляла  $\pm 1\%$  в диапазоне  $10\text{—}90\%$  и  $\pm 2\%$  при влажностях  $0\text{—}10\%$ . Атмосферные газы, перед тем как попасть в резонатор, пропускались через стеклянную колбу с дистиллированной водой. Изменение скорости потока через колбу и температуры воды позволяло варьировать влажность исследуемых газов в широких пределах.

Одной из особенностей такого метода исследований является невозможность полного осушения резонатора. Молекулы атмосферного водяного пара благодаря диффузии проникают внутрь пакета. Чувствительность спектрометра к влажности газа намного выше чувствительности датчика, поэтому в спектре собственных потерь резонатора видны линии водяного пара, несмотря на то что индикатор показывает нулевую влажность. Остаточная влажность в резонаторе тем больше, чем меньше скорость продува резонатора сухим газом. Спектроскопические оценки по сигналам от наблюдаемых линий и их известным интенсивностям позволяли определять и учитывать величину остаточной влажности (составлявшую в этих экспериментах  $40\text{—}100\text{ мг/м}^3$ ) с точностью, достаточной, чтобы ее влияние на результаты обработки исследуемых спектров было меньше статистических ошибок измерений.

Запись спектра занимала несколько часов. Небольшие вариации поглощения, вызванные дрейфом температуры, влажности и давления, учитывались с помощью МРМ, в которой число учитываемых линий и их параметры подстраивались соответственно анализируемому газу. По возможности использовались экспериментальные или расчетные данные (например, из NITRAN или [Gamache, 2003-1; Gamache, 2003-2]). При их отсутствии использовались эмпирические соотношения, учитывающие, например, что эффективность столкновительного уширения линий водяного пара в чистом азоте больше, а в кислороде — меньше, чем в воздухе.

Для учета изменений термодинамических условий газа во время эксперимента коэффициент поглощения  $\alpha$  представлялся в виде

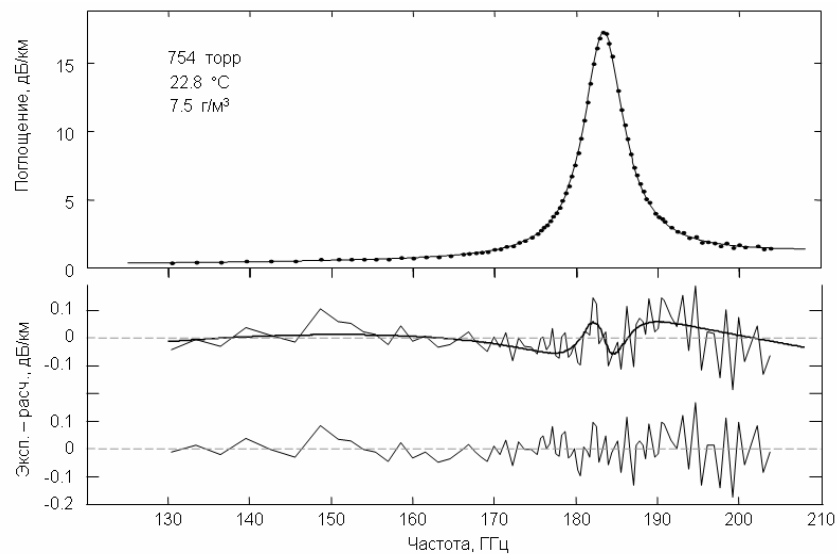
$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha, \quad (3.1)$$

где  $\alpha_0$  соответствует среднему для данного эксперимента набору термодинамических параметров газа (температура  $T_0$ , давление  $P_0$ , влажность  $H_0$ ),  $\Delta\alpha$  — его изменения, соответствующие отклонениям текущих параметров от средних, которые вычислялись как

$$\Delta\alpha(T, P, H, \nu) = \text{МРМ}(T, P, H, \nu) - \text{МРМ}(T_0, P_0, H_0, \nu). \quad (3.2)$$

Возможные неточности параметров модели вносят в такой пересчет пренебрежимо малый вклад.

Большое отношение  $C/\Delta$  на получающихся записях спектров, достигаемое благодаря высокой чувствительности спектрометра и стабильности термодинамических условий исследуемого газа, позволило судить о точности соответствия той или иной функции профиля резонансной линии результатам наблюдения. Для анализа данных использовалась модельная функция, являющаяся суммой профиля линии (1.33) и квадратичного по частоте полинома, учитывающего вклад в наблюдаемое поглощение крыльев других резонансных атмосферных линий и континуума. На рис. 3.3 показана экспериментальная запись линии в атмосферном воздухе и результаты анализа ее формы с применением профиля Лоренца [Lorentz, 1906], Ван Флека - Вайскопфа [Van Vleck, 1945] и Гросса [Gross, 1955].



**Рис. 3.3.** Запись 183-ГГц линии водяного пара в атмосферном воздухе (точки) и результат ее аппроксимации модельной функцией (линия). В нижней части ломаными линиями показаны остатки аппроксимации при использовании формы Лоренца (верхний) и Ван Флека - Вайскопфа (нижний), гладкая линия — остаток, получающийся, если рассчитанное с применением формы Ван Флека - Вайскопфа поглощение аппроксимируется полной формой Лоренца или Гросса.

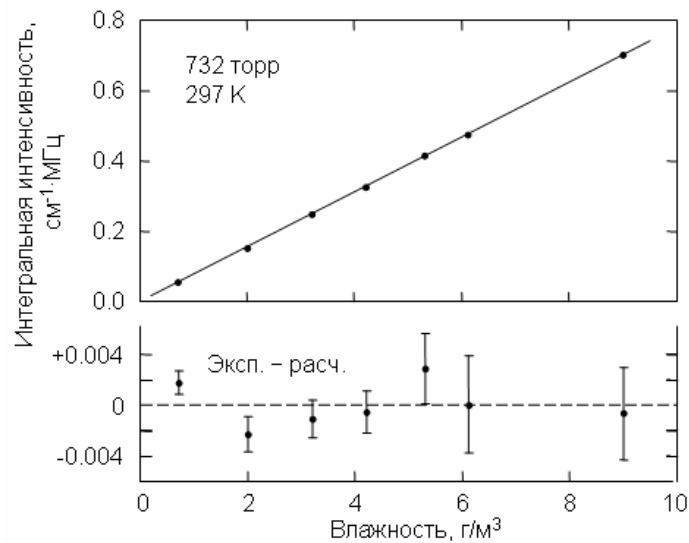
Отношение  $C/\Delta$  на записи составляет около 270. Результаты аппроксимации наблюдаемого поглощения разными профилями совпадают с точностью до толщины гладкой линии в верхней части рис. 3.3. Отличия видны в остатках обработки, которые приведены в нижней части. Модель с применением формы Ван Флека — Вайскопфа полностью соответствует данным и дает ровный шумовой остаток в диапазоне 18 полуширин линии вниз по частоте и 9 полуширин вверх. Формы Лоренца и Гросса дают не отличимые друг от друга остатки, имеющие при этом



систематические отклонения, заметные в ближней окрестности центра линии и составляющие примерно  $\pm 0,3\%$  от амплитуды линии.

Таким образом, полученные с помощью резонаторного спектрометра широкодиапазонные записи 183-ГГц линии поглощения подтвердили выводы работы [Hill, 1986] о более точном соответствии модели Ван Флека — Вайскопфа широким атмосферным линиям мм диапазона.

Для измерения интенсивности линии были сделаны широкодиапазонные записи ее профиля в смеси лабораторного воздуха с сухим азотом при комнатной температуре, атмосферном давлении и различных влажностях в диапазоне от 0,1 до 8,6 г/м<sup>3</sup> [Tretyakov, 2003]. Интегральная интенсивность наблюдаемой линии рассчитывалась по найденным в результате оптимизации модельной функции амплитудам и ширинам по соотношению  $\pi \cdot \alpha(\nu_0) \cdot \Delta\nu$ .



**Рис. 3.4.** Зависимость от влажности интегральной интенсивности 183-ГГц линии в смеси лабораторного воздуха с сухим азотом.

Найденные значения (рис. 3.4) демонстрируют почти идеальную линейную зависимость от влажности, проходящую в пределах статистической погрешности через начало координат. Точками в верхней части рисунка показаны результаты измерений, а линия — их аппроксимация. В нижней части показаны отклонения экспериментальных точек от линии. Вертикальные линии соответствуют статистическим погрешностям измерений ( $3\sigma$ ). Нормированная на концентрацию поглощающих молекул интенсивность линии составляет  $7,80(8) \cdot 10^{-23}$  см/мол., что всего на 0,8 % превышает современное значение из базы данных HITRAN. Столь хорошее совпадение результата прямого экспериментального измерения с данными современных методов расчета свидетельствует о высоком качестве того и другого. Именно такие совпадения дают основание считать, что реальная погрешность, с которой известны интенсивности диагностиче-

ских атмосферных линий, составляет около 1 %. Напомним, что приведенная в HITRAN оценка возможной погрешности интенсивности для данной линии составляет 5—10 %.

Частота центра  $\nu_c$  наблюдаемой в экспериментах 183-ГГц линии систематически оказывалась немного меньше, чем несмещенная давлением частота перехода [Huiszoon, 1971]. В первых экспериментах [Курнов, 2000], в которых учет базовой линии спектрометра делался на основе расчета собственных потерь излучения в резонаторе, а в качестве анализируемого газа использовался только атмосферный воздух, это смещение частоты было отнесено к неизвестным систематическим погрешностям метода. Дальнейшее исследование [Tretyakov, 2003] было подготовлено и проведено более тщательно. Кроме воздуха, для анализа поглощения использовались азот и кислород. Они непрерывно продувались через камеру спектрометра для уменьшения влияния процессов адсорбции и десорбции молекул стенками камеры и элементами спектрометра. Базовая линия спектрометра определялась экспериментально. Смещение частоты центра линии, наблюдаемое на всех записях, было отнесено к столкновительному сдвигу давлением. Полученные в ходе этой работы значения параметров сдвига 183-ГГц линии давлением азота, кислорода и воздуха приведены в табл. 3.1 вместе с параметрами столкновительного уширения линии. Эти измерения являются первыми лабораторными измерениями параметра сдвига одной из важнейших диагностических атмосферных линий. Полученные значения в пределах статистических погрешностей согласуются с результатами более поздних лабораторных измерений [Golubiatnikov, 2005-1] при давлениях газа до нескольких торр с применением спектрометра с радиоакустическим детектированием поглощения (РАД).

Таблица 3.1. Уширение и сдвиг 183-ГГц линии водяного пара давлением атмосферных газов (по данным работы [Tretyakov, 2003]).

Уширяющий газ	$\gamma$ , МГц/торр	$\delta$ , кГц/торр	$T$ , К
Азот	4,24(4)	-91(24)	299,0
Кислород	2,57(5)	-84(30)	298,6
Воздух	3,84(4)	-67(16)	298,0

Первое сообщение [Pamphrey, 2000] о проявлении эффекта сдвига центральной частоты 183-ГГц линии появилось примерно в это же время. Памфри и Бюлер, анализируя данные лимбового зондирования атмосферы со спутников, обнаружили, что введение параметра сдвига в модель поглощения улучшает ее согласие с экспериментальными данными. По данным радиометра MLS, исследователи получили  $\delta_a = -0,19(4)$  МГц/торр, а анализ данных радиометра ATLAS/MAS, размещенного на борту космического шаттла, дал согласующееся с предыдущим

в пределах погрешности значение  $\delta_a = -0,27(5)$  МГц/торр. Таким образом, и знак, и порядок величины эффекта были определены. Особенностью лимбовых спутниковых измерений является большая длина трассы, на которой формируется принимаемый сигнал, что обеспечивает высокую чувствительность метода к малым поглощениям. Переоценивая возможности «космических спектрометров», Памфри и Бюлер пишут: «Некоторые параметры, включая сдвиг частоты давлением, трудно измерить в лаборатории. Нам представляется, что MLS-инструмент может обеспечить лучшее измерение сдвига линии водяного пара на 183 ГГц, чем любая лабораторная техника, о которой нам известно» [Pamphrey, 2000].

### *325-ГГц линия*

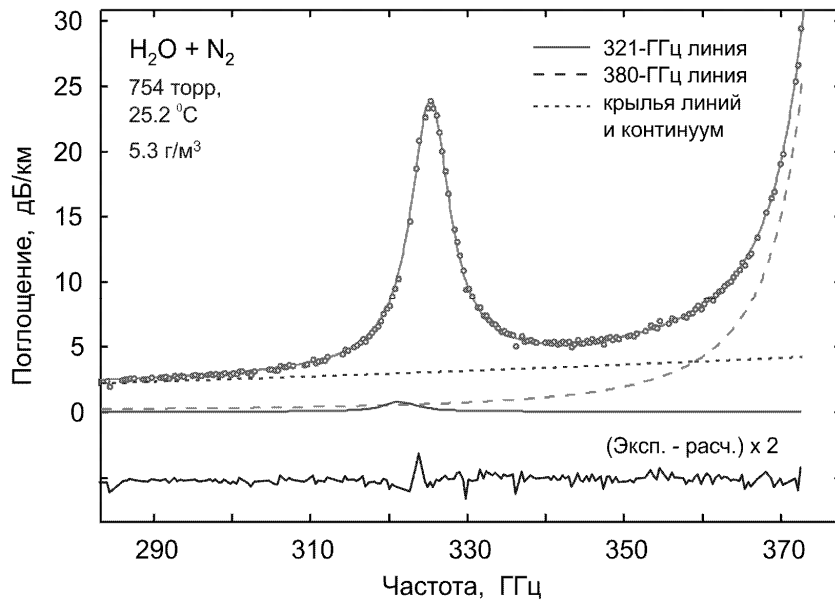
Положение линии воды, соответствующей вращательному переходу  $5_{1,5}—4_{2,2}$  предсказывалось на основе теоретических расчетов, основывающихся на данных ИК-спектроскопии, как 325,5 ГГц. Ее первое наблюдение в середине 60-х годов было осуществлено почти одновременно двумя разными методами: с помощью ЛОВ и оптоакустического приемника на длинной приземной атмосферной трассе [Рядов, 1966] и в лабораторных условиях в водяном паре при низком давлении с помощью штарковского видеоспектрометра [Lichtensten, 1966]. Первый метод дал оценку столкновительного уширения линии воздухом, а второй позволил установить частоту 325,1538(3) ГГц. Она была уточнена в работе [De Lucia, 1972] до 325152,919(27) МГц. А наиболее точное на сегодняшний день значение частоты этого перехода 325152,899(1) МГц было получено методом провала Лэмба [Golubiatnikov, 2006]. Первое лабораторное измерение параметров столкновительного уширения линии давлением азота и кислорода и оценка их температурной зависимости были также сделаны при давлениях менее 1 торр [Colmont, 1999].

Первые широкодиапазонные (290—370 ГГц) записи профиля поглощения в окрестности этой линии в смесях водяного пара с азотом и кислородом при атмосферном давлении и различных влажностях были сделаны с помощью нижегородского резонаторного спектрометра [Koshelev, 2007]. Отношение С/Ш на записях спектров составляло около 100. Методика работы с исследуемыми газами и получения спектров была такая же, как и при исследовании 183-ГГц линии. Пример записи спектра представлен на рис. 3.5. Видно, что на профиль 325-ГГц линии в этих условиях очень сильное влияние оказывает низкочастотное крыло значительно более интенсивной линии поглощения водяного пара  $4_{1,4}—3_{2,1}$  вблизи 380 ГГц. Кроме того, для точного анализа формы наблюдаемой 325-ГГц линии необходимо учитывать поглощение в практически незаметной на записи малоинтенсивной линии  $\text{H}_2\text{O}$   $10_{2,9}—9_{3,6}$  вблизи 321 ГГц (сплошная линия), а также крылья других резонансных линий (пунктир) и континуум (точечная).

Для определения параметров линий использовалась модельная функция вида

$$M(\nu) = C_1 \cdot \nu \cdot I_c^{VW}(\nu) + I_{321}^{VW}(\nu) + I_{380}^{VW}(\nu) + C_2 \cdot \nu^2 + C_3 \cdot \nu + C_4, \quad (3.3)$$

где второе и третье слагаемые представляют соответственно расчетные профили поглощения 321-ГГц и 380-ГГц линий, построенные на основе формы Ван Флека — Вайскопфа и не имеющие варьируемых параметров. Значения центральных частот, коэффициентов столкновительного уширения и сдвига давлением азота, кислорода и водяного пара для этих линий были взяты из результатов их исследования, выполненного в рамках этой же работы, при низких давлениях с помощью спектрометра РАД, а интенсивности — из базы данных HITRAN.



**Рис. 3.5.** Данные измерений (точки) спектра смеси паров  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{N}_2$  вблизи 325-ГГц линии и их аппроксимации модельной функцией (3.3). В нижней части показан остаток аппроксимации.

Применение построенной таким образом модельной функции позволило определить коэффициенты столкновительного уширения и сдвига 325-ГГц линии в азоте и кислороде, которые совпали в пределах экспериментальной погрешности с данными измерений на спектрометре РАД (табл. 3.2).

*Таблица 3.2.* Столкновительные параметры 325-ГГц линии (по данным работы [Koshelev, 2007])

Спектрометр	$\gamma$ , МГц/торр		$\delta$ , МГц/торр		Интенсивность, см/мол.
	$\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$	
Резонатор	4,09(5)	2,29(4)	-0,037(11)	0,000(40)	$8,55(35) \cdot 10^{-23}$
РАД	4,17(3)	2,33(2)	-0,020(7)	0,000(30)	—

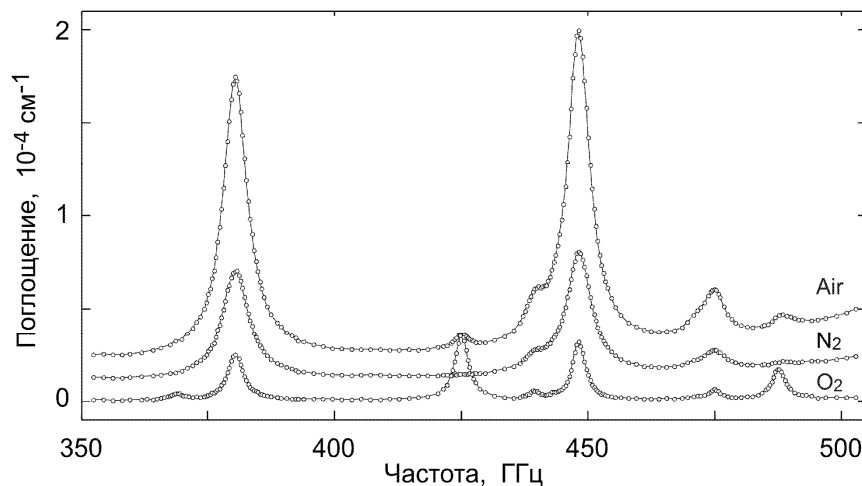
Для учета вклада самоуширения и самосдвига давлением были использованы данные измерений при низких давлениях. Найденная интегральная интенсивность 325-ГГц линии оказалась примерно на 6 % меньше значения из базы данных HITRAN.

### 380-ГГц и 448-ГГц линии

Линии, соответствующие вращательным переходам  $4_{1,4}—3_{2,1}$  и  $4_{2,3}—3_{3,0}$  вблизи 380 и 448 ГГц, как и в предыдущих случаях, были предсказаны из ИК-измерений. Их положение уточнялось с помощью микроволновых видеоспектрометров при низких давлениях, с доплеровской [Lichtensten, 1966; De Lucia, 1972], а затем и с субдоплеровской [Golubiatnikov, 2006] разрешающей способностью. Полученные значения частот 380197,356(5) и 448001,075(5) МГц соответствуют «центру тяжести» компонент сверхтонкой структуры. Экспериментальные исследования уширения 380-ГГц линии основными атмосферными газами представлены в работах [Рядов, 1968; Pearson, 1969; Emery, 1972; Bauer, 1987].

Первые высокочувствительные широкодиапазонные (350—500 ГГц), содержащие эти линии лабораторные записи спектров воздуха, влажного азота и кислорода при атмосферном давлении (рис. 3.6) были получены с помощью нижегородского резонаторного спектрометра при комнатной температуре [Третьяков, 2013-1]. Методика работы с газами была такая же, как и в двух предыдущих случаях при широкодиапазонных исследованиях 183-ГГц и 325-ГГц линий.

Сложность анализа спектров по мере продвижения в коротковолновую область сильно возрастает, что связано с ростом интенсивности линий и, как следствие, с необходимостью учитывать все большее и большее число линий, попадающих в исследуемый диапазон.



**Рис. 3.6.** Спектры атмосферного воздуха, азота и кислорода в смеси с водяным паром при атмосферном давлении, комнатной температуре и низкой влажности. Спектры азота и воздуха подняты соответственно на  $10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ .

В данном случае, кроме двух наиболее интенсивных 380-ГГц и 448-ГГц линий водяного пара, на записи спектра проявляются линии переходов  $6_{4,3}-5_{5,0}$  (439,2 ГГц),  $7_{5,2}-6_{6,1}$  (443,0 ГГц),  $6_{4,2}-5_{5,1}$  (470,9 ГГц),  $5_{3,3}-4_{4,0}$  (474,7 ГГц) и  $6_{2,4}-7_{1,7}$  (488,5 ГГц). Еще шесть линий становятся видны в остатке оптимизации, если они не учитываются моделью. Это линии молекул  $\text{H}_2^{16}\text{O}$   $7_{5,3}-6_{6,0}$  (437,3 ГГц),  $8_{6,3}-7_{7,0}$  (503,5 ГГц) и  $8_{6,2}-7_{7,0}$  (504,5 ГГц);  $\text{H}_2^{18}\text{O}$   $4_{1,4}-3_{2,3}$  (390,6 ГГц) и  $4_{2,3}-3_{3,0}$  (489,0 ГГц) и  $\text{HD}^{16}\text{O}$   $2_{0,2}-1_{1,1}$  (490,6 ГГц) в основном колебательном состоянии, присутствующих в водяном паре в соответствии с естественной распространенностью изотопов. Кроме того, при анализе спектров воздуха и кислорода надо учитывать линии первого чисто вращательного триплета молекулы кислорода у 368,5, 424,8 и 487,2 ГГц, более подробный анализ которых будет представлен в разд. 3.1.3. Вклад этих линий в наблюдаемое поглощение, особенно в чистом кислороде, уже не является малым.

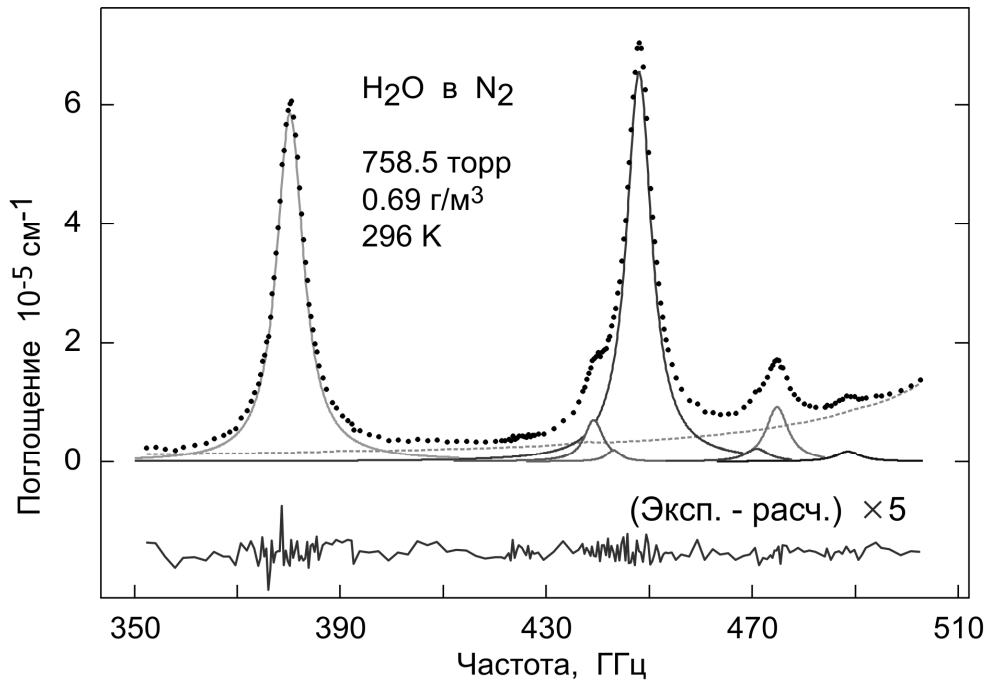
Многие из перечисленных линий сильно перекрываются друг с другом. Попытка учета всех линий в модельной функции и одновременное варьирование их параметров не может дать надежных результатов в этой ситуации из-за взаимной корреляции. Более надежным оказался многоступенчатый итеративный подход, при котором наблюдаемые спектры максимально возможным образом «очищались» от слабо проявляющихся составляющих с помощью соответствующей исследуемому газу версии МРМ, определялись значения параметров оставшихся на записи интенсивных линий, найденные параметры подставлялись в МРМ. Это позволило очистить исходный спектр от интенсивных линий и уточнить параметры слабых. Процедура повторялась до тех пор, пока параметры линий не переставали изменяться на значимую величину. Параметры слабых линий вблизи 437,3, 503,5, 504,5, 390,6, 489,0 и 490,6 ГГц не определялись из-за недостаточного отношения С/Ш. Поглощение, соответствующее этим линиям, а также всем остальным интенсивным линиям водяного пара и кислорода, лежащим за пределами рассматриваемого диапазона, рассчитывалось и вычиталось из наблюдаемых спектров.

380-ГГц и 448-ГГц линии очень интенсивны. Для того чтобы не выйти за пределы диапазона допустимых изменений величины потерь мощности излучения в измерительном резонаторе при записи профиля поглощения в окрестности этих линий, эксперименты проводились при небольших влажностях газов. Влажность азота составляла около  $0,69 \text{ г/м}^3$ , воздуха — около  $1,63 \text{ г/м}^3$ , а при записи спектра кислорода она изменялась от  $0,13$  до  $0,22 \text{ г/м}^3$ . В таких условиях вклад континуального поглощения также является малой составляющей, которую можно с достаточной степенью точности рассчитать с помощью МРМ и вычесть из наблюдаемых спектров.

Модельная функция для анализа полученных таким образом спектров записывалась в виде

$$M(\nu) = \sum_i C_i \frac{\nu}{\nu_{0i}} (I_c^{VW}(\nu))_i + C_1 \cdot \nu + C_2. \quad (3.4)$$

В ней суммируются профили Ван Флека — Вайскопфа всех анализируемых линий. Дополнительно слагаемые с варьируемыми коэффициентами  $C_1$  и  $C_2$  учитывают возможную неточность расчета нерезонансного поглощения и недоучтенные изменения базовой линии во время продолжительных записей спектра. Для всех исследуемых линий варьируемыми параметрами были столкновительная ширина  $\Delta\nu_c$  и положение центра  $\nu_c$ . Интегральные интенсивности варьировались только для 380-ГГц и 448-ГГц линий воды и для линий кислорода. Для всех остальных линий воды использовались расчетные значения. В качестве примера на рис. 3.7 показан результат анализа записи спектра влажного азота.



**Рис. 3.7.** Измеренное поглощение во влажном азоте (точки) и составляющие его резонансные спектральные линии (сплошные кривые), параметры которых определены в результате оптимизации модели (3.4) к экспериментальным точкам. Расчетный вклад крыльев линий, находящихся за пределами диапазона и континуума, показан гладкой точечной кривой. Внизу — остаток оптимизации.

Широкодиапазонные исследования спектров при атмосферном давлении с помощью резонаторного спектрометра в диапазоне 350—510 ГГц, по аналогии с исследованием поглощения вблизи 325-ГГц линии, проводились совместно с результатами измерений при низком давлении (до нескольких торр) на РАД-спектрометре. При низком давлении исследовались все линии водяного пара, попадающие в указанный спектральный диапазон и оказывающие заметное влияние на профиль поглощения при атмосферном давлении. Для всех параметров диагностических

атмосферных линий вблизи 380 и 439 ГГц, а также для большинства других линий можно говорить о том, что результаты измерений с помощью двух спектрометров согласуются друг с другом в пределах допустимых погрешностей измерений (табл. 3.3).

Полученные в этом исследовании значения интенсивностей 380-ГГц и 439-ГГц линий не могут рассматриваться как результат независимого измерения, поскольку расчетные значения интенсивностей линий использовались для спектроскопического определения влажности газовых смесей и соответствующей коррекции показаний датчика влажности.

Таблица 3.3 Столкновительные параметры (в МГц/торр) линий H<sub>2</sub>O в диапазоне 350—510 ГГц, измеренные резонаторным спектрометром и РАД-спектрометром.

$\nu_0^*$ , МГц, $J'_{K'_a, K'_c} - J_{K_a, K_c}$	Спект- рометр	Кислород		Азот	
		$\gamma$	$\delta$	$\gamma$	$\delta$
380197.356(5)	Рез. сп.	2,488(19)	-0,052(11)	4,146(13)	-0,068(6)
4 <sub>1,4</sub> ← 3 <sub>2,1</sub>	РАД	2,408(20)	-0,085(18)	4,201(20)	-0,103(13)
439150.795(5)	Рез.сп.	1,398(63)	-0,073(61)	2,962(50)	0,008(50)
6 <sub>4,3</sub> ← 5 <sub>5,0</sub>	РАД	1,430(20)	-0,050(15)	3,090(40)	0,100(25)
443018.355(5)	Рез. сп.	1,05(19)	-0,35(19)	2,21(16)	-0,12(17)
7 <sub>5,2</sub> ← 6 <sub>6,1</sub>	РАД	1,140(15)	-0,035(15)	2,765(20)	0,245(20)
448001.075(5)	Рез. сп.	2,093(18)	-0,131(9)	3,851(12)	-0,098(6)
4 <sub>2,3</sub> ← 3 <sub>3,0</sub>	РАД	2,110(8)	-0,130(6)	3,847(40)	-0,160(20)
470888.903(2)	Рез. сп.	1,51(23)	0,19(24)	3,49(22)	-0,09(22)
6 <sub>4,2</sub> ← 5 <sub>5,1</sub>	РАД	1,501(45)	-0,028(12)	3,262(30)	0,110(20)
474689.108(1)	Рез. сп.	1,67(5)	-0,01(5)	3,42(4)	0,08(7)
5 <sub>3,3</sub> ← 4 <sub>4,0</sub>	РАД	1,745(10)	-0,083(10)	3,545(15)	-0,026(20)
488491.128(3)	Рез. сп.	1,83(29)	0,15(30)	4,24(40)	-0,15(28)
6 <sub>2,4</sub> ← 7 <sub>1,7</sub>	РАД	2,200(55)	-0,055(25)	3,830(50)	-0,095(50)



## Продолжение таблицы 3.3

$\nu_0^*$ , МГц, $J'_{K'_a, K'_c} - J_{K_a, K_c}$	Спект- рометр	Воздух (измерение)		Воздух (расчет**)		Водяной пар	
		$\gamma$	$\delta$	$\gamma$	$\delta$	$\gamma$	$\delta$
380197,356(5) $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$	Рез. сп.	3,774(8)	-0,105(5)	3,798(14)	-0,065(7)	-	-
	РАД	-	-	3,824(20)	-0,099(14)	19,20(7)	0,320(40)
439150,795(5) $6_{4,3} \leftarrow 5_{5,0}$	Рез. сп.	2,699(33)	0,049(27)	2,634(53)	-0,009(41)	-	-
	РАД	-	-	2,740(36)	0,068(23)	12,08(5)	0,220(46)
443018,355(5) $7_{5,2} \leftarrow 6_{6,1}$	Рез. сп.	2,09(9)	-0,00(10)	1,97(16)	-0,17(17)	-	-
	РАД	-	-	2,425(19)	0,186(19)	10,61(2)	-0,305(55)
448001,075(5) $4_{2,3} \leftarrow 3_{3,0}$	Рез. сп.	3,449(6)	-0,160(3)	3,482(11)	-0,103(10)	-	-
	РАД	-	-	3,482(33)	-0,154(17)	17,34(3)	-0,820(35)
470888,903(2) $6_{4,2} \leftarrow 5_{5,1}$	Рез. сп.	2,88(15)	0,07(15)	3,11(30)	-0,03(22)	-	-
	РАД	-	-	2,892(33)	0,081(18)	12,93(4)	-0,620(80)
474689,108(1) $5_{3,3} \leftarrow 4_{4,0}$	Рез. сп.	3,11(3)	-0,06(4)	3,05(4)	0,06(6)	-	-
	РАД	-	-	3,155(14)	-0,036(18)	14,98(6)	-0,96(10)
488491,128(3) $6_{2,4} \leftarrow 7_{1,7}$	Рез. сп.	3,50(18)	0,26(20)	3,73(38)	-0,09(28)	-	-
	РАД	-	-	3,488(51)	-0,087(45)	18,10(20)	-0,48(10)

\* — Данные работы [Golubiatnikov, 2006].

\*\* — Рассчитано по (1.27) исходя из 0,79 / 0,21 содержания  $N_2$  и  $O_2$  в воздухе.

### Сравнение с другими методами

Рассмотрим особенности измерения основных параметров молекулярных линий (интенсивность, столкновительное уширение и сдвиг) методом широкодиапазонной резонаторной спектроскопии и сравним с другими методами. В качестве объекта для сравнения выбрана наиболее часто и широко исследовавшаяся 183-ГГц диагностическая атмосферная линия. Сравнение сделано с результатами всех известных к настоящему времени работ.

Можно насчитать большое количество спектрометров, отличающихся друг от друга по тому или иному признаку. Однако, кроме принципа «пробного резонанса», на котором основаны резонаторные спектрометры, есть всего два принципиально различающихся подхода.

*Первый подход* основан на анализе свойств излучения, прошедшего через вещество. Характерным примером является классический видеоспектрометр, в котором регистрируется мощность когерентного перестраиваемого по частоте излучения, прошедшего через объем, на-

полненный поглощающим газом. Коэффициент поглощения газа при этом определяют с помощью выражения (1.2):

$$\alpha(\nu) = -\frac{1}{l} \ln \left( \frac{W(\nu)}{W_0(\nu)} \right), \quad (3.5)$$

где  $W$  и  $W_0$  — экспериментально измеренные зависимости мощности излучения от частоты, когда газовый объем заполнен исследуемым газом и когда он пуст. Очевидными достоинствами метода являются простота реализации и возможность прямого измерения поглощения.

*Второй подход* связан с регистрацией изменения свойств газа при поглощении излучения. Примером является уже упоминавшийся спектрометр РАД [Курнов, 1979]. Поглощение излучения приводит к увеличению внутренней энергии молекул. Из-за столкновительной релаксации эта энергия переходит в энергию поступательного движения молекул, т. е. происходит разогрев газа. В результате в замкнутом объеме ячейки растет давление, что и регистрируется микрофоном. Выходной сигнал спектрометра  $S$  пропорционален поглощенной газом мощности и может быть представлен в виде

$$S \sim W_0 - W = W_0 (1 - e^{-\alpha(\nu)l}). \quad (3.6)$$

При условии малой оптической толщи ( $\alpha l \ll 1$ ) сигнал прямо пропорционален коэффициенту поглощения:

$$S \sim W_0 \cdot \alpha(\nu)l. \quad (3.7)$$

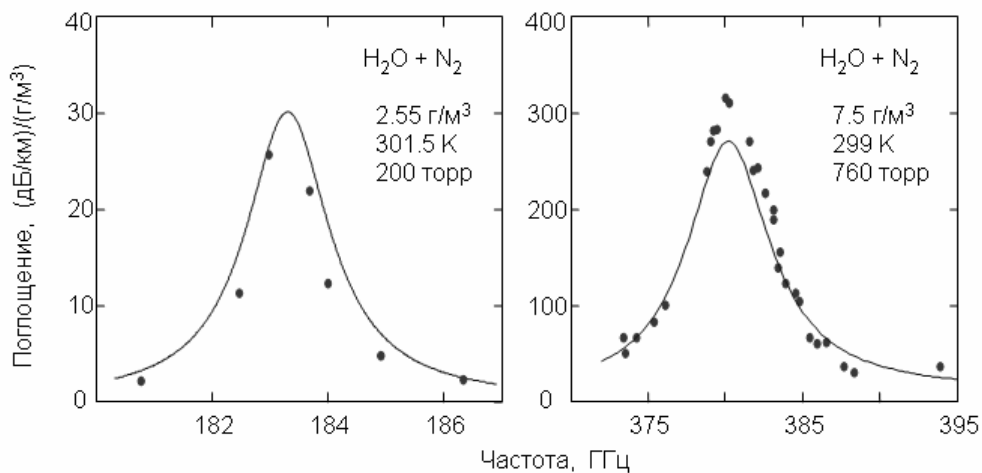
Преимуществом метода является то, что сигнал прямо пропорционален мощности излучения, что позволяет повышать чувствительность спектрометра, увеличивая мощность излучения. Отметим, что мощность излучения, в отличие от спектрометров первого типа, не может быть измеряемой в эксперименте величиной. Зависимость мощности излучения от частоты приходится учитывать на этапе обработки спектров, вводя в модель сигнала мультипликативный полином первого или второго порядка (см., например, [Третьяков, 2008]). Это накладывает ограничение на максимально допустимую ширину спектральной линии, т. е. на давление, при котором можно получить неискаженную аппаратными эффектами запись спектральной линии. Очевидно, что чем выше давление исследуемого газа, тем сильнее в форме линии проявляются столкновительные эффекты и, следовательно, тем точнее можно измерить их параметры.

Основной вклад в частотную зависимость мощности излучения вносят частичные отражения излучения от элементов спектрометра, приводящие к сложной интерференционной картине излучения в волноводном тракте спектрометра. Отметим, что интерференция излучения является основным мешающим фактором не только в спектрометрах второго типа. Возможность ее экспериментального измерения в спектрометрах первого типа весьма ограничена тем, что при откачке исследуемого газа изменяется показатель преломления среды. Одним этого

достаточно, чтобы интерференционная картина в тракте изменилась. Кроме того, возможны небольшие изменения геометрических размеров ячейки из-за перепада давления или из-за температурных дрейфов. Влияние всех этих эффектов на результат измерений тем сильнее, чем больше длина ячейки. Это входит в противоречие с чувствительностью, которая в спектрометрах первого типа прямо пропорциональна длине и которая необходима для получения записей линии с достаточным для определения их параметров отношением С/Ш.

Результаты исследования параметров 183-ГГц линии с помощью видеоспектрометров при больших давлениях можно найти в работах [Nemmi, 1969; Emery, 1972]. В первом случае длина ячейки составляла 164 м, а во втором 6 м. Характерные наборы данных приведены на рис. 3.8 (сравни с записями этих линий с применением нижегородского резонаторного спектрометра рис. 3.3 и 3.7, где для сравнения показаны результаты расчета поглощения по современной версии МРМ. Эти исследования продемонстрировали бесперспективность подобных попыток для получения высокой точности измерений параметров спектральных линий.

Более высокая точность определения параметров линии с применением видеоспектрометров может быть достигнута, когда влияние интерференции излучения на форму наблюдаемой линии незначительно, т. е., как и в обсуждавшемся выше случае спектрометра второго типа, при таких давлениях, когда характерный частотный масштаб изменения мощности намного больше, чем ширина записи профиля линии поглощения.

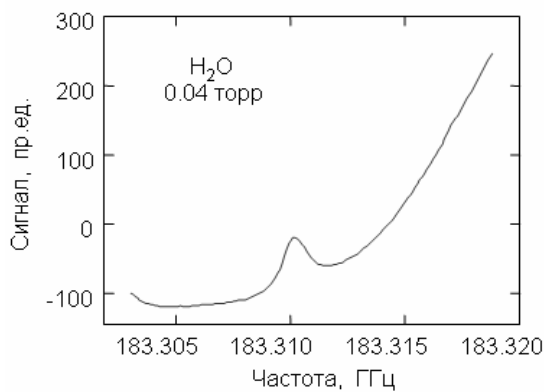


**Рис. 3.8.** Измерения поглощения (точки) вблизи диагностических атмосферных линий при больших давлениях с применением видеоспектрометров ([Nemmi, 1969] слева и [Emery, 1972] справа) и результат расчета поглощения по современной версии МРМ для условий экспериментов (линии).

Результаты применения видеоспектрометров для исследования параметров 183-ГГц линии в таких условиях можно найти в работах [Rusk, 1965; Bauer, 1985, 1989; Goyette, 1990]. Длина ячейки составляла соответственно 1 или 2 м, 0,5 и 0,6 м, а давление газа менялось от де-

сятков до сотен миллиторр; при таких относительно низких давлениях на форму линии оказывает заметное влияние доплеровское уширение, что приходится учитывать при обработке данных. Характерный пример записи линии показан на рис. 3.9. Резко возрастающая амплитуда сигнала с ростом частоты, многократно превышающая амплитуду линии, не имеет ничего общего с сигналом поглощения, это проявление интерференции излучения в тракте спектрометра, в отличие, например, от рис. 3.5, где похожая кривая соответствует крылу интенсивной 380-ГГц линии.

Рисунок 3.9 показывает, насколько сильно влияние интерференции излучения может проявляться даже при самых низких в таких экспериментах давлениях. Это влияние может быть источником систематических ошибок при измерении параметров. Тем не менее его учет экспериментальным методом с применением выражения (3.5), а затем учет его возможного «недоучета» введением в модельную функцию профиля линии дополнительного квадратичного по частоте полинома позволяет измерять столкновительные параметры линий.



**Рис. 3.9.** Пример записи 183-ГГц линии с помощью видеоспектрометра [Goyette, 1990].

Несмотря на имеющуюся принципиальную возможность, интенсивность и сдвиг частоты линии давлением для 183-ГГц линии не измерялись ни в одной из известных работ с применением видеоспектрометров. Причина в том, что определение этих параметров затруднено из-за влияния интерференции. Слабый эффект сдвига частоты маскируется кажущимся смещением положения максимума линии из-за «склона» мощности. Измерение интенсивности с точностью менее 10 % не имеет смысла, поскольку более высокая точность обеспечивается теоретически. Точность измерения интенсивности ограничена точностью, с которой известна зависимость  $W_0(\nu)$ , а ее определение с точностью менее 10 % упирается в перечисленные выше трудности, которые практически непреодолимы.

Единственные экспериментальные измерения интенсивности 183-ГГц линии были сделаны с помощью нижегородского резонаторного спектрометра [Tret'yakov, 2003]. Погрешность этого измерения составляет около 1 %, и это соответствует неопределенности лучших современных теоретических расчетов [Lodi, 2011].

Спектрометр РАД, который относится ко второму типу, меньше подвержен влиянию интерференции излучения. Дело в том, что в спектрометрах первого типа интерференция проявляется в месте расположения приемника излучения, т. е. в точке пространства, где расположен детектор излучения. В спектрометре РАД детектором излучения является газ, равномерно заполняющий всю ячейку. Мощность излучения, разогревающего газ, может быть разной в разных точках ячейки из-за интерференции, но на величину сигнала влияет лишь средняя мощность по всему объему. Даже поперечный размер ячейки много больше длины волны излучения, поэтому усреднение интерференции оказывается весьма эффективным. В современной версии спектрометра длина ячейки составляет 10 см. При таком масштабе наименьший характерный период стоячих волн составляет около 1,5 ГГц. Считая, что характерная величина параметра столкновительного уширения линий составляет 10 МГц/торр, принимая, что запись профиля линии в пределах 10 ее ширин является достаточной для надежного определения ее параметров, и полагая, что для минимального искажения формы линии из-за интерференции излучения эта запись должна занимать не более 1/10 части периода стоячих волн, получаем, что давление газа в эксперименте не должно превышать 1,5 торр. Это в несколько раз превышает максимально допустимые давления в видеоспектрометрах и в совокупности со значительно меньшим влиянием интерференции излучения на форму наблюдаемых линий обеспечивает преимущество спектрометру РАД при определении столкновительных параметров линий по сравнению с видеоспектрометрами. Исследования столкновительных параметров 183-ГГц линии с применением РАД представлены в работах [Крупнов, 1992; Golubiatnikov, 2005-1]. В первой измерялись температурные зависимости самоуширения, а во второй при комнатной температуре были промерены параметры уширения и сдвига линии давлением большинства атмосферных газов вплоть до криптона.

К экспериментальному определению параметров уширения рассматриваемой 183-ГГц линии давлением воздуха можно также отнести результаты *натурных измерений*, проведенных непосредственно в атмосфере по схеме видеоспектрометра с разнесенными на значительное расстояние вдоль поверхности Земли источником и приемником излучения [Дрягин, 1966; Рядов, 1975]. Длина трассы составляла соответственно 6 и 1,6 км. В качестве источника излучения использовалась ЛОВ, а в качестве приемника — радиометр. Такой метод измерения, с одной стороны, позволяет частично избавиться от проблемы интерференции излучения в волноводном тракте спектрометра и обладает преимуществом спектроскопии с большой длиной взаимодействия. С другой стороны, при таких измерениях неизбежна проблема нестабильности термодинамических условий объекта исследования и невозможности их непрерывной регистрации на всех участках трассы.

Еще более сложными для анализа и значительно более зависимыми как от модели атмосферного поглощения, так и от модели самой атмосферы являются данные *радиометрических измерений* теплового излучения воздуха, получаемые с помощью приборов наземного [Cruz-Pol, 1998; Payne, 2008], и спутникового [Pamphrey, 2000] базирования. При таких измерениях калиброванный высокочувствительный и, как правило, узкополосный приемник излучения регистрирует излучение молекул, состояния которых возбуждаются соударениями и релаксируют при спонтанном испускании фотона. Трассы наблюдения при этом огромны: они проходят вертикально или под углом через всю толщу атмосферы. Сложность анализа и неопределенность параметров газа многократно увеличиваются по сравнению с измерениями на приземных трассах, поскольку принимаемый сигнал несет в себе вклады всех слоев атмосферы со значительно различающимися метеоусловиями. Измерения параметров линий при этом сводятся к варьированию соответствующих параметров модели атмосферного поглощения. Неполнота модели поглощения, неопределенность ее параметров, которые считаются известными и фиксируются при таких измерениях, или неточность заложенного в модель распределения поглощающих молекул по высоте могут привести к существенным систематическим погрешностям. Несмотря на все сложности, именно этот метод позволил, как упоминалось выше, впервые обнаружить и измерить сдвиг частоты 183-ГГц линии давлением воздуха [Pamphrey, 2000].

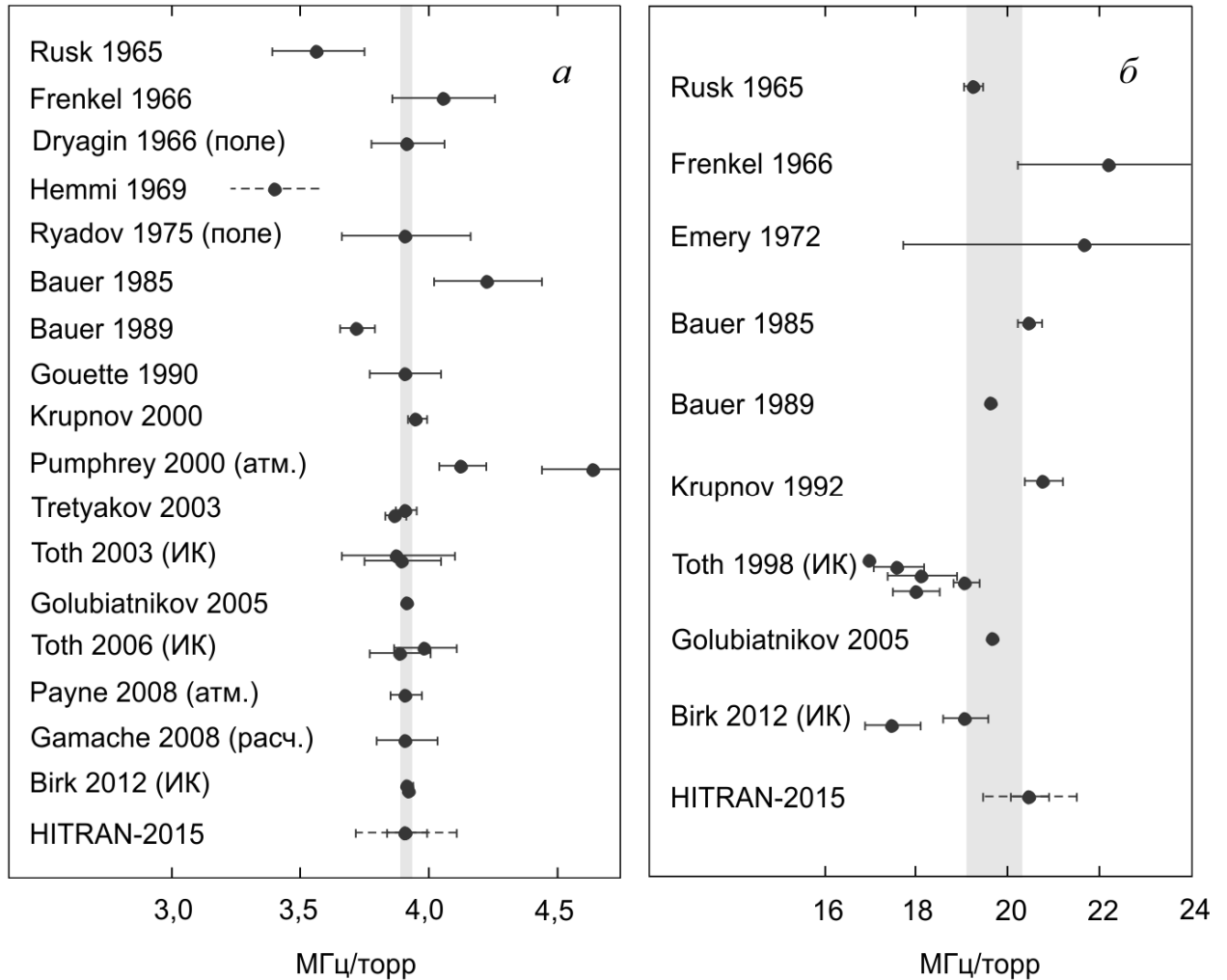
Еще одним источником экспериментальных данных для сравнения могут служить спектральные измерения колебательно-вращательных линий водного пара в ИК-диапазоне. Основанием для этого является то, что при столкновении молекул преимущественно происходит релаксация их вращательных состояний [Gamache, 2004-1, -2]. По крайней мере для низколежащих колебательных состояний, заметное отличие в параметрах уширения линий от параметров соответствующих линий чисто вращательного спектра должно проявляться лишь при больших значениях квантового числа  $J$ . То есть у линий всех переходов молекулы воды, происходящих между вращательными уровнями с такими же квантовыми числами  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$ , как у 183-ГГц линии в основном и в возбужденных колебательных состояниях, включая фундаментальные колебания и их первые обертона, параметры столкновительного уширения должны отличаться не более чем на несколько процентов. Кроме того, спектральные линии, соответствующие однотипным переходам различных изотопологов молекулы, практически одинаково уширяются давлением [Gamache, 2003-1, -2]. Это означает, что для сравнения могут быть использованы результаты измерений столкновительного уширения линий из работ [Toth, 1998, 2003, 2005, 2006; Birk, 2012], в которых колебательно-вращательные спектры водяного пара исследовались с помощью фурье-спектрометров. Сдвиг частоты линии давлением, напротив, сильно зависит от колебательного состояния молекулы [Gamache, 2004-2], и следовательно для него аналогичное сравнение невозможно.

Сравнение параметров уширения, полученных различными исследователями, требует приведения всех данных к одинаковым условиям. Прежде всего, это означает необходимость пересчета значения параметра от температуры, при которой он измерялся, например, к принятой для большинства атмосферных баз данных температуре 296 К, с помощью соотношения (1.28). Для пересчета можно использовать значения соответствующих температурных показателей  $n$  из работ [Payne, 2008; Gouette, 1990]. Неопределенность этих данных, как правило, оказывает пренебрежимо малое влияние на результат пересчета. Для сравнения параметров уширения и сдвига линии давлением сухого воздуха необходимо также принимать во внимание вклады самоуширения и самосдвига, которые не во всех работах корректно учитывались авторами или совсем не учитывались. При пересчете можно использовать значения параметров из работы [Golubiatnikov, 2005-1]. Если параметр уширения воздухом определялся как сумма составляющих, соответствующих основным атмосферным газам, следует учитывать поправку, связанную с недостаточной адекватностью такой модели сухого воздуха. Пересчитанные таким образом результаты всех известных измерений параметров столкновительного уширения 183-ГГц линии давлением воздуха и водяного пара приведены на рис. 3.10. Данных о параметрах сдвига 183-ГГц линии давлением значительно меньше, чем об уширении. Все они собраны в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Коэффициенты сдвига частоты 183-ГГц линии давлением водяного пара и воздуха при 296 К (в МГц/торр)

Водяной пар	Воздух	Источник информации
Менее +0,7		[Bauer, 1989]
	-0,19(4)	[Pamphrey, 2000], MAS
	-0,27(5)	[Pamphrey, 2000], MLS
	-0,069(16)	[Tretyakov, 2003]
+0,23(3)	-0,096(10)	[Golubiatnikov, 2005-1]
	-0,106	[Payne, 2008]
	-0,106(390*)	HITRAN

\* Неопределенность параметра оценивается в 0,039—0,39 МГц/торр.



**Рис. 3.10.** Параметр столкновительного уширения 183-ГГц линии давлением сухого воздуха (*а*) и водяного пара (*б*) при 296 К по результатам исследований в хронологическом порядке. Затемненная область соответствует наиболее вероятному значению параметра и его погрешности.

Рисунок 3.10 и таблица 3.4 наглядно демонстрируют проблему неизвестных систематических погрешностей измерений. Результаты даже очень тщательно проведенных исследований могут отличаться друг от друга, значительно выходя за пределы допустимых погрешностей. Проблема возникает из-за того, что систематические погрешности плохо поддаются оценкам. Поэтому авторы обычно приводят лишь статистическую погрешность, соответствующую разбросу получаемых значений относительно используемой модели. Наиболее распространенными источниками систематики могут быть: а) неконтролируемые изменения базовой линии спектрометра в ходе исследования, связанные как с изменением показателя преломления среды при напуске исследуемого газа, так и с механическими изменениями оптической длины пути в спектрометре, вызванные перепадами давления или дрейфом температуры; б) неадекватность модели, используемой для описания первичных экспериментальных данных, условиям получе-



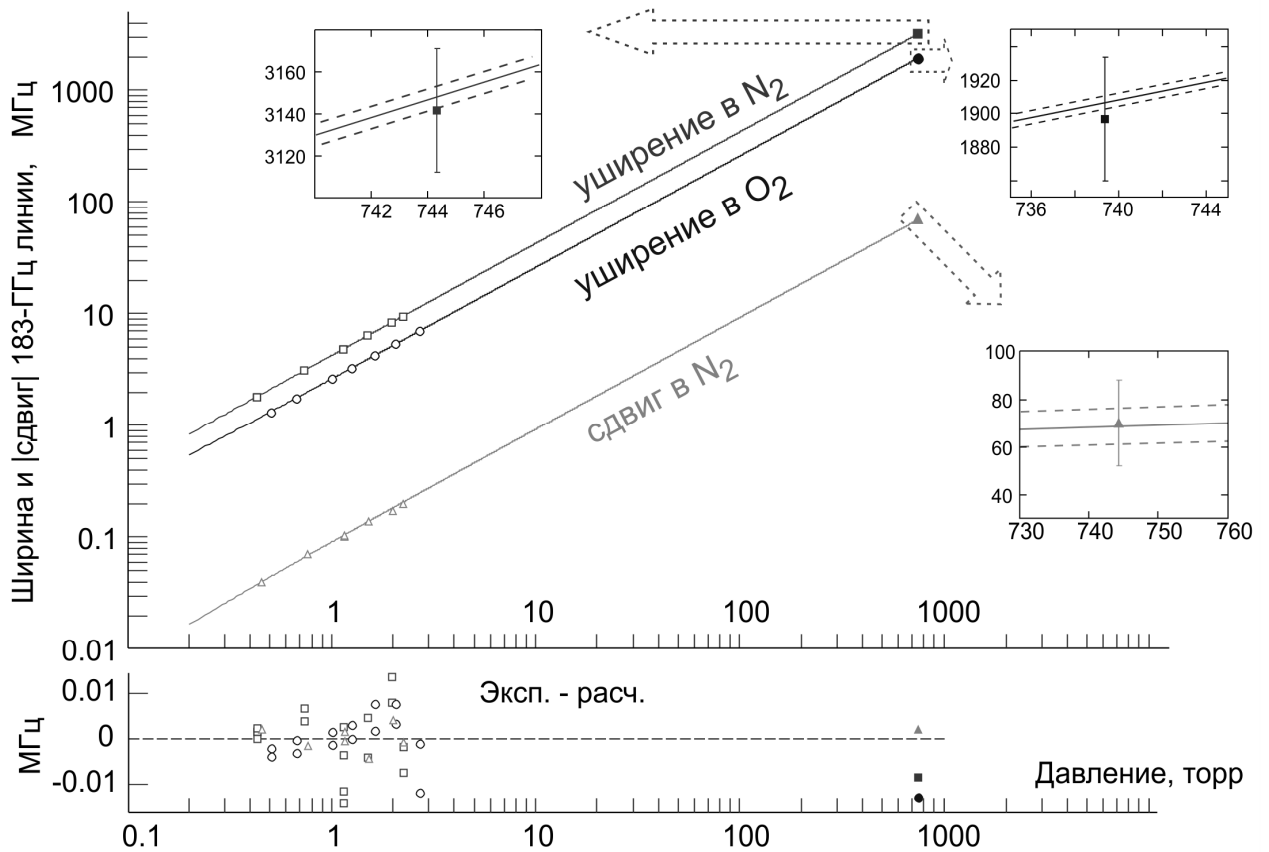
ния данных; в) погрешность калибровки используемых измерительных приборов; г) при работе с водяным паром наиболее трудно контролируемым источником систематической погрешности измерений являются процессы адсорбции и десорбции молекул воды элементами спектрометра, что может приводить как к изменению парциального давления водяного пара, так и к изменению выходного сигнала спектрометра [Liebe, 1984-1, -2; Tretyakov, 2009].

Именно поэтому считается (см., например, [Gamache, 2004-1; Payan, 2005]), что для определения достоверного значения параметров необходимы многократные измерения в различных экспериментальных условиях с помощью приборов, основанных на разных принципах.

Это требование позволяет обозначить место, которое широкодиапазонная резонаторная спектроскопия занимает при измерении параметров изолированных молекулярных линий. Оно связано с возможностью точного определения параметров профиля линий при давлениях, значительно превышающих типичные рабочие давления в спектрометрах других типов. Само по себе это не исключает систематических ошибок. Но если резонаторный спектрометр используется в комплексе со спектрометром другого типа, то это позволяет быстро и эффективно выявлять и минимизировать возможные источники систематически.

Нижегородский резонаторный спектрометр входит в состав *аппаратурного комплекса* [Паршин, 2009] вместе со спектрометром РАД [Третьяков, 2008]. Результаты применения комплекса для измерения параметров уширения и сдвига давлением 183-ГГц линии приведены на рис. 3.11, где сплошные линии соответствуют аппроксимации результатов измерений с применением спектрометра РАД [Golubiatnikov, 2005-1] (незакрашенные символы), которые экстраполируются на область рабочих давлений резонаторного спектрометра. Отклонение результатов измерений на резонаторном спектрометре (закрашенные символы) [Tretyakov, 2003] от результата экстраполяции в увеличенном масштабе показано на вставках. Пунктирные линии на вставках соответствуют статистической неопределенности данных спектрометра РАД. Вертикальными линиями на вставках показана статистическая погрешность резонаторных данных. В нижней части рисунка — отклонение точек от линий.

Совпадение в пределах статистических погрешностей результатов измерений, полученных с помощью спектрометров, основанных на разных физических принципах и при давлениях, отличающихся более чем в 300 раз, означает, что систематические погрешности минимизированы в обоих спектрометрах. Подобные измерения значительно повышают надежность определения параметров линий. Подтверждение высокой точности измерений, достигаемой при применении комплекса, можно найти на рис. 3.10, а, откуда видно, что последующие измерения не привели к уточнению значения параметра.



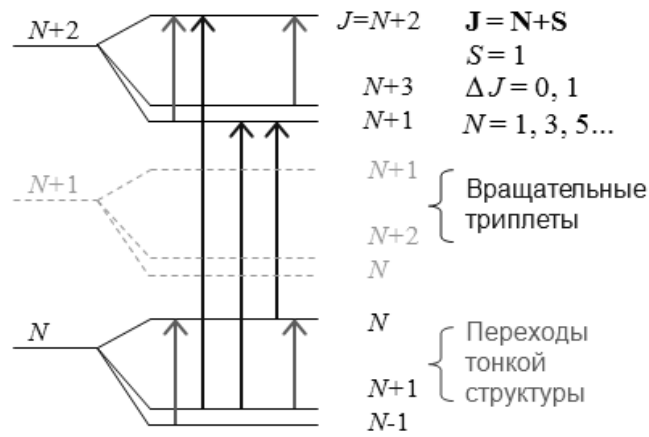
**Рис. 3.11.** Уширение и модуль сдвига давлением основных атмосферных газов 183-ГГц линии по результатам измерений с применением комплекса спектрометров.

Рассмотрение рис. 3.10 позволяет также сделать некоторые выводы о возможностях других методов исследований. Наибольшую неопределенность, даже при небольших статистических ошибках, имеют данные, получающиеся с помощью видеоспектрометров [Rusk, 1965; Nemmi, 1969; Bauer, 1985, 1989; Gouette, 1990], которые при кажущейся высокой точности могут существенно (более чем на 20 %) отличаться друг от друга. Измерения на длинных приземных трассах [Дрягин, 1966; Рядов, 1975] позволяют получать несмещенные значения параметра, но не могут гарантировать высокой точности. Измерения колебательно-вращательных линий в ИК-диапазоне [Toth, 1998, 2003, 2006; Birk, 2012] кажутся перспективными, если судить по параметру уширения воздухом (см. рис. 3.10, *a*). Однако параметр самоуширения (см. рис. 3.10, *b*) даже при наиболее тщательных измерениях [Birk, 2012] оказывается разным для линий, соответствующих переходам с  $\Delta J = -1$  и  $\Delta J = +1$  и заметно отличающихся от всех результатов измерений другими методами, что указывает на неполную адекватность такого сравнения. Значения параметров, получающихся при лимбовых спутниковых измерениях [Pamphrey, 2000], носят правильный порядок величины, но могут иметь большой систематический сдвиг, который может быть разным для разных наборов данных даже при одинаковом алгоритме обработки. Радиометрические измерения в зенит [Raune, 2008] хорошо согласуются с высокоточными лабо-

раторными измерениями. Однако это может быть лишь следствием того, что в качестве начального значения параметра при оптимизации модели к данным наблюдений была взята величина, полученная в результате расчетов, опирающихся на все известные к тому времени лабораторные измерения (на рис. 3.10) это значение обозначено как Gamache, 2008).

### 3.1.2. Спектр кислорода

Молекула кислорода (здесь и далее подразумевается основной изотополог молекулярного кислорода  $^{16}\text{O}_2$ ) является вторым после воды поглотителем мм-субмм излучения в земной атмосфере. Кислород является линейной молекулой, состоящей из двух одинаковых атомов. Из-за симметрии структуры электрический дипольный момент равен нулю. Спин ядра каждого атома тоже равен нулю. Внешняя электронная оболочка атома кислорода состоит из шести электронов, четыре из них объединены в две пары, а два оставшихся свободные. Спаренные электроны образуют устойчивую систему, не имеющую ни собственного магнитного момента, ни спина. Удивительным и до сих пор не имеющим простого объяснения является следующий факт (см., например, [Barrett, 2002]). При объединении двух атомов кислорода в молекулу, с одной стороны, образуется двойная ковалентная связь, энергия которой примерно равна энергии спаривания двух пар свободных электронов, а с другой, молекула кислорода имеет магнитный момент и молекулярный спин, как будто в ней есть два неспаренных электрона. В молекулах с четным общим числом электронов они обычно объединены в пары так, что их общий орбитальный момент и суммарный спин равны нулю. В молекуле кислорода два электрона остаются на особом положении. В основном электронном состоянии молекулы ( $^3\Sigma$ ) суммарный орбитальный момент этих электронов равен нулю, но их спины параллельны. Молекула обладает суммарным молекулярным спином  $\mathbf{S}$ , модуль которого равен единице. В результате молекула имеет магнитный дипольный момент, что обеспечивает возможность ее взаимодействия с электромагнитным излучением и наличие вращательного спектра. Вектор полного углового момента молекулы  $\mathbf{J}$  складывается из орбитального момента молекулы  $\mathbf{N}$ , характеризующего ее вращение как целого и спина  $\mathbf{S}$ . Поскольку модуль спина равен единице, то по правилу сложения угловых моментов в квантовой механике возможны всего три комбинации, и квантовое число  $J$  полного углового момента для каждого  $N$  может принимать три значения:  $J = N + 1$ ;  $J = N - 1$  и  $J = N$ . Это означает, что каждому вращательному состоянию можно сопоставить три уровня. Их называют уровнями *тонкой структуры* (рис. 3.12). Из-за тождественности одинаковых ядер уровни с четными значениями  $N$  отсутствуют.



**Рис. 3.12.** Фрагмент диаграммы вращательных уровней  $O_2$ . Запрещенный уровень показан пунктиром. Стрелки — разрешенные правилами отбора переходы при поглощении кванта.

Правило отбора для магнитодипольных переходов  $\Delta J = 0, 1$  обуславливает два типа разрешенных переходов. Это переходы с изменением вращательного состояния и переходы между уровнями тонкой структуры внутри вращательного состояния, соответствующие переориентации спина. Вращательные переходы образуют в спектре характерные триплеты. Расстояние между линиями в триплетах соответствует величине тонкого расщепления вращательных уровней и составляет  $\sim 60$  ГГц. Величина тонкого расщепления слабо зависит от вращательного состояния, поэтому все переходы тонкой структуры имеют частоты, попадающие в 5-мм диапазон длин волн. Соответствующие им спектральные линии при атмосферном давлении сливаются в широкую полосу с центром около 60 ГГц. Исключение составляет линия  $J = 1 \leftarrow 0, N = 1$ , частота которой оказывается примерно вдвое больше (118,75 ГГц).

Среди переходов тонкой структуры можно выделить две серии переходов. Их различают по изменению квантового числа  $J$ : переходы, при которых полный угловой момент уменьшается ( $J \leftarrow J+1, \Delta N = 0$ ), обозначают как  $N^+$ , а переходы с увеличением углового момента ( $J \leftarrow J-1, \Delta N = 0$ ), соответственно, как  $N^-$ .

В спектре молекулы кислорода есть еще одна особенность, которую необходимо учитывать. Все линии тонкой структуры кислорода не являются изолированными. Речь идет о *спектральном обмене*, т. е. о сильной столкновительной связи (интерференции) линий. В молекуле кислорода связь спина с орбитальным моментом слабая. Вектор спина прецессирует вокруг вектора углового момента. Частота прецессии соответствует величине тонкого расщепления уровня. Соударения мгновенно (за время много меньшее периода прецессии) изменяют орбитальный угловой момент молекулы, а спин не может измениться столь же быстро. Изменение вращательного состояния молекулы при столкновении приводит к мгновенному изменению оси

квантования спина, совпадающей с вектором орбитального момента, а собственное движение спина продолжается практически без изменения. Контуры всех линий тонкой структуры кислорода перекрываются, сливаясь при атмосферном давлении в широкую полосу поглощения. Переходы между вращательными уровнями, как и переходы между уровнями тонкой структуры, являются столкновительно-разрешенными. Таким образом, налицо все условия проявления эффекта.

Все линии тонкой структуры кислорода, включая отдельно расположенную 118-ГГц линию, столкновительно связаны. Величина связи пары линий тем больше, чем больше вероятность соответствующих столкновительных переходов, больше относительное число молекул газа, способных совершать такие переходы, и меньше разность частот линий.

Для теоретического описания результата столкновительной связи группы линий используют так называемую *матрицу столкновительной релаксации*. Размер матрицы определяется числом рассматриваемых линий. Колонки и столбцы матрицы нумеруются в соответствии с номерами линий в группе. Элементы матрицы характеризуют связь соответствующих линий друг с другом. Их величина для каждой пары линий определяется вероятностью соответствующих столкновительных переходов. Диагональные элементы матрицы, формально соответствующие взаимодействию линии «сама с собой», являются коэффициентами столкновительного уширения. Форма суммарного поглощения группы линий рассчитывается через элементы матрицы релаксации. Если взаимодействия между линиями группы нет, то матрица имеет диагональный вид, а профиль поглощения представляет собой сумму профилей отдельных линий. В случае слабого взаимодействия можно получить аналитическое выражение для профиля линии и по-прежнему рассчитывать профиль полосы поглощения как сумму вкладов отдельных линий, учитывая лишь основное линейное по давлению проявление интерференции:

$$\alpha^{band}(\nu) = \sum_i \frac{\alpha_{abi}}{\pi} \left( \frac{\nu}{\nu_{0i}} \right)^2 \left( \frac{\Delta\nu_{ci} + Y_i \cdot (\nu - \nu_{0i})}{(\nu - \nu_{0i})^2 + \Delta\nu_{ci}^2} + \frac{\Delta\nu_{ci} - Y_i \cdot (\nu + \nu_{0i})}{(\nu + \nu_{0i})^2 + \Delta\nu_{ci}^2} \right). \quad (3.8)$$

Или с учетом эффектов интерференции 2-го порядка по давлению:

$$\alpha^{band}(\nu) = \sum_i \frac{\alpha_{abi}}{\pi} \left( \frac{\nu}{\nu_{0i}} \right)^2 \left( \frac{\Delta\nu_{ci} \cdot (1 + G_i) + Y_i \cdot (\nu - \nu_{0i} - D_i)}{(\nu - \nu_{0i} - D_i)^2 + \Delta\nu_{ci}^2} + \frac{\Delta\nu_{ci} \cdot (1 + G_i) - Y_i \cdot (\nu + \nu_{0i} - D_i)}{(\nu + \nu_{0i} + D_i)^2 + \Delta\nu_{ci}^2} \right), \quad (3.9)$$

$$D = d \cdot p^2, \quad G = g \cdot p^2,$$

где  $d$  и  $g$  — коэффициенты интерференции 2-го порядка, учитывающие квадратичное с давлением смещение центральной частоты и изменение интенсивности линии.

Если взаимодействие усиливается, то матрица взаимодействия заполняется — все более удаленные от диагонали элементы становятся значимыми. В этих условиях расчет результирующего профиля поглощения может быть сделан только численно через элементы матрицы.

Свидетельством того, что эффект интерференции линий в 60-ГГц полосе обусловлен столкновительными переходами молекул не только на соседние, но и на другие вращательные уровни, является экспериментальный факт, что температурная зависимость параметров интерференции линий отличается от соответствующих температурных зависимостей параметров уширения  $\gamma(T)$ . В обоих случаях сказывается температурная зависимость частоты соударений, которую можно аппроксимировать простейшим степенным выражением  $(T_0/T)^{n_\gamma}$ . Но параметры интерференции могут иметь дополнительную  $T$ -зависимость из-за того, что вероятности столкновительных переходов связаны с разностью заселенностей уровней, которая определяется распределением Больцмана:  $\sim \exp(\Delta E/kT)$ . Если интерференция линий определяется столкновительными переходами только на соседние вращательные уровни, то вклад дополнительной  $T$ -зависимости пренебрежимо мал, поскольку  $\Delta E \ll kT$ . В других случаях требуется учет следующего члена разложения экспоненты в ряд  $(1 + \Delta E/kT)$ . Поэтому для  $T$ -зависимости коэффициентов интерференции получается выражение

$$y(T) = \left(\frac{T_0}{T}\right)^{n_\gamma} \left( y_0 + y_1 \left(\frac{T_0}{T} - 1\right) \right), \quad (3.10)$$

в которой  $y_0$  является параметром интерференции при  $T_0$ , а  $y_1$  отвечает за дополнительную  $T$ -зависимость параметра. Аналогичные выражения для  $T$ -зависимости параметров интерференции 2-го порядка ( $d$  или  $g$ ) отличаются от (3.10) тем, что в них вместо  $n_\gamma$  получается  $2n_\gamma$ . Выражение (3.10) используют при моделировании поглощения вместо их аналога (1.28), определяя значения коэффициентов  $y_0$  и  $y_1$  из эксперимента.

Этапы разработки теоретического описания поглощения в 60-ГГц полосе можно проследить по работам [Baranger, 1958; Kolb, 1958; Gordon, 1967; Rosenkranz, 1975; Fano, 1963; Smith, 1981; Makarov, 2013] и приведенным там ссылкам.

Сильно проявляющийся в обычных атмосферных условиях малоизученный эффект столкновительной связи линий делает 60-ГГц полосу уникальным спектроскопическим объектом исследований, поскольку в спектрах других молекул его проявление можно наблюдать преимущественно в полосах колебательно-вращательных спектров при очень высоких (до сотен атмосфер) давлениях (см., например, [Buldyreva, 2013]).

Практически важный фактор при исследовании спектра кислорода — то, что из-за наличия постоянного магнитного дипольного момента молекула кислорода является *парамагнетиком*, т. е. подвержена влиянию магнитного поля. Это означает, что в обычных условиях из-за взаимодействия с постоянным магнитным полем Земли каждый  $J$ -уровень тонкой структуры расщепляется на  $2J+1$  подуровень (*эффект Зеемана*). Соответствующее расщепление будет и у спектральных линий. Для линий с малым  $N$  оно составляет порядка нескольких мегагерц на га-

усс [Hill, 1954]. При давлениях близких к атмосферному столкновительное уширение намного превышает зеемановское и не сказывается на форме спектра.

При лабораторных исследованиях столкновительных параметров линий кислорода при пониженных давлениях зеемановское расщепление может стать источником значительных систематических погрешностей, если газовая ячейка спектрометра недостаточно тщательно изолирована от внешних магнитных полей, а ее элементы сохраняют остаточную намагниченность. При небольших магнитных полях расщепление проявляется и может быть учтено, как дополнительное уширение спектральных линий (см., например, [Liebe, 1993] и ссылки там). При наблюдении линий кислорода в атмосфере влияние магнитного поля Земли будет проявляться на высотах около 40 км и выше [Hartmann, 1994].

Исследования спектра кислорода вызваны потребностью его точного моделирования в интересах атмосферных приложений спектроскопии, и в первую очередь для дистанционного зондирования. Спектральные линии кислорода, как и линии водяного пара, являются основными диагностическими линиями. Их главная роль при зондировании атмосферы состоит в восстановлении вертикального профиля температуры или давления (в зависимости от того, какой из этих параметров считается известным). Возможность такого использования кислородных линий была высказана буквально на заре «космической эры» [Meeks, 1963]. В настоящее время без «кислородных градусников» (радиометров на микроволновых линиях кислорода) не обходится ни один из зондирующих атмосферу спутников и многие наземные инструменты (см., например, [Pardo, 1998; Leslie 2004; Waters, 2006; Cadeddy, 2007; Швецов, 2011; Куликов, 2015]). С современными дистанционными кислородными измерителями приземного давления можно познакомиться, например, по работе [Lawrence, 2011].

### *Экспериментальные исследования*

#### *60-ГГц полоса*

*Частоты переходов.* Исследования микроволнового спектра кислорода имеют длинную историю, начинающуюся в первой половине XX века. Наличие резонансного поглощения излучения с длиной волны около 0,5 см, соответствующее величине тонкого расщепления вращательных уровней молекулы кислорода, было теоретически предсказано [Van Vleck, 1934, 1947; Schlapp, 1937] на основе наблюдений полос поглощения, образующихся в результате переходов между нижними электронными состояниями молекул атмосферного кислорода, в солнечном свете [Dieke, 1927]. Первое экспериментальное подтверждение того, что кислород поглощает в предсказанном диапазоне (48—72 ГГц) и что величина коэффициента поглощения примерно соответствует предсказанию, а среднее столкновительное уширение линий составляет 0,8—2

МГц/торр, было сделано с помощью классического видеоспектрометра [Beringer, 1946]. Эти измерения были вскоре подтверждены полевыми измерениями атмосферного поглощения, выполненными методом вариации дальности приема на приземной трассе длиной 0,12—2,2 км [Lamont, 1948]. Результаты первых высокоточных измерений частот линий тонкой структуры до  $N = 25$  при низком давлении с помощью видеоспектрометра с зеемановской модуляцией можно найти в работе [Burkhalter, 1950]. Эти данные последовательно дополнялись и уточнялись многими исследователями [Gokhale, 1951; Mizushima, 1954; Zimmerer, 1961; West, 1966; Endo, 1982; Tretyakov, 2005]. Наиболее широкий охват диапазона вращательных состояний молекулы (линии с  $N$  до 39) был сделан в работе [Endo, 1982]. Наименьшая погрешность определения частот (порядка нескольких кГц) наиболее интенсивных линий полосы со значениями  $N$  от 1 до 27 была достигнута при использовании спектрометра РАД [Tretyakov, 2005]. Проведенные измерения показали отсутствие заметных сдвигов частот линий полосы давлением атмосферных газов. Полученные экспериментальные данные позволили определить набор эффективных констант тонкого расщепления молекулы, с помощью которых можно рассчитывать положения всех значимых линий тонкой структуры молекулы кислорода с погрешностью  $\sim 1$  кГц и предсказывать частоты неизмерявшихся линий практически со столь же высокой точностью.

*Коэффициенты уширения.* Историю измерений и последовательных уточнений коэффициентов столкновительного уширения отдельных линий 60-ГГц полосы давлением чистого кислорода и других атмосферных газов можно проследить по работам [Burkhalter, 1950; Gokhale, 1951; Anderson, 1952; Hill, 1954; Tinkham, 1955; Zimmerer, 1961; Stafford, 1963; Liebe, 1977; Golubiatnikov, 2003-1, -2; Tretyakov, 2005; Koshelev, 2015, 2016]. Результаты исследований температурных зависимостей параметров уширения линий полосы приведены в работах [Hill, 1954; Tinkham, 1955; Liebe, 1975; Koshelev, 2016].

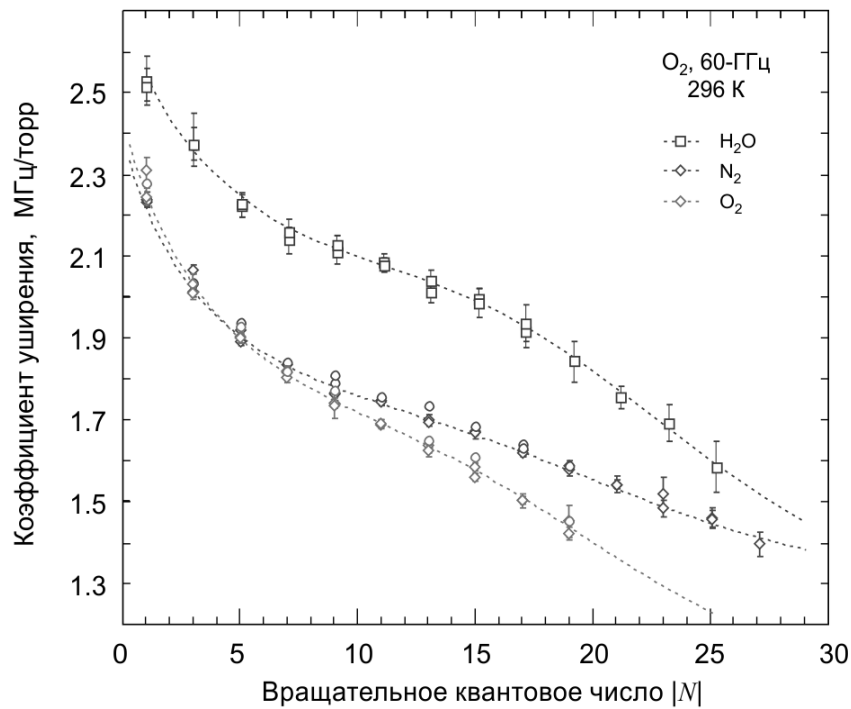
Интенсивность линий плавно уменьшается с ростом вращательного квантового числа  $N$ , что связано с уменьшением заселенностей соответствующих уровней. Параметр столкновительного уширения тоже имеет плавную зависимость от вращательного состояния молекулы. Наиболее явно выраженным при этом является общее уменьшение параметра с ростом вращательного возбуждения. Хорошо известен еще один более тонкий обратный эффект, проявляющийся на фоне общего уменьшения уширения линий с ростом вращательного возбуждения. Он связан с тем, что столкновительное взаимодействие молекул, вращающихся с одинаковыми скоростями, ближе к статическому и, следовательно, происходит более эффективно (*резонансное вращательное взаимодействие* [Townes, 1955]). Оба эффекта являются общими для большинства атмосферных молекул. Плавность зависимости уширения линий от вращательного состояния позволяет применять эмпирические аппроксимации экспериментальных данных. Это



позволяет экстраполировать экспериментальные данные о параметрах уширения на неисследованную область вращательных квантовых чисел. Для параметров уширения линий 60-ГГц полосы кислорода подходит выражение вида

$$\gamma(N) = a_1 + \frac{a_2}{1 + a_3N + a_4N^2 + a_5N^4}. \quad (3.11)$$

Коэффициенты функции (3.11), позволяющие рассчитывать параметры уширения линий тонкой структуры давлением наиболее распространенных атмосферных газов и воздуха, были определены в работах [Koshelev, 2015, 2016] на основе анализа результатов высокоточных измерений (рис. 3.13).



**Рис. 3.13.** Результаты измерений столкновительного уширения линий тонкой структуры кислорода давлением основных атмосферных газов (кружки — данные работы [Tretyakov, 2005], ромбы — [Koshelev, 2015], квадраты — [Koshelev, 2016]) и их аппроксимация функциями (3.11) с коэффициентами из табл. 3.5 (линии).

Значения коэффициентов, позволяющие воспроизводить экспериментальные данные об уширении линий [Tretyakov, 2005; Koshelev, 2015, 2016] (в МГц/торр при 296 К), приведены в табл. 3.5. Погрешность расчета составляет  $\sim 1\%$  до  $N = 19$  и  $\sim 2\%$  до  $N = 25$ . Расчеты при  $N > 25$  фактически будут экстраполяцией экспериментальных данных, а их погрешность будет неконтролируемо расти с ростом  $N$ . Эти исследования показали, в частности, что коэффициенты уширения линий  $N^+$ -и  $N^-$ -ветвей совпадают в пределах погрешности измерений ( $\leq 1\%$ ). Это означает, что сечение столкновительного взаимодействия молекул преимущественно определяется их вращательным состоянием и не зависит от ориентации молекулярного спина.

В результате этих же экспериментов было установлено, что вращательное состояние молекул не оказывает заметного влияния на температурную зависимость уширения, и при моделировании поглощения излучения в атмосфере для всех линий тонкой структуры кислорода можно использовать выражение (1.28) с одним и тем же показателем степени температурной зависимости  $n_a = 0,754(12)$ . Кроме того, оценки линейного по давлению столкновительного сдвига частот линий полосы, сделанные в этом исследовании, подтвердили, что для всех линий величина сдвига не превышает  $\pm 15$  кГц/торр.

Таблица 3.5. Коэффициенты эмпирической функции (3.11) для расчета параметров уширения линий тонкой структуры молекулы кислорода в различных вращательных состояниях.

Коэффициент	$\gamma_{O_2}(296)$	$\gamma_{N_2}(296)$	$\gamma_w(296)$	$\gamma_{air}(296)$ *
$a_1$	1,263	0,960	1,140	1,132
$a_2$	1,129	1,471	1,528	1,348
$a_3$	0,186	0,141	0,101	0,188
$a_4$	$-7,1 \cdot 10^{-3}$	$-5,9 \cdot 10^{-3}$	$-4,78 \cdot 10^{-3}$	$-7,7 \cdot 10^{-3}$
$a_5$	$1,249 \cdot 10^{-5}$	$1,170 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$

\* Соответствует 79/21 смеси  $N_2$  и  $O_2$ .

*Параметры столкновительной связи.* Все перечисленные выше параметры линий тонкой структуры  $O_2$  были получены при низких давлениях газов, когда линии можно считать изолированными.

Первое применение резонаторной спектроскопии для исследования 60-ГГц полосы было сделано в Колумбийском университете США с помощью «эхо-ящика» [Artman, 1954]. Была продемонстрирована возможность измерения поглощения в широком диапазоне давлений от единиц торр до атмосферного, что позволило регистрировать профиль поглощения и определять параметры как отдельных линий, так и всей полосы.

Сравнение данных, полученных в работе [Artman, 1954], с современными выявляет хорошее общее согласие при больших давлениях, но указывает на возможное наличие систематических ошибок при исследовании отдельных линий. Видимо, поэтому авторам удалось описать в пределах погрешности измерений общее поглощение в полосе как сумму профилей Ван Флека — Вайскопфа для отдельных линий. Проявление эффекта интерференции не было обнаружено, по-видимому, из-за недостаточной точности измерения параметров столкновительного уширения.

Проблему выявили радиометристы в 60-х годах (см. [Meeks, 1963; Жевакин, 1966; Carter, 1968; Reber, 1972] и ссылки там). Она проявлялась как при исследовании собственного излучения атмосферы, так и в поглощении атмосферой 60-ГГц составляющих спектра солнечного излучения. Возможность анализа данных, получаемых с очень протяженных горизонтальных трасс, обеспечивала достаточно высокую точность измерений, несмотря на принципиально присутствующие при атмосферных измерениях нестабильность и неопределенность термодинамических условий исследуемого газа. Отличие данных радиометрических измерений от модельного поглощения, рассчитываемого как сумма профилей отдельных линий полосы, систематически выходило за границы интервала допустимых погрешностей измерений. Данные измерений указывали на то, что коэффициент столкновительного уширения линии тонкой структуры кислорода не является константой, а зависит от давления. Для достижения согласия с моделью уширение линий приходилось уменьшать в несколько раз, начиная с давлений, при которых линии полосы начинают перекрываться (более 10—20 торр). Этот «феномен» послужил толчком к теоретическим разработкам. Теоретически обоснованное объяснение, указавшее на то, что дело не в странном поведении столкновительного уширения, а в неизвестном ранее эффекте столкновительной связи линий, было представлено в 1967 году [Gordon, 1967]. Практическое применение этой теории к спектру тонкой структуры кислорода и вывод удобной для моделирования аналитической функции формы линии (3.8), учитывающей эффект, было сделано в 1975 году [Rosenkranz, 1975].

Экспериментальным подтверждением разработанной теории столкновительной связи линий тонкой структуры кислорода стало обстоятельное исследование [Liebe, 1977], выполненное с помощью дисперсионного резонаторного спектрометра [Liebe, 1975]. Фактически эта работа является первым методичным исследованием параметров отдельных линий полосы при давлениях до 20 торр и профиля поглощения всей полосы при давлениях вплоть до атмосферного. Результаты работы показывают, что для количественных измерений спектра тонкой структуры кислорода использовавшийся резонаторный спектрометр имеет существенные преимущества по сравнению с любой другой известной к тому времени техникой. Его применение позволило впервые провести измерения показателя преломления для 11 основных атмосферных газов и определить дисперсионную характеристику атмосферного воздуха в диапазоне 40—140 ГГц. Высокая чувствительность спектрометра по поглощению позволила измерить параметры уширения и интенсивности основных линий, составляющих 60-ГГц полосу, с относительной точностью 1—4 %. Центральные частоты линий, измеренные с неопределенностью 10 кГц, в основном подтвердили, а для нескольких линий улучшили результаты предшествующих исследований. Впервые была продемонстрирована плавная зависимость параметра столкновительного самоуширения линий тонкой структуры кислорода от вращательного состояния молекул, а по-

лученные значения параметров отлично согласуются с современными данными. Относительное отличие параметров уширения линий полосы давлением воздуха от самоуширения в соответствии с теоретическими представлениями того времени считалось одинаковым для всех линий. Отношение  $\gamma_{air}/\gamma_{O_2} = 0,96$ , экспериментально определенное в работе [Liebe, 1975] по линии  $N = 9^+$ , весьма близко к значению этого параметра для наиболее интенсивных линий полосы. Температурная зависимость столкновительного уширения линий в воздухе была оценена по линии  $N = 9^+$  в чистом кислороде при четырех температурах в диапазоне от 252 до 325 К. Оптимизация выражения (1.28) к этим данным с учетом ошибок измерений дает  $n_\gamma = 0,84(4)$  (что в пределах погрешности практически совпадает с современным значением 0,784(11) [Koshelev, 2016]), но была округлена до 0,9, и это значение использовалось в ранних версиях МРМ.

Анализ результатов измерений поглощения в воздухе при давлениях 100—800 торр позволил впервые определить значения коэффициентов  $u_i$ , что дало возможность адекватно моделировать атмосферное поглощение в этой области спектра. Эти же экспериментальные данные были использованы в работе [Rosenkranz, 1988] для получения более точных значений коэффициентов столкновительной связи.

Достаточно ли первое приближение формы столкновительно взаимодействующих линий (3.8) для моделирования профиля 60-ГГц полосы кислорода в воздухе, или в земной атмосфере есть условия, для которых нужно использовать более точное приближение (3.9), учитывающее эффекты 2-го порядка по давлению?

Для ответа на этот вопрос в Лаборатории реактивного движения, США, было предпринято целевое исследование [Read, 1988]. Использовался специально разработанный для этого резонаторный спектрометр. Длина резонатора составляла 3 м, а одно из зеркал было сделано частично пропускающим зондирующее излучение. Чувствительность спектрометра к изменению поглощения оценивалась как  $\pm 1$  дБ/км. Измерения поглощения осуществлялись в чистом  $O_2$  при давлениях около 2 атм. и пониженной температуре (до  $-11$  °С), когда столкновительная связь проявляется более сильно, чем в обычных условиях. Эффект интерференции при этом увеличивает поглощение в центре полосы более чем на 30 % по сравнению с суммой профилей изолированных линий.

Полученные данные подтвердили, что модель 1-го порядка [Rosenkranz, 1975] позволяет описывать наблюдаемое поглощение в кислородной полосе с относительной погрешностью 10 % или меньше при давлении 2 атм. и еще точнее при более низких давлениях.

Требование более точного моделирования распространения мм волн в атмосфере, выдвигаемое быстроразвивающимися методами радиолокации и радиометрии, привело к необходимости проведения исследования 60-ГГц полосы на качественно новом уровне. Такая работа была организована в Институте телекоммуникационных наук (США) под руководством Ганса Ли-

бе. Был собран новый резонаторный спектрометр (см. разд. 2.4.3), чувствительность которого по коэффициенту поглощения была определена как  $\pm 0,02$  дБ/км при ослаблении мощности излучения менее 3 дБ/км или менее 2 % при бóльших ослаблениях. С его помощью было измерено более 5000 значений коэффициента поглощения излучения в искусственном воздухе в диапазоне частот 49—67 ГГц с шагом 0,1 ГГц. Измерения проводились при одиннадцати давлениях от 1,3 до 101 кПа и при трех температурах около 6, 30 и 54 °С. Отчет об этой работе и экспериментальные данные [Liebe, 1991-1] находятся в открытом доступе на сайте Института телекоммуникационных наук.

На основе этих данных были уточнены коэффициенты столкновительной связи линий полосы, с учетом их зависимости от температуры, и создана новая версия модели распространения мм волн в атмосфере MPM-92 [Liebe, 1992]. Повышение качества моделирования проявляется в том, что стандартное отклонение экспериментальных точек от расчетов по новой модели оказывается примерно в два раза меньше, чем в предыдущей версии модели MPM-89 [Liebe, 1989]. Опираясь на хорошее соответствие модели полученным данным, авторы MPM-92 отмечают, что приближение (3.8) является адекватным в условиях проведения экспериментов. Тем не менее найденные значения коэффициентов  $Y_i$  при атмосферном давлении оказываются близкими к верхнему пределу, ограничивающему область применимости простейшей аппроксимации эффекта столкновительной связи. Проявлением близости этого предела является небольшое (0,2—0,3 дБ/км) превышение экспериментальных точек над модельным расчетом в максимуме полосы при самой низкой температуре и максимальном давлении.

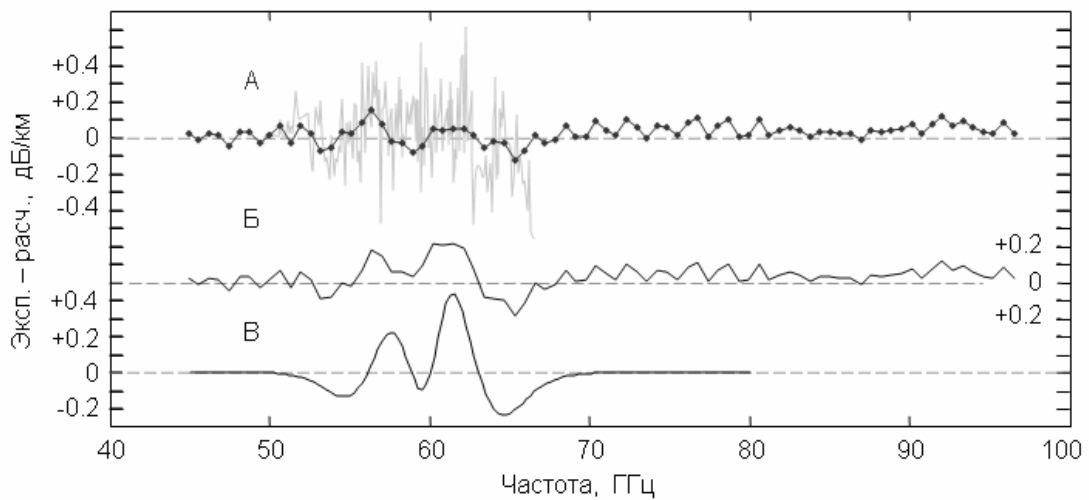
Следующий цикл экспериментальных исследований профиля 60-ГГц полосы поглощения связан с созданием нижегородского резонаторного спектрометра [Курнов, 1999, 2000]. Значительно более высокая чувствительность спектрометра по сравнению со всеми предшествующими аналогами позволяла надеяться на получение новых данных, способствующих количественному и качественному улучшению описания поглощения излучения атмосферой в этой области спектра.

Первые пробные эксперименты по *in situ* измерению поглощения излучения в атмосфере с помощью ничем не закрытого резонатора Фабри-Перо, расположенного на лабораторном столе [Курнов, 1999, 2000], указывали на возможное наличие систематических отклонений данных эксперимента от результатов расчета поглощения по MPM-92.

Первые количественные измерения профиля полосы в чистом кислороде и атмосферном воздухе представлены в работе [Tretyakov, 2005]. Измерительный резонатор спектрометра был изолирован от окружающего воздуха полиэтиленовым чехлом. Базовая линия спектрометра определялась экспериментально при заполнении резонатора чистым азотом. Исследуемый газ непрерывно продувался через камеру резонатора. Относительная влажность газа непрерывно кон-

тролировалась с помощью высокоточного датчика (погрешность измерений 1—2 %). Для исследования использовался технически чистый кислород и атмосферный воздух из тщательно проветриваемого помещения. Небольшие вариации температуры, влажности и давления во время экспериментов учитывалось с помощью расчета соответствующего изменения поглощения по МРМ (3.2).

Оказалось, что измеренный профиль поглощения полосы в атмосферном воздухе в среднем хорошо согласуется и с предшествующими измерениями [Liebe, 1991-1], и с расчетами по МРМ-92 (рис. 3.14, кривая А). Однако среднеквадратичный разброс экспериментальных точек в этих экспериментах ( $\sim 0,05$  дБ/км) получился в несколько раз меньше, чем в предшествующих. Это позволило выявить систематические отклонения измерений от модели.



**Рис. 3.14.** Разность результатов измерений профиля 60-ГГц полосы в атмосферном воздухе при 755 торр и 22 °С [Tretyakov, 2005] (точки, соединенные линией) и расчетов по моделям МРМ-92 и МРМ-05 (А и Б соответственно). В зоне А показана аналогичная разность для данных [Liebe, 1991-1] при 760 торр и 30 °С (бледная линия). Вклад эффекта интерференции линий 2-го порядка [Makarov, 2011] в профиль полосы в условиях эксперимента (кривая В).

Вид отклонений оказался в значительной степени совпадающим с теоретически предсказанной [Smith, 1981] формой поправки к профилю поглощения, связанной с вкладом эффекта столкновительной связи линий полосы 2-го порядка по давлению (рис. 3.14, кривая В). Это совпадение позволило авторам заявить о первом экспериментальном наблюдении проявления этого эффекта. Не имея, однако, достаточно данных для разработки модели поглощения 2-го порядка, они ограничились лишь уточнением коэффициентов интерференции 1-го порядка (рис. 3.14, кривая Б). Для атмосферного воздуха они оказались на несколько процентов больше соответствующих коэффициентов из МРМ-92. Для чистого кислорода коэффициенты у до этой ра-

боты не определялись. Полученные значения оказались примерно вдвое больше результата их теоретического предсказания в работе [Smith, 1991].

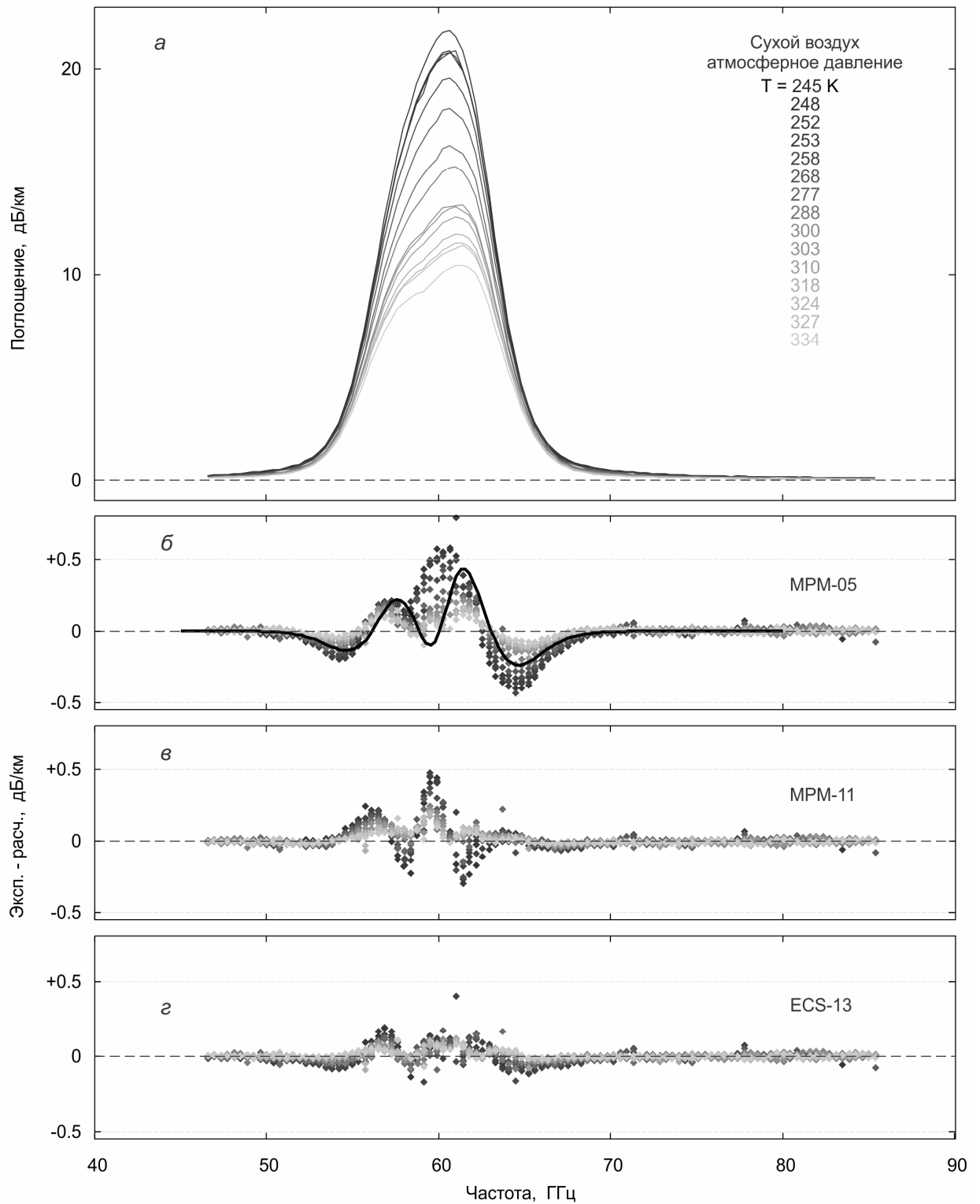
Интересно отметить, что полученная в результате этой работы модель поглощения (МРМ-05) при атмосферном давлении давала более заметные систематические отклонения от экспериментальных данных, чем её предыдущая версия (МРМ-92). Это связано с тем, что поправки 1-го и 2-го порядка не полностью ортогональны и вклад 2-го порядка может быть частично описан коэффициентами 1-го порядка, что и получилось при разработке МРМ-92.

Таким образом, было показано, что эффект интерференции 2-го порядка в 60-ГГц полосе кислорода при атмосферном давлении не может считаться пренебрежимо малым и является источником систематических ошибок в существующих моделях распространения.

Экспериментальные данные, необходимые для более точного моделирования столкновительной связи линий кислорода, были получены в рамках исследования [Makarov, 2011]. В этой работе резонатор нижегородского спектрометра был размещен в термостате, который обеспечивал более стабильные условия измерений, чем в предыдущих опытах, и позволял проводить исследования спектров при атмосферном давлении в диапазоне температур от  $-30$  до  $+60$  °С. Были получены 15 записей профиля 60-ГГц полосы в атмосферном воздухе (рис. 3.15, *a*).

Проведение эксперимента и извлечение коэффициента поглощения исследуемого газа (использовался уличный воздух, медленно продуваемый через камеру с измерительным резонатором) из первичных данных делалось по аналогии с предыдущей работой. Основной особенностью, непосредственно связанной с проведением измерений при отрицательных температурах, было осушение воздуха. Для этого воздух пропускаться через медную трубку, охлаждаемую жидким азотом. Влага замерзала в трубке, а вылетающие снежинки задерживались плотным сухим фильтром. Несмотря на тщательный выбор степени охлаждения и скорости потока воздуха, анализ показал, что концентрация кислорода день ото дня менялась в пределах от 20,5 до 21 %, что проявлялось в виде небольших ( $\sim 0,3$  дБ/км) изменений поглощения в центре полосы. Возможно, это связано с естественными вариациями содержания  $O_2$  в городском воздухе. Однако исключать влияние осушителя нельзя. Температура жидкого азота ниже температуры конденсации кислорода, поэтому он мог замерзнуть на стенках трубки.

Концентрация  $O_2$  оказалась варьируемым параметром, величина которого подбиралась по наилучшему среднему совпадению наблюдаемого профиля полосы с расчетом по МРМ-05. Это исключало возможность экспериментальной проверки интегральной интенсивности полосы, но не могло повлиять на результат исследования эффекта интерференции линий, поскольку столь небольшие изменения заметно влияют на амплитуду полосы, но пренебрежимо мало меняют ее форму.



**Рис. 3.15.** Экспериментальные записи [Макаров, 2011] 60-ГГц полосы (а) и разности измеренного и рассчитанного по различным моделям поглощения (соответственно, модели 1-го порядка [Третьяков, 2005], 2-го порядка [Макаров, 2011] и обобщенная модель [Макаров, 2013]) — б, в и г. Сплошная кривая на рис. б — вклад эффекта интерференции второго порядка, рассчитанный по MPM-11 для средних условий экспериментов.

Стабильные условия обеспечили примерно в 5 раз более низкий уровень аппаратного шума на записях спектра по сравнению с предыдущими экспериментами. Чувствительность по



коэффициенту поглощения составила  $\sim 0,01$  дБ/км. Это позволило явным образом выделить систематические отличия модели первого порядка (3.8) от экспериментальных данных (рис. 3.15, б) и использовать их для определения коэффициентов модели второго порядка (3.9).

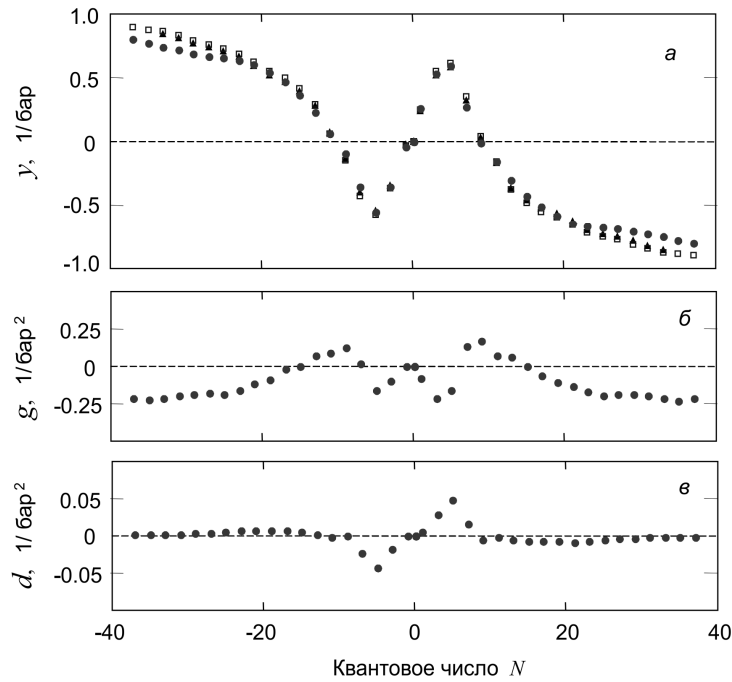
Как и во всех предыдущих исследованиях, коэффициенты столкновительной связи для каждой температуры одновременно для всех линий полосы определялись в результате последовательной итеративной процедуры минимизации отклонений экспериментальных точек от соответствующих расчетных значений. Коэффициенты первого ( $y$ ) и второго ( $g$  и  $d$ ) порядка по давлению определялись одновременно. Найденное решение не может считаться единственным. В связи с этим важно различать погрешность коэффициентов модели и погрешность расчета поглощения по этой модели. Из-за взаимной корреляции недооценка величин одних коэффициентов при расчете поглощения может компенсироваться завышенными значениями других. Это означает, что, например, при уточнении интенсивности линий или коэффициентов уширения необходимо повторение процедуры определения параметров интерференции. Тем не менее, полученный набор коэффициентов может рассматриваться как обеспечивающий наилучшее согласие модели (3.9) имеющимся экспериментальным данным, так и соответствующий теоретическим принципам, использованным при разработке модели (3.9), в частности, плавности зависимости коэффициентов от квантовых чисел линий (рис. 3.16), что существенно уменьшает число степеней свободы при поиске решения.

Найденные 15 наборов коэффициентов интерференции позволили определить их температурные зависимости. На рис. 3.17 показаны температурные зависимости нормированных на  $(300/T)^{0,8}$  коэффициентов  $y$  для линий  $N = 1^+$ ,  $17^+$  и  $17^-$  (считалось, что  $n_\gamma = 0,8$  для всех линий).

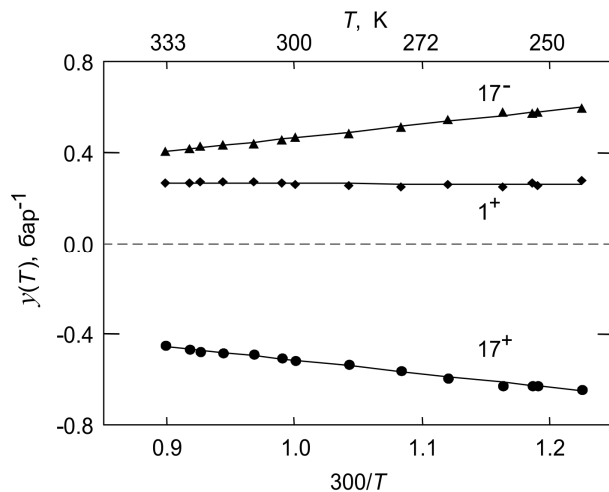
Дополнительная температурная зависимость линии  $1^+$  практически не наблюдается. Это соответствует тому, что при всех столкновительных переходах, обеспечивающих проявление эффекта интерференции для этой линии, выполняется соотношение  $\Delta E \ll kT$ . Для линий с большим значением орбитального квантового числа дополнительная температурная зависимость весьма значительна.

Полученная таким образом модель поглощения 2-го порядка (МРМ-11), существенно лучше описывала экспериментальные данные, чем предыдущая модель 1-го порядка МРМ-05. Среднеквадратичное отклонение всего массива экспериментальных точек уменьшилось почти вдвое. Наибольшее улучшение описания достигнуто на крыльях полосы, что ценно для задач дистанционного зондирования, использующих радиометры именно этих диапазонов. Существенные (от  $-0,3$  до  $+0,5$  дБ/км) систематические расхождения расчетных и экспериментальных профилей видны вблизи центра полосы. Величина расхождений увеличивается с понижением температуры примерно в такой же степени, как и для модели 1-го порядка. Все это указывало

на неполную адекватность модели 2-го порядка и стимулировало дальнейшее развитие теоретических методов.



**Рис. 3.16.** Коэффициенты столкновительной связи первого (*a*) и второго (*b* и *c*) порядка для линий тонкой структуры кислорода в воздухе при 300 К. По оси абсцисс вправо и влево от нуля отложены значения квантовых чисел  $N^+$  и  $N^-$  соответственно. Кружки — значения из работы [Макагов, 2011], треугольники и квадраты — из работ [Liebe, 1992; Tretyakov, 2005].



**Рис. 3.17.** Температурные зависимости нормированных на  $(300/T)^{0.8}$  коэффициентов интерференции первого порядка для линий  $N=1^+$ ,  $17^+$  и  $17^-$ . Точки - значения, найденные из записей спектра (рис. 3.15, *a*); линии - результат их линейной аппроксимации.

Следующим шагом в этом направлении стала разработка модели поглощения на основе формализма «внезапной коррекции энергии» (Energy Correction Sudden (ECS)). Формализм использует построение матрицы столкновительного взаимодействия всех значимых линий и расчет поглощения, включающий численную инверсию матрицы (см. [Makarov, 2013] и ссылки там). Для моделирования 60-ГГц полосы в матрицу взаимодействия были включены линии 7 ветвей. А именно,  $N^+$ - и  $N^-$ -ветви, соответствующие им ветви с отрицательными частотами и три ветви нерезонансных переходов ( $J = N - 1$ ,  $J = N$  и  $J = N + 1$ ;  $\Delta N = 0$ ;  $\Delta J = 0$ ). Взаимодействие с линиями вращательных переходов ( $\Delta N = \pm 2$ ) считалось пренебрежимо малым. Во всех ветвях учитывалось по 45 линий до  $N = 90$ . Матрица взаимодействия, таким образом, содержала  $(7 \times 45)^2$  элементов. Отметим, что строгий расчет поглощения в атмосфере должен делаться на основе, как минимум, двух матриц взаимодействия, соответствующих столкновениям  $O_2$  с  $O_2$  и  $O_2$  с  $N_2$ . Однако при отсутствии точных экспериментальных данных о поглощении в чистом  $O_2$  единственной возможностью остается построить матрицу, соответствующую столкновениям с условной усредненной молекулой воздуха, что, безусловно, является существенным приближением предложенной модели. Оно оправдано незначительным отличием в столкновительных параметрах линий. Диагональные элементы матрицы взаимодействия, соответствующие коэффициентам столкновительного уширения линий, считались известными [Tretuyakov, 2005] (значения для неизмерявшихся линий находились путем экстраполяции) и использовались для нормировки остальных элементов. Полуэмпирическое конструирование элементов матрицы включало использование трех настроечных параметров. Для определения их значений использовались те же экспериментальные данные, полученные на нижегородском спектрометре, что и при создании модели МРМ-11 [Makarov, 2011]. Значения настроечных параметров были найдены в результате оптимизации модели к данным эксперимента для каждой температуры. Полученные наборы значений для двух из трех искомых параметров оказались в пределах статистической погрешности определения не зависящими от температуры, как и предполагалось при построении модели, а третий демонстрировал слабую зависимость, которая достаточно хорошо аппроксимировалась линейной функцией. Алгоритм численного расчета поглощения в 60-ГГц полосе атмосферного кислорода при любой заданной температуре и давлении на основе найденных значений параметров является моделью поглощения (ECS-13). Ее соответствие экспериментальным данным видно на рис. 3.15, г. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от расчета примерно вдвое меньше по сравнению с МРМ-11. Уменьшается и амплитуда систематических отклонений, которая в этом случае не превышает 0,2 дБ/км, и значительно менее выраженным становится их нарастание с понижением температуры.

Таким образом, применение формализма ECS позволило значительно улучшить качество моделирования спектра поглощения тонкой структуры кислорода при существенном (примерно

в два раза по сравнению с МРМ-11) уменьшении числа эмпирически определяемых параметров. Фактически описание эффекта интерференции линий полосы делается всего четырьмя параметрами. Все остальные параметры модели (положения, интенсивности, коэффициенты уширения и т. д.) такие же, как при моделировании спектра, состоящего из изолированных линий. Все это свидетельствует о большей адекватности ECS-13 по сравнению с предыдущими моделями. Обратной стороной этого улучшения является заметное увеличение времени счета. Например, если расчет поглощения, соответствующего одной из экспериментальных записей, показанных на рис. 3.15 (около 100 точек по частоте), на современном персональном компьютере с помощью МРМ-11 происходит для пользователя мгновенно, то применение ECS-13 требует около минуты. Весьма вероятно, что расчетное время может быть уменьшено тем или иным способом. Например, такая же проблема сокращения времени, требующегося для расчета поглощения с применением профиля Фойгта, была успешно решена путем аналитической аппроксимации [Humlíček, 1982]. В любом случае с учетом развития вычислительной техники продолжительность счета не может считаться существенным недостатком, если при этом обеспечивается требуемая точность.

#### *118-ГГц линия*

Исследования одиночной линии тонкой структуры кислорода вблизи 118,75 ГГц ( $N = 1^-$ ) столь же многочисленны, как 60-ГГц полосы. Она несколько более удобна для дистанционных измерений атмосферной температуры, чем полоса, по двум причинам. Во-первых, это одиночная линия, что существенно упрощает моделирование ее профиля. Во-вторых, ее интенсивность как раз такова, что даже на частоте центра линии при наблюдении в зенит атмосфера Земли все еще может считаться прозрачной. Для лабораторных исследований незначительное поглощение в центре этой линии ( $\sim 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$  при 296 К) даже в чистом  $\text{O}_2$ , наоборот, создает дополнительные сложности.

Первое наблюдение 118-ГГц линии и первые оценки величины ее столкновительного уширения в чистом  $\text{O}_2$  [Anderson, 1951; Hill, 1954] были сделаны с помощью видеоспектрометров с зеемановской модуляцией. Чтобы хоть немного увеличить отношение наблюдаемого С/Ш кислород охлаждали до  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ , что давало выигрыш примерно на 60 % из-за увеличения разности заселенностей уровней перехода.

Первое обстоятельное исследование, ставившее целью не только уточнение параметров линии в интересах дистанционного зондирования, но и экспериментальную проверку существующих теоретических моделей ее формы, было сделано в Техасском университете США и представлено в работе [Schulze, 1963]. Публикация в журнале «Nature» свидетельствует о высокой оценке значимости полученных данных. Для исследования использовался классический ви-

деоспектрометр с генератором гармоник и супергетеродинным приемником. Особенностью работы, обеспечившей высокую чувствительность спектрометра, была ячейка, длина которой составляла около 150 м. Исследование проводилось в чистом кислороде при комнатной температуре в диапазоне давлений от 0,5 до 760 торр. Используя разные методы регистрации сигнала поглощения при низких (до 6 торр) и при высоких давлениях, для коэффициента столкновительного уширения авторы получили соответственно 1,90 и 2,08 МГц/торр, или 1,99 МГц/торр при использовании всех данных. Оптимизация профиля Ван Флека — Вайскопфа к полученным данным давала заметный систематический остаток, что позволило авторам [Schulze, 1963] говорить о недостаточно точном соответствии этой формы линии эксперименту и предложить эмпирически модифицированную форму, которая улучшала качество оптимизации примерно на 20 %. Дальнейшие исследования с применением нижегородского резонаторного спектрометра показали несостоятельность этой модификации.

Первое применение резонаторной спектроскопии для исследования 118-ГГц линии связано с объемным резонатором («эхо-ящиком») [Gimmestad, 1976]. Такой спектрометр был создан в Rutherford Appleton Laboratory (RAL), Англия. Эффективная длина пути составляла  $100 \pm 1$  м. Измерения проводились в чистом кислороде при  $299 \pm 2$  К и  $50,1 \pm 0,1$  торр. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от расчета составило  $\sim 0,2$  дБ/км. При определении параметра уширения методом варьирования параметров лоренцева контура авторы воспользовались известными к тому времени значениями центральной частоты и интенсивности линии и варьировали только ширину. Это весьма уменьшило ошибку определения параметра столкновительного уширения, величина которого получилась 2,11(5) МГц/торр.

Первые исследования столкновительного уширения 118-ГГц линии давлением основных атмосферных газов ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ , Ar и He) при комнатной температуре ( $298 \pm 2$  К) были сделаны в Техасском университете США с помощью резонаторного спектрометра, выполненного в весьма компактном варианте (расстояние между зеркалами и их диаметр были около 2 см) [Setzer, 1977]. Для коэффициентов уширения линии давлением  $O_2$ ,  $N_2$  и  $H_2O$  были получены значения соответственно 2,131(37), 2,20(10) и 2,30(24) МГц/торр.

Первые экспериментальные оценки температурной зависимости уширения рассматриваемой линии давлением  $O_2$ ,  $N_2$  представлены в работе [Pickett, 1981]. Они были сделаны с помощью обычного видеоспектрометра с ячейкой длиной 50 см в диапазоне давлений газа 0,05—2 торр. При определении параметра уширения использовался так называемый *метод Пикетта* [Pickett, 1980-2]. Суть его состоит в том, что спектр газа, наблюдаемый при низком давлении, может быть численно пересчитан в спектр, наблюдаемый при высоком давлении, путем свертки с лоренцевым контуром, полуширина которого соответствует столкновительному уширению исходного спектра. Применение метода теоретически позволяет избавиться от проблем, связан-

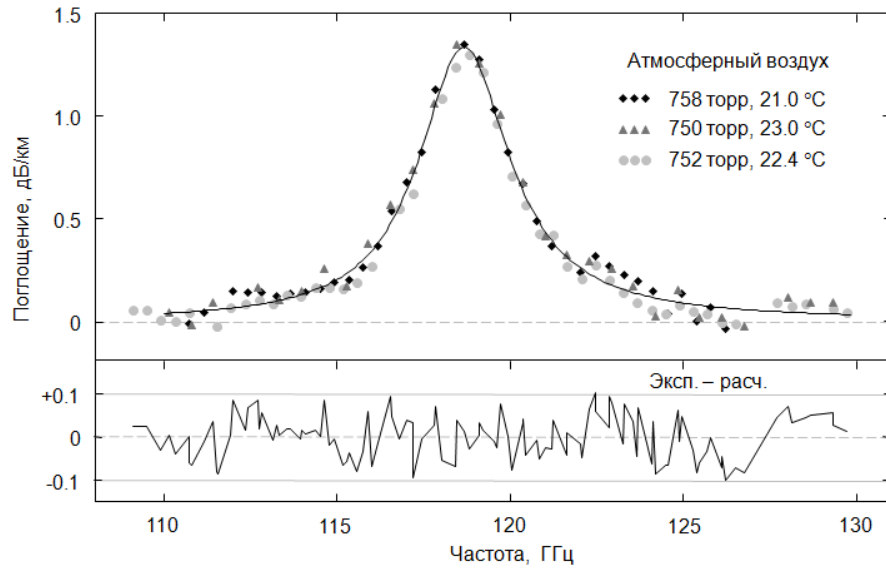
ных с искажением формы наблюдаемой линии, например из-за зеемановского расщепления. Процедура свертки, однако, заодно искажает (сглаживает) и базовую линию спектрометра, обусловленную влиянием интерференции, которая практически не должна изменяться при небольших изменениях давления газа, что может систематически повлиять на результат измерений. Авторы приводят результаты измерений этим методом при трех температурах — 207, 281 и 295 К, что позволяет использовать их для определения показателей степени температурной зависимости уширения линии в  $O_2$ ,  $N_2$  и воздухе. Получающиеся значения  $n_\gamma$  составляют соответственно 1,04(11), 0,61(9) и 0,70(9).

Еще одно исследование 118-ГГц линии методом резонаторной спектроскопии было сделано в Jet Propulsion Laboratory, США [Read, 1988]. Поглощение определялось по изменению ширины резонансного отклика при заполнении резонатора газом. Измерения выполнялись в чистом кислороде при нескольких давлениях в диапазоне от 50 до 100 торр при комнатной температуре и одно измерение сделано при 262 К.

При довольно большом разбросе экспериментальных точек ( $\sigma \sim 1,5$  дБ/км) результат пересчета данных работы [Read, 1988] к 296 К и их усреднения с учетом приведенных погрешностей измерений дает значение коэффициента уширения 2,25(20) МГц/торр, очень хорошо согласующееся с современным значением 2,22 МГц/торр, что свидетельствует об отсутствии систематических ошибок измерений.

Следующий цикл исследований параметров 118-ГГц линии связан с созданием нижегородского резонаторного спектрометра. Первые записи линии были сделаны непосредственно в лабораторном атмосферном воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении [Tretyakov, 2001]. Базовая линия спектрометра экспериментально не определялась. Для ее оценки использовались расчетные зависимости коэффициента отражения, связи и дифракции от частоты. Неточное определение базовой линии приводило к неопределенности в абсолютной величине измеряемого поглощения. Тем не менее широкий частотный диапазон записи позволял определять параметры линии кислорода по ее форме. Оставшееся систематическое влияние базовой линии учитывалось введением в модель формы линии дополнительных членов. Данные, полученные в разные дни при несколько отличающихся атмосферных условиях, пересчитывались с помощью МРМ-92 к одинаковым, средним для этой серии экспериментов давлению и температуре и нулевой влажности. Затем к ним оптимизировалась модель Ван Флека — Вайскопфа с добавлением линейной по частоте функции. Найденное таким образом не относящееся к 118-ГГц линии поглощение вычиталось из экспериментальных данных. Результаты наиболее удачных серий этих экспериментов представлены на рис. 3.18). Отношение С/Ш составляло даже немного больше, чем в экспериментах Шульца — Толберта [Schulze, 1963], тем не менее никаких систематических отклонений от классической теоретической формы Ван Флека —

Вайскопфа не наблюдалось (рис. 3.18). Коэффициент уширения линии давлением воздуха получился равным  $2,14(7)$  МГц/торр, что неплохо согласовывалось с результатами предшествующих исследований.



**Рис. 3.18.** Результаты первых записей 118-ГГц линии с помощью нижегородского резонаторного спектрометра [Tretuyakov, 2001]. Данные трех экспериментов (разные символы) пересчитаны к поглощению в изолированной линии в сухом атмосферном воздухе при 758 торр, 21 °С. Внизу — разность между данными и оптимизированным к ним контуром Ван Флека — Вайскопфа.

Частота центра линии оказалась смещенной относительно положения линии при низких давлениях. Величина смещения в несколько раз превышала статистическую ошибку измерения и в некоторых экспериментах доходила до 200 МГц. Если интерпретировать наблюдаемое смещение как результат столкновительного сдвига частоты центра линии, то оно соответствует параметру  $-0,19(8)$  МГц/торр.

Аналогичное смещение наблюдалось и в экспериментах Шульца — Толберта. Например, для данных, показанных на рис. 4 из их статьи (частично пересчитанных от низких давлений, при которых сдвиг должен быть меньше), оно составляет  $60 \pm 20$  МГц. Интересно, что, вводя существенные поправки к теоретической форме линии, авторы [Schulze, 1963] не упоминают об экспериментально наблюдаемом смещении ее положения, учет которого примерно так же улучшает качество оптимизации, как и модификация формы. Обнаруженный таким образом возможный сдвиг частоты диагностической атмосферной линии давлением, составляющий доли мегагерц на торр, мог оказывать заметное влияние на параметры атмосферы, извлекаемые из данных дистанционного зондирования [Крупнов, 2002-1]. Ввиду важности вопроса и с учетом возможности прямого измерения столь существенного по величине сдвига при низких давлении-

ях, в ИПФ РАН было предпринято исследование, в котором кроме резонаторного спектрометра использовался спектрометр РАД [Golubiatnikov, 2003-2; Tretyakov, 2004]. Измерения положения центра линии при давлениях от 0,2 до 3,5 торр с помощью спектрометра РАД показали, что величина линейного с давлением сдвига не может превышать  $\pm 0,01$  и  $\pm 0,015$  МГц/торр в чистом кислороде и воздухе соответственно. Следовательно, смещение центра линии в атмосфере не может быть более 12 МГц.

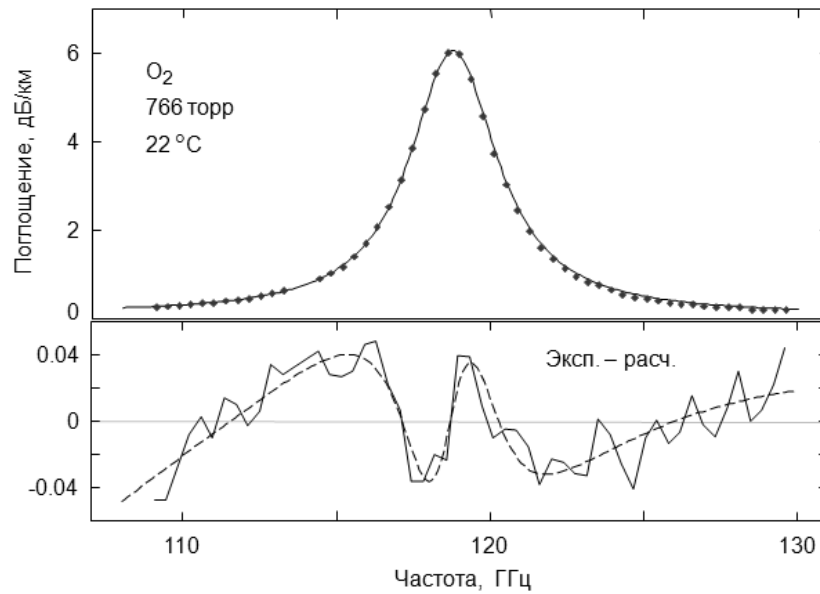
Ключевым моментом при разрешении противоречия стало то, что в ходе исследования было проанализировано следствие влияния эффекта столкновительной связи линий тонкой структуры кислорода на форму 118-ГГц линии. Даже при атмосферном давлении линия  $1\Gamma$  выглядит как изолированная, практически не перекрывающаяся крыльями с 60-ГГц полосой. При 296 К поглощение в крыле полосы на частоте 118 ГГц составляет менее 1 % от амплитуды линии. Тем не менее оказалось, что эффект связи достаточно велик, чтобы сказаться в виде смещения максимума линии в сторону полосы. Действительно, в первом приближении по давлению проявление эффекта связи линий похоже на линейный «перекос» формы линии относительно ее центра. При недостаточном отношении С/Ш искажение формы линии «тонет» в шумах и перекос линии проявляется только как смещение положения ее максимума. Величина смещения увеличивается квадратично с ростом давления.

Моделирование поглощения с применением МРМ-92 предсказывало, что в воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении смещение максимума линии должно составлять около  $-50$  МГц, а для обнаружения отличия формы линии от профиля Ван Флека — Вайскопфа в этих же условиях необходимо отношение С/Ш более 100. При исследовании линии с помощью спектрометра РАД максимальное ожидаемое смещение центра линии составляет менее 1 кГц, а отличие формы линии от лоренцевой могло проявиться лишь при отношении С/Ш  $> 20000$ .

Таким образом, проведенный анализ объяснял большую часть наблюдаемых фактов, но требовал экспериментальной проверки. Получение записи линии при атмосферном давлении с помощью резонаторного спектрометра с С/Ш  $> 100$  представлялось реальным, как минимум, в чистом  $O_2$ . Кроме этого, аппаратные шумы резонаторного спектрометра, связанные с неконтролируемым изменением коэффициента связи возбуждающего излучения с резонатором в зависимости от частоты и проявлявшиеся в предыдущем исследовании, можно было уменьшить методом экспериментального определения этой зависимости, заменяя исследуемый газ в резонаторе на непоглощающий. С помощью этого метода были сделаны измерения поглощения в 20-ГГц окрестности линии в чистом кислороде и атмосферном воздухе. Эксперименты проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении. Исследуемые газы медленно про-



дувались через полиэтиленовый пакет, закрывающий резонатор. Отношение С/Ш на записях составило около 500 для чистого  $O_2$  (рис. 3.19) и немного менее 100 для воздуха.



**Рис. 3.19.** Поглощение в чистом кислороде [Tret'yakov, 2004] (точки) и соответствующий расчет с помощью МРМ-05 (гладкая линия). Внизу — отличие наблюдаемой линии от контура Ван Флека — Вайскопфа, оптимизированного к экспериментальным точкам (ломаная линия), пунктир — разность контура Ван Флека — Вайскопфа и его аналога (3.8), учитывающего столкновительную связь линий.

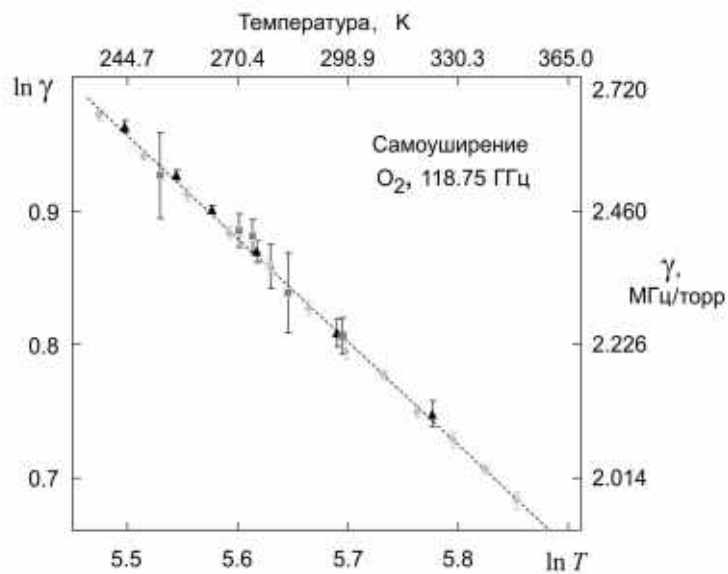
Оптимизация контура (3.8) к полученным данным показала, что он соответствует профилю наблюдаемой линии с точностью до шумов эксперимента, которые в этом исследовании составляли всего около 0,013 дБ/км. Это позволило впервые непосредственно из эксперимента определить предсказанные ранее теоретически значения параметров интерференции линии 1-го порядка по давлению и наглядно продемонстрировать непригодность контура Ван Флека — Вайскопфа для описания 118-ГГц линии. Параметры интерференции  $-4,6(4)$  и  $-5,9(29) \cdot 10^{-5} \text{ торр}^{-1}$  соответственно для чистого кислорода и воздуха хорошо согласовывались с результатами предшествующих работ. Так, в МРМ-92 для воздуха дано значение  $-3,1 \cdot 10^{-5} \text{ торр}^{-1}$ . Теоретическое значение  $-7,8 \cdot 10^{-6} \text{ торр}^{-1}$  для кислорода было известно из работы [Smith, 1981]. Модельная функция для обработки данных этих экспериментов кроме контура линии (3.8) включала аддитивный полином 2-го порядка, учитывающий влияние крыльев соседних линий, а также возможные неточности учета базовой линии спектрометра, и имела, таким образом, 7 варьируемых параметров. Рекордно высокое отношение С/Ш позволило уточнить значение параметров столкновительного уширения 118-ГГц линии. Полученные значения 2,24(1) и 2,25(3) МГц/торр соответственно для уширения давлением кислорода и сухого воздуха при 24 °C в пределах статистической погрешности измерений согласовывались с данными измерений на спектрометре

РАД при низких давлениях, что существенно повышало надежность результатов. Интегральная интенсивность при 24 °С линии была определена как  $0,997(20) \cdot 10^{-26}$  см/мол., что согласуется с современным значением  $0,9913 \cdot 10^{-26}$  см/мол., которое получается при пересчете данных NITRAN к температуре эксперимента. Частота центра линии оказалась в пределах погрешности измерений, совпадающей с ее значением, известным из экспериментов при низких давлениях, что подтвердило отсутствие линейного с давлением сдвига положения центра линии. Таким образом, исследование разрешило все противоречия, связанные с наблюдением этой линии и позволило существенно уточнить ее параметры.

Следующее исследование 118-ГГц линии с применением нижегородского резонаторного спектрометра связано с измерениями температурных зависимостей параметров ее профиля в атмосферном воздухе и чистом кислороде. Результаты исследования представлены в двух работах [Tretyakov, 2007-2; Makarov, 2008]. В обоих случаях измерения поглощения делались в таком же частотном диапазоне и таким же методом, как и в предыдущей работе. В начале исследования измерительный резонатор располагался на крыше ИПФ РАН в помещении, которое было закрыто от ветра и осадков, но открыто для атмосферного воздуха, который и определял термодинамические параметры исследуемого газа. Непредсказуемость погодных условий и естественная нестабильность температуры и давления создавали принципиальные, но существенно замедляющие работу трудности и ухудшали качество получаемых данных. Все это стимулировало разработку и создание простейшего термостата для измерительного резонатора, который был сделан на основе бытового холодильника и использовался для продолжения исследования. Компрессор холодильника работал непрерывно, а степень охлаждения камеры холодильника автоматически регулировалась периодическим переключением потока хладагента. К радиатору холодильника был прикреплен нагревательный элемент. Мощность нагрева плавно регулировалась напряжением. Стабильная температура внутри термостата сохранялась в результате баланса между принудительным охлаждением и нагревом радиатора, с одной стороны, и естественным теплообменом камеры с окружающим воздухом в лаборатории — с другой. Внутри камеры были установлены вентиляторы, перемешивающие газ и уменьшающие температурные градиенты. Стабильная температура воздуха в лаборатории во время экспериментов поддерживалась с помощью бытового кондиционера. Такая термостабилизация в полуавтоматическом режиме обеспечивала поддержание заданной температуры исследуемого газа в камере в диапазоне от  $-30$  до  $+60$  °С с погрешностью  $\sim 0,2^\circ$ . Как и во всех предшествующих экспериментах, газы медленно продувались через камеру термостата. Стабильные термодинамические условия газов, а также стабильность волноводного тракта позволяли достигать в экспериментах отношения С/Ш на записях линии до 800, что обеспечивало высокую статистическую точность

определения параметров линии. Применение функции (3.8) давало шумовой остаток оптимизации, что подтверждало адекватность этого профиля.

Результаты измерения коэффициента столкновительного уширения линии в чистом кислороде в зависимости от температуры, полученные в ходе этого исследования при атмосферном давлении, представлены на рис. 3.20 (точки). Квадраты и треугольники на рисунке — данные работ [Tretyakov, 2007-2] и [Makarov, 2008]. Диапазон ошибок для этих точек соответствует  $1\sigma$  статистической погрешности. Для сравнения ромбами показаны результаты измерений с помощью спектрометра РАД [Koshelev, 2015] в диапазоне давлений  $\sim 0,2$ — $2$  торр, погрешность которых учитывает как статистические, так и возможные систематические ошибки.



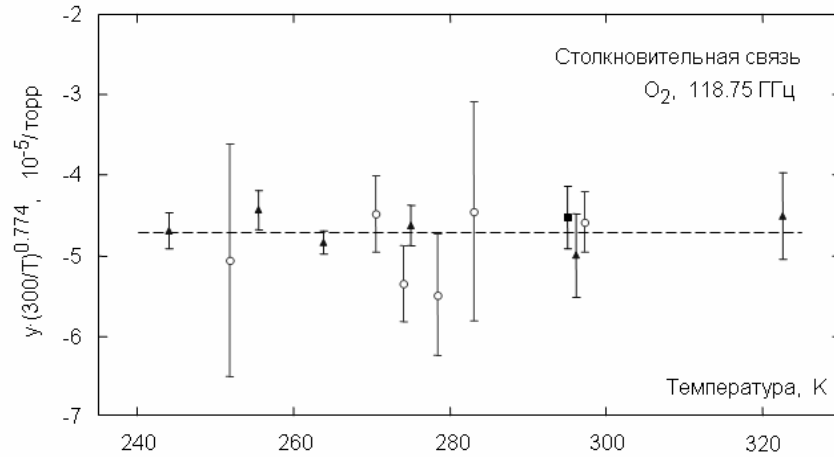
**Рис. 3.20.** Температурная зависимость коэффициента столкновительного уширения 118-ГГц линии в чистом  $O_2$

Оптимизация коэффициентов степенной функции (1.28) ко всем данным, приведенным на рис. 3.20 с весами, обратно пропорциональными квадрату неопределенности, дает значения  $\gamma(296) = 2,244(2)$  МГц/торр,  $n_\gamma = 0,774(7)$  (им соответствует пунктирная линия) и показывает, что все данные согласуются друг с другом в пределах погрешности измерений.

Из-за незначительности проявления эффекта столкновительной связи на фоне экспериментального шума погрешность определения величины параметра  $\gamma$  значительно больше, чем параметра уширения линии. Анализ показал, что для этой линии, как и для линии  $N = 1^+$ , после учета ожидаемой температурной зависимости  $(T_0/T)^{n_\gamma}$  полученные данные в пределах погрешности измерений не зависят от температуры. Данные измерений в чистом  $O_2$ , пересчитанные к 300 К, показаны на рис. 3.21, где квадрат, кружки и треугольники — соответственно данные работ [Tretyakov, 2004, 2007-2; Makarov, 2008]. Диапазон ошибок соответствует  $1\sigma$  статистиче-

ской погрешности измерений. Пунктир — средневзвешенное по всем данным значение  $4,72(10) \cdot 10^{-5} \text{ торр}^{-1}$ .

Усредненная по всем экспериментам частота центра линии при атмосферном давлении была определена как  $118,749(2) \text{ ГГц}$ , т. е. линейный с давлением сдвиг частоты линии не может превышать нескольких кГц на торр.



**Рис. 3.21.** Результаты измерения коэффициента столкновительной связи 118-ГГц линии в чистом O<sub>2</sub>.

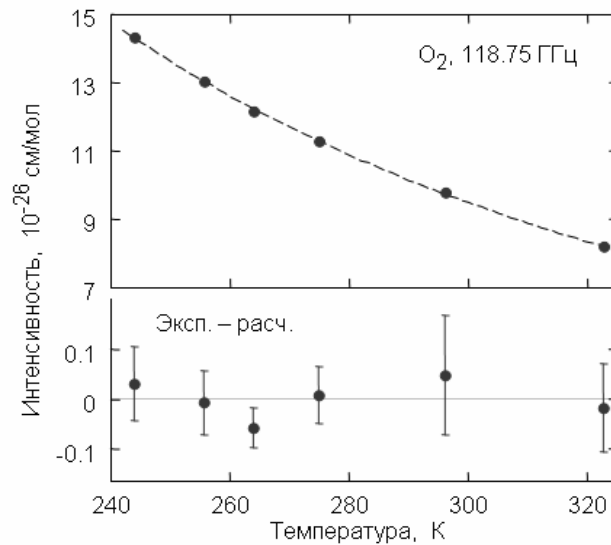
Температурная зависимость интегральной интенсивности 118-ГГц линии получается из (1.8):

$$S(T) = S(T_0) \frac{1}{T} \left( 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right) \right). \quad (3.12)$$

Статистическая погрешность измерения интегральной интенсивности во всех экспериментах в чистом O<sub>2</sub> составляла менее 1 %. Более того, во второй серии экспериментов [Макаров, 2008], проводимых в стабильных лабораторных условиях, среднеквадратичный разброс экспериментальных точек, соответствующих чистому O<sub>2</sub>, от теоретической зависимости (3.12) составлял менее 0,5 %, что демонстрирует высокие потенциальные возможности спектрометра. Эти результаты приведены на рис. 3.22 (точки). Пунктирная линия соответствует зависимости (3.12) при  $S(296) = 9,74 \cdot 10^{-26} \text{ см/мол}$ . В нижней части рисунка показаны отклонения экспериментальных точек от теоретической кривой. Указанные диапазоны возможных ошибок соответствуют  $3\sigma$  статистическим погрешностям измерений.

Учитывая, что точность теоретических расчетов интенсивности составляет около 1 %, результаты этих измерений могли бы уточнить значение этого параметра линии. Однако из-за неопределенности чистоты кислорода (использовался дешевый технически чистый газ, в котором гарантированная поставщиком концентрация O<sub>2</sub> составляла более 98 %) погрешность полученных значений интенсивности должна оцениваться в два-три процента из-за возможной система-

тической погрешности. Совпадение результатов измерений и расчетов в таких пределах лишь подтверждает точность последних.



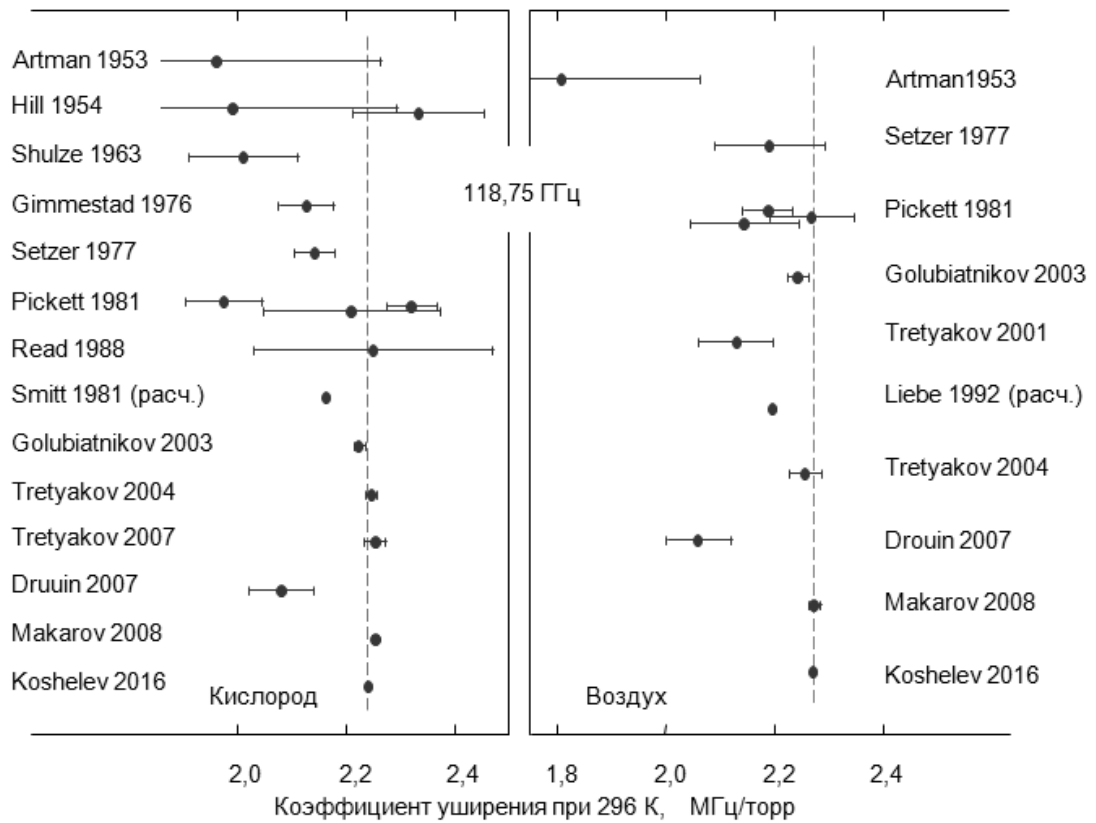
**Рис. 3.22.** Результаты измерения интегральной интенсивности 118-ГГц линии в чистом  $O_2$  с помощью нижегородского резонаторного спектрометра.

Результаты измерения столкновительных параметров линии в воздухе, полученные в ходе этого исследования ( $\gamma(300) = 2,25(1)$  МГц/торр,  $n_\gamma = 0,785(35)$ ,  $y(300) = -5.5(3) \cdot 10^{-5}$  торр $^{-1}$ ), менее точны, чем в чистом кислороде из за меньшей концентрации  $O_2$  и соответственно меньшего отношения С/Ш на записи линии. Тем не менее и в этом случае можно отметить очень хорошее согласие параметров уширения линии с результатами более поздних исследований при низких давлениях [Koshelev, 2016].

Интересно отметить, что практически одновременно с этим исследованием температурные зависимости уширения 118-ГГц линии давлением  $O_2$  и  $N_2$  тщательно измерялись в Лаборатории реактивного движения (США) с помощью классического видеоспектрометра с зеемановской модуляцией [Drouin, 2007]. Были сделаны сотни измерений в диапазоне температур 200—300 К и давлений 0,2—2,2 торр. Для определения коэффициента уширения использовался такой же метод, как в упоминавшихся выше работах [Pickett, 1980-2, 1981], с расчетом свертки наблюдаемого спектра с лоренцевым контуром. Полученные значения коэффициентов уширения и степеней их температурных зависимостей ( $\gamma_{O_2}(296) = 2,08(2)$  МГц/торр,  $n_{O_2} = 0,90(4)$  и  $\gamma_{N_2}(296) = 2,06(2)$  МГц/торр,  $n_{N_2} = 1,00(5)$ ) значительно отличались от уже известных к тому времени результатов работы [Tret'yakov, 2004], которые были подтверждены более поздними исследованиями. В качестве возможного источника систематических ошибок авторы [Drouin, 2007] выделяют искажения формы наблюдаемой линии, связанные со стоячими волнами в тракте спектрометра. Максимально возможная систематическая ошибка измерений коэффициента

уширения оценивалась авторами в 3 %. Сравнение с более поздними данными показывает, что реальная погрешность была в несколько раз больше.

Ретроспективный обзор всех известных к настоящему времени результатов измерений коэффициента столкновительного уширения 118-ГГц линии в чистом кислороде и воздухе представлен на рис. 3.23.



**Рис. 3.23.** Результаты измерений коэффициента столкновительного уширения 118-ГГц линии различными авторами в хронологическом порядке, пересчитанные к 296 К.

#### *Первый вращательный триплет*

Положение линий триплета с точностью около 1 МГц было теоретически предсказано в работе [Zimmerger, 1961], в которой точные измерения частот линий тонкой структуры позволили существенно уточнить значение вращательной постоянной  $B$  молекулы  $O_2$ . Значение центробежной константы  $D$  было взято из работы [Vavsock, 1948], где она определялась на основе анализа спектров в УФ-диапазоне, содержащих линии, соответствующие очень высоким вращательным состояниям молекулы.

Первое экспериментальное наблюдение и измерение частоты средней наиболее интенсивной линии триплета состоялось через несколько лет после предсказания [McKnight, 1968]. Для наблюдения использовался видеоспектрометр с 6-метровой ячейкой и зеемановской модуляцией. Чтобы повысить интенсивность линии, ячейка охлаждалась до температуры жидкого азота.

Тем не менее из-за очень плохого отношения С/Ш систематическая погрешность измерения частоты составила около 0,7 МГц, что было обнаружено в ходе следующего исследования спектра кислорода той же группой [Steinbach, 1973].

Результаты первого измерения коэффициентов уширения наиболее интенсивной линии триплета давлением азота и кислорода при 207 и 295 К представлены в работе [Pickett, 1981]. Измерение делалось с помощью спектрометра с зеемановской модуляцией, применялся метод свертки наблюдаемого спектра с лоренцевым контуром. Погрешность измерений составляла около 10 %. Большая разница температур при измерениях позволила авторам сделать оценки температурной зависимости уширения.

В следующем исследовании столкновительного уширения этой линии, проведенном при комнатной температуре и тоже при низких давлениях, но со спектрометром РАД [Krupnov, 2002-2], точность измерений была выше примерно на порядок. Найденные значения коэффициентов уширения отличались от предшествующих примерно на 25 %. Была уточнена частота перехода и сделана оценка величины ее линейного по давлению сдвига  $-5 \pm 40$  кГц/торр. Продолжение этих исследований с помощью спектрометра РАД в диапазоне частот до 1,13 ТГц представлено в работе [Golubiatnikov, 2003-1]. При этом были впервые измерены параметры уширения двух других линий рассматриваемого триплета и уточнены положения всех вращательных линий  $O_2$ , попадавших в диапазон исследований. Это позволило уточнить вращательные постоянные молекулы.

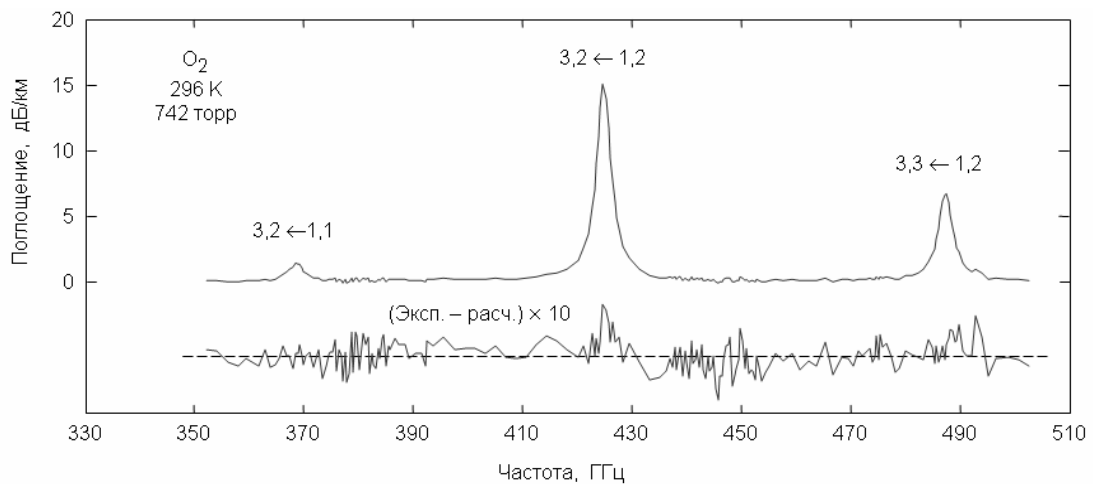
Последующее уточнение вращательных постоянных и, как следствие, уточнение положения линий рассматриваемого триплета, связаны с измерением еще четырех вращательных линий  $O_2$ , включая триплет вблизи 1,8 ТГц [Drouin, 2010], выполнявшимся одновременно в двух лабораториях с помощью классических видеоспектрометров с зеемановской модуляцией. Результаты этого исследования подтвердили высокую точность частотных измерений с помощью спектрометра РАД и показали, что 30-кГц оценка погрешности определения центра линий для рассматриваемого триплета на самом деле может быть в несколько раз меньше.

Температурная зависимость коэффициентов уширения наиболее интенсивной линии триплета исследовалась в работе [Drouin, 2007]. Измерения делались с помощью видеоспектрометра таким же методом, как в работе [Pickett, 1991]. Полученные значения степеней температурной зависимости 0,70(4), 0,76(4) и 0,72(4) соответственно для коэффициентов уширения линии давлением азота, кислорода и воздуха в пределах статистической погрешности согласуются с показателями (0,751(15), 0,765(11) и 0,754(11)) для аналогичных линий тонкой структуры [Koshchelev, 2016], а значения коэффициентов уширения с учетом возможной 3%-ной систематической ошибки согласуются с результатами измерений на спектрометре РАД [Krupnov, 2002-2; Golubiatnikov, 2003-1].

Первое и пока единственное исследование линий первого вращательного триплета  $O_2$  методом резонаторной спектроскопии связано с нижегородским спектрометром. Результаты этого исследования, проведенного при комнатной температуре и атмосферном давлении в непрерывно перекрываемом диапазоне частот 350—500 ГГц, представлены в работе [Tretuyakov, 2013-1]. Особенности этой работы, связанные с исследованием попадающих в этот диапазон резонансных линий водяного пара у 380 и 448 ГГц, и краткое описание методики определения параметров линий приведены в разд. 3.1.1. Линии триплета исследовались в зимнем атмосферном воздухе и в чистом кислороде. Воздух закачивался с улицы с помощью компрессора. Для записи спектра в кислороде использовался дешевый технически чистый газ. Исследуемые газы медленно (15—20 л/мин) продувались через полиэтиленовый пакет, закрывающий резонатор. Полностью избавиться от паров воды в газе было невозможно даже при исследовании чистого  $O_2$ . Вода была и в кислородном баллоне и диффундировала через стенки пакета. Это значительно усложняло анализ спектра, поскольку линии водяного пара, перекрывающиеся крыльями с линиями  $O_2$ , оказались сравнимыми с ними по амплитуде (рис. 3.6).

Тем не менее использование итеративной процедуры с применением МРМ позволило до уровня шумов «очистить» экспериментальные спектры не только от линий  $H_2O$ , но и от континуума, включая дальние крылья линий тонкой структуры и других триплетов (рис. 3.24).

Для определения параметров линий использовалась модельная функция (3.4). Найденные коэффициенты уширения давлением воздуха и кислорода в пределах статистической погрешности  $1\sigma$  оказались совпадающими с результатами измерений всех линий на спектрометре РАД [Krupnov, 2002-2; Golubiatnikov, 2003-1].



**Рис. 3.24.** Спектр первого вращательного триплета в чистом кислороде [Tretuyakov, 2013-1], полученный с помощью резонаторного спектрометра. Внизу - разность между экспериментальным спектром и расчетом по МРМ-05 с параметрами линий из работ [Krupnov, 2002-2; Golubiatnikov, 2003-1].



Линейные по давлению сдвиги частот центров линий не превышали 50 кГц/торр и для всех линий были меньше статистической ошибки их определения, что тоже согласовывалось с данными РАД. Измеренные при 296 К интенсивности линий оказались в хорошем согласии с данными HITRAN (табл. 3.6), что говорит о том, что точность расчетов значительно выше, чем оценка неопределенности интенсивностей этих линий в HITRAN (10—20 %). Отметим, что разность между экспериментальным и расчетным (где использовались параметры из HITRAN) спектром (см. рис. 3.24) уменьшалась при увеличении интенсивности линий примерно на 2 %.

Таблица 3.6. Частоты и интенсивности линий первого вращательно-го триплета O<sub>2</sub> в чистом кислороде и воздухе.

Частота, МГц	$N', J' \leftarrow N, J$	Кислород	Воздух	HITRAN
		$10^{-25}$ см/мол		
368498,248(10)	3, 2 $\leftarrow$ 1, 1	0,226(12)	–	0,2224
424763,022(10)	3, 2 $\leftarrow$ 1, 2	2,500(11)	2,437(10)	2,425
487249,275(10)	3, 3 $\leftarrow$ 1, 2	1,08(11)	1,00(10)	1,036

Таблица 3.7. Результаты всех известных измерений коэффициентов столкновительного уширения линий первого вращательного триплета кислорода давлением кислорода, азота и воздуха.

Линия	Газ	Источник информации					
		Pickett, 1981*	Krupnov, 2002-2	Golubiatnikov, 2003-1	Drouin, 2007**	Tretyakov, 2013-1	HITRAN***
368 ГГц	O <sub>2</sub>			2,26(3)		2,25(16)	2,25
	N <sub>2</sub>						
	Air						2,20
425 ГГц	O <sub>2</sub>	1,71(22)	2,19(1)		2,03(2+6)	2,18(14)	2,21
	N <sub>2</sub>	2,58(28)	2,22(2)		2,18(2+6)		
	Air					2,14(7)	2,21
487 ГГц	O <sub>2</sub>			2,11(3)		2,14(3)	2,09
	N <sub>2</sub>			2,18(10)			
	Air					1,93(30)	2,15

\* Приведены средневзвешенные значения измерений при 270 и 295 К.

\*\* В скобках первое слагаемое соответствует статистической, а второе — систематической погрешности измерений.

\*\*\* Неопределенность значений оценивается как 2—5 %.

В табл. 3.6 кроме измеренных интенсивностей и их статистических погрешностей измерений ( $1\sigma$ ) приведены частоты линий триплета, соответствующие расчету по константам из работы [Drouin, 2010].

Сравнить между собой все известные к настоящему времени результаты измерений параметров уширения линий триплета можно по табл. 3.7. Данные в таблице пересчитаны к 296 К. К ним в полной мере относится обсуждение аналогичных результатов для 183-ГГц линии водяного пара (см. разд. 3.1.1).

### 3.2. Атмосферный континуум

Для более глубокого понимания приведенного в этом разделе материала кратко напомним смысл основных терминов, относящихся к рассматриваемой здесь части атмосферного поглощения.

*Общее поглощение* является экспериментально измеряемой величиной для данного газа в данных условиях. Можно выделить, как минимум, две существующие и используемые тут классификации составляющих общего поглощения излучения газом.

**Первая классификация** исходит из того, сколько молекул-мономеров газа участвует в поглощении кванта излучения.

*Мономолекулярное поглощение* относится к спектру поглощения атмосферных молекул-мономеров. Оно понимается в классическом смысле как спектр мощности цугов колебаний молекул-осцилляторов (усредненных по всевозможным сценариям обрыва), продолжающихся от одного соударения до другого. Этот интервал времени называют *время свободного пробега*. На протяжении всего этого времени дипольный момент молекулы взаимодействует с полем. Неопределенность в терминологии и, как следствие, в интерпретации механизма поглощения возникает из-за того, что соударение происходит не мгновенно. Традиционно (см., например, [Vigasin, 2003]), говоря о резонансном спектре мономеров, подразумевают присутствие в газе «изолированных мономеров», т. е. молекул, не чувствующих окружающие их молекулы. Это означает, что из реального цуга колебаний молекулы-осциллятора «вырезается» только его невозмущенная центральная часть. Цуг обрывается мгновенно (ударное приближение) Такое искусственное искажение цуга колебаний мономера приводит к существенному искажению формы дальних крыльев линии (раздел 1.2.6). Соответствующее поглощение оказывается отнесенным к другому типу, несмотря на то что оно является результатом продолжающегося взаимодействия поля с диполем той же самой (но уже не изолированной, а находящейся в поле зарядов партнера по соударению) молекулы, и следовательно имеет мономолекулярную природу. Взаим-

модействие с партнером по соударению изменяет свойства молекул-осцилляторов. При этом в полном соответствии с классической теорией колебаний цуги осцилляций, происходивших за время свободного пробега плавно (не мгновенно и не монотонно), затухают и (тоже плавно) возникают цуги колебаний системы двух молекул, что и составляет основу поглощения, соответствующего молекулярным парам. При таком подходе условное разделение (очевидно, что строгое разделение невозможно) поглощения на составляющие не вызывает затруднений. К мономолекулярному поглощению естественно отнести спектр мощности полных (насколько это возможно) цугов осцилляций мономеров, что и сделано в этой работе. Как и при традиционном подходе, в окрестности центра резонансной линии мономолекулярное поглощение с точностью до небольших отклонений при атмосферных давлениях соответствует спектру идеализированного случая мгновенных столкновений. При больших отстройках от центра в области дальних крыльев мономолекулярное поглощение может сначала несколько превышать квадратично спадающее поглощение, соответствующее ударному приближению, а затем резко, по-видимому экспоненциально, стремиться к нулю. Определяемое таким образом мономолекулярное поглощение оказывается «привязанным» к свойствам молекул, окружающих молекулу-поглотитель, и будет разным в разных газовых смесях. Отметим, что аналогичная зависимость от состава смеси есть и в случае мгновенных соударений невзаимодействующих мономеров. Она возникает в основном из-за различия в эффективном сечении столкновения, которое определяет уширение и сдвиг линий мономера.

*Бимолекулярное поглощение* является спектром мощности цугов осцилляций, производимых двумя молекулами одновременно. При этом взаимодействие с полем определяется общим дипольным моментом молекулярной пары. Отметим, что стабильные димеры, образующиеся в результате столкновений мономеров в газе, с точки зрения спектроскопии и поглощаемого ими излучения ничем не отличаются от обычных молекул. Они точно так же взаимодействуют с полем от одного соударения до другого, и это соответствует поглощению излучения в резонансных линиях двойной молекулы. Тем не менее по отношению к атмосферным молекулам-мономерам, находящимся в равновесных термодинамических условиях, это поглощение является бимолекулярным, и следовательно дополнительным к мономолекулярному. Из-за большой нежесткости и большого числа внутренних степеней свободы двойные молекулы имеют огромное количество линий, сливающихся в атмосферных условиях в гладкий, слабо меняющийся с частотой непрерывный спектр. В этих условиях спектр димера мало отличается от спектров других составляющих бимолекулярного поглощения, плавная зависимость от частоты которых обусловлена коротким временем взаимодействия пары молекул с полем.

*Мультимолекулярное поглощение* является более общим случаем, чем бимолекулярное поглощение, и возникает из-за того, что две молекулы и более в результате столкновения начи-

нают производить цуги осцилляций. Эта классификация непосредственно связана с неидеальностью газа. Давление реального газа может быть представлено в виде разложения по степеням его концентрации с соответствующими вириальными коэффициентами:

$$p = An + Bn^2 + Cn^3 + \dots$$

Аналогичным образом спектр газа или общее поглощение излучения газом можно разложить на составляющие:

$$\alpha_{total}(\nu) = \alpha_1(\nu)n + \alpha_2(\nu)n^2 + \alpha_3(\nu)n^3 + \dots, \quad (3.13)$$

где  $\alpha_1(\nu)$ ,  $\alpha_2(\nu)$ ,  $\alpha_3(\nu)$  являются нормированными на число частиц спектрами моно-, би- и три-молекулярных состояний мономеров соответственно. Вириальные коэффициенты входят в соответствующие спектры как амплитудные множители. Отметим, что спектры  $\alpha_i(n)$  могут включать в себя зависимость от концентрации, например через зависимость столкновительно-уширенных резонансных линий от давления.

**Вторая классификация** общего поглощения опирается на внешний вид спектра газа, который, как правило, представляет собой относительно узкие спектральные линии на фоне медленно меняющегося с частотой поглощения.

*Резонансное поглощение* — это поглощение в окрестности центральной частоты спектральных линий молекул, составляющих газовую смесь.

*Нерезонансное поглощение* объединяет в себя все остальные механизмы поглощения, кроме резонансного, и может иметь составляющие, как моно-, так и мультимолекулярного поглощения.

Отдельно следует сказать еще об одном типе поглощения.

*Дебаевское поглощение* имеет место в молекулах-мономеров, которые могут поглощать кванты излучения в пределах неопределенности энергии одного уровня, что приводит к возникновению «резонансной» столкновительно-уширенной линии (на самом деле это суперпозиция линий, соответствующих всем заселенным уровням молекулы) на нулевой частоте, крыло которой быстро вырождается в не зависящее от частоты поглощение. Поглощаемая энергия расходуется на восстановление ориентации оси вращения молекулы, которая отклонилась в результате столкновения. Это поглощение по своей природе является мономолекулярным, а по внешнему виду — нерезонансным.

*Континуумом* будем традиционно называть поглощение, которое эмпирически определяется как разность между общим поглощением и расчетной суммой линий молекул-мономеров. В континууме из-за неточности его определения могут частично или полностью присутствовать все упоминавшиеся выше составляющие общего поглощения по обеим классификациям, а также дебаевское поглощение.

### 3.2.1. Количественные характеристики континуума

С учетом доминирующей роли молекул водяного пара при формировании атмосферного континуума общее выражение, которое обычно используется для количественного описания атмосферного континуума, можно получить из выражения (1.55), характеризующего бимолекулярное поглощение. Оно состоит из трех слагаемых, соответствующих взаимодействиям молекул воды между собой (квадратичный по влажности член), молекул воды с молекулами воздуха (линейный по влажности член) и молекул сухого воздуха между собой (сухой континуум):

$$\alpha_{cont}(v, T) = C_w(v, T) p_w^2 + C_{air}(v, T) p_{air} p_w + C_{dry}(v, T) p_{air}^2, \quad (3.14)$$

где  $p_w$  и  $p_{air}$  — это парциальные давления водяного пара и сухого воздуха соответственно.

Экспериментально было установлено [Liebe, 1984-1; Rosenkranz, 1998; Kuhn, 2002; Koshelev, 2011], что в мм диапазоне длин волн континуальное поглощение квадратично зависит от частоты, а его температурная зависимость удовлетворительно описывается простейшей степенной функцией, что позволяет представить выражение (3.14) в виде

$$\alpha_{cont}(v, T) = \left( C_w^0 \left( \frac{T_0}{T} \right)^{x_w} p_w^2 + C_{air}^0 \left( \frac{T_0}{T} \right)^{x_{air}} p_{air} p_w + C_{dry}^0 \left( \frac{T_0}{T} \right)^{x_{dry}} p_{air}^2 \right) \cdot v^2, \quad (3.15)$$

где  $C_w^0$ ,  $C_{air}^0$ ,  $C_{dry}^0$ ,  $x_{air}$ ,  $x_w$  и  $x_{dry}$  являются численными коэффициентами. В некоторых работах (например, [Rosenkranz, 1998]) при параметризации континуума явным образом выделяется множитель  $(T_0/T)^3$ , соответствующий температурной зависимости вынужденного поглощения излучения молекулами, что приводит к соответствующему уменьшению показателей степеней температурных зависимостей всех составляющих континуума. Выражение (3.15), полученное из (1.55) в предположении бимолекулярной природы континуума, полностью совпадает с выражением (1.47), которое получается из гипотезы о том, что определяющим механизмом являются дальние крылья резонансных линий мономеров (преимущественно  $H_2O$ ). Это счастливое совпадение существенно облегчает ситуацию, поскольку оно позволяет экспериментально определять количественные характеристики континуума, не вникая в его природу.

#### *Континуум, связанный с влажностью*

Исследование континуума является гораздо более сложной и трудоемкой задачей, чем исследование резонансных линий. Проблема складывается из многих факторов, многократно усиливающих сложность измерений из-за того, что все они действуют одновременно. Наиболее существенными являются: а) малая величина континуального поглощения, б) слабая частотная и сильная температурная зависимость, в) необходимость точного вычитания вклада резонансного поглощения из общего наблюдаемого поглощения. При измерениях на открытом воздухе к этому добавляется сложнейшая проблема учета ослабления излучения, связанного с рассеянием

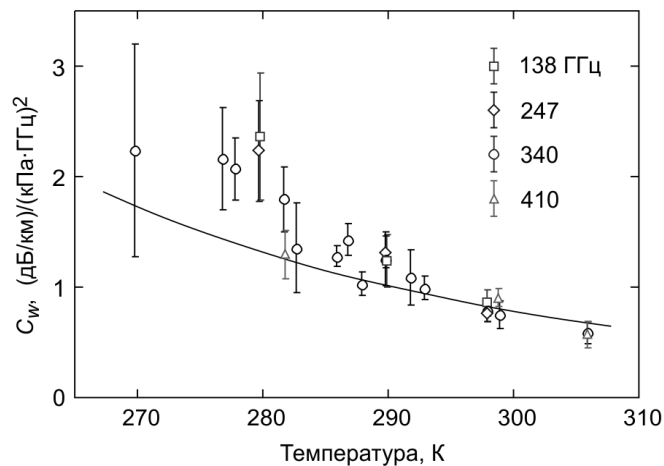
и поглощением атмосферными аэрозолями. Поэтому к настоящему времени систематические лабораторные исследования связанного с влажностью атмосферного континуума в мм-субмм диапазоне длин волн предпринимались лишь несколькими группами исследователей: в Институте телекоммуникаций (США), в университетах г. Лилль (Франция) и г. Огайо (США), в Научно-исследовательском радиофизическом институте (НИРФИ) и Институте прикладной физики РАН (ИПФ РАН) в Нижнем Новгороде. В большинстве случаев для измерений использовались резонаторные спектрометры, которые являются наиболее приспособленными для таких работ в мм и длинноволновой части субмм диапазона длин волн. И лишь группа из НИРФИ, проводившая исследования в наиболее высокочастотной области этого диапазона, где континуальное поглощение становится достаточно интенсивным, применяла многоходовые ячейки. Значительный вклад в уточнение параметров континуума внесли натурные исследования, проведенные на длинных приземных трассах [Катков, 1995; Manabe, 1989], а также с помощью радиометров наземного базирования [Westwater, 1990; Turner, 2009; Payne, 2011].

Первым, и пожалуй наиболее тщательно проведенным из всех, был цикл исследований континуума, выполненный в Институте телекоммуникаций Гансом Либе в 1970—1990 гг., основной целью которого была разработка модели распространения мм волн в атмосфере для практических приложений. Описание резонаторного спектрометра, применявшегося для выполнения измерений, можно найти в разд. 2.4.3. Измерения проводились в окне прозрачности атмосферы вблизи частоты 138 ГГц. Результаты измерений представлены в работах [Liebe, 1984-1; Liebe, 1987]. Наибольшее число измерений поглощения (около 2500) сделано в чистом водяном паре и его смеси с атмосферным воздухом при шести температурах в диапазоне 282—316 К, давлениях до 1,5 атм. и относительной влажности газов от 0 до 95 %. Кроме того, при температуре 303 К проведены дополнительные измерения поглощения в смесях водяного пара с кислородом (при давлениях до 2,4 атм., что позволило также определить значения параметров сухого континуума), азотом и аргоном. После вычитания вклада резонансных линий проведенные измерения позволили определить все численные параметры выражения (3.15).

Следующий обширный цикл исследований континуума с целью выяснения его физической природы был организован в университете г. Лилль (Франция) в 1985—2002 гг. [Bauer, 1986, 1991, 1993, 1995, 1996, 1998, 2001; Godon, 1992, 2000; Kuhn, 2002]. Измерения проводились при атмосферном давлении в отдельных точках по частоте в диапазоне 157—350 ГГц при температурах 296—360 К. В большинстве экспериментов измерялось поглощение в смеси водяного пара с азотом при различных влажностях. Лишь на частоте 239 ГГц были выполнены дополнительные измерения в смесях водяного пара с углекислым газом ( $\text{CO}_2$ ) [Bauer, 1996], аргоном (Ar) [Bauer, 1998], метаном ( $\text{CH}_4$ ) [Godon, 2000], этиленом ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) и этаном ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) [Bauer, 2001]. Обобщение и попытка физической интерпретации (которая впоследствии критиковалась

в работе [Vigasin, 2014]) наблюдаемого континуума приведены в работе [Bauer, 2001]. Обобщение результатов измерений поглощения в смеси водяного пара с азотом, имеющих отношение к атмосферному континууму, сделано в работе [Kuhn, 2002]. Предполагая, что квадратичная зависимость континуального поглощения от частоты сохраняется во всем диапазоне их измерений, авторы учли вклад резонансных линий и определили коэффициенты континуума  $C_w$ ,  $x_w$ ,  $C_{N_2}$  и  $x_{N_2}$ .

С начала 70-х до конца 90-х годов исследованием особенностей поглощения мм-субмм излучения воздухом в окнах прозрачности атмосферы занималась группа ученых НИРФИ. Результаты их полевых и лабораторных исследований отражены в работах [Furashov, 1984; 1985]. Во всех случаях измерения делались по схеме классического видеоспектрометра. В качестве источника излучения использовалась ЛОВ, а приемника — оптико-акустический приемник. Обобщение результатов многолетнего цикла полевых исследований, выполненных этой группой с целью исследования квадратичной по влажности части континуума, можно найти в работе [Катков, 1995], где приводятся результаты измерений поглощения в окнах прозрачности атмосферы на частотах 138, 247, 260, 340 и 410 ГГц в интервале температур 270—310 К. Анализ полученных данных позволяет авторам утверждать, что в условиях исследования степень температурной зависимости квадратичной по влажности части  $x_w$  не выходит за границы интервала 10—15. Авторы отмечают, что  $x_w$  уменьшается с ростом частоты. Однако нормировка полученного ими поглощения на квадрат частоты излучения позволяет сделать вывод, что все эти данные хорошо согласуются друг с другом в пределах указанных погрешностей измерений (рис. 3.25).



**Рис. 3.25.** Температурная зависимость квадратичной по влажности составляющей континуума  $C_w$  по данным рис. 1—3 работы [Катков, 1995]. Сплошная линия — расчет по МРМ.

Результаты цикла полевых исследований атмосферного поглощения на приземной трассе протяженностью 21,4 км в горной части Аляски в диапазоне температур 4—32 °С и влажности 3—21 г/м<sup>3</sup> представлены в работе [Manabe, 1989]. Измерения проводились на частоте 96,1 ГГц по схеме классического спектрометра со стабилизированным источником излучения и супергетеродинным приемником. Периодические калибровки измерительного оборудования и активная термостабилизация передающей и принимающей электроники обеспечивали стабильность базовой линии на уровне менее 0,05 дБ/км. Авторы не определяют коэффициенты континуума по своим данным, но демонстрируют хорошее согласие результатов измерений и расчетов по МРМ-87 [Liebe, 1987].

Следует отдельно упомянуть об исследованиях атмосферного континуума с применением наземных радиометров в зенит, принимающих тепловое излучение, с одновременным измерением метеопараметров с помощью радиозондов, располагающихся на воздушных шарах. Особенностью этих измерений является многократно более сильная зависимость результата измерений от модели поглощения, чем при радиометрических измерениях параметров резонансных линий. Результаты наиболее известных измерений яркостной температуры толщи атмосферы, полученные с помощью наземных станций в конце прошлого века, можно найти в работе [Westwater, 1990]. Измерения проводились на частотах 20,6, 31,65 и 90,0 ГГц в различных климатических зонах, что обеспечило широкий интервал атмосферных температур и влажностей. Анализ данных позволил авторам судить о преимуществах той или иной модели, использовавшейся для моделирования теплового излучения атмосферы в условиях наблюдения. Эти данные использовались для уточнения коэффициентов континуума в МРМ [Rosenkranz, 1998]. Полученные значения коэффициентов используются в этой модели вплоть до настоящего времени. Примеры более поздних аналогичных исследований континуума можно найти в работах [Turner, 2009; Payne, 2011] и в приведенных там ссылках. Более широкие возможности современных радиометрических измерений позволяют авторам улучшать согласие получаемых данных с предсказанием по той или иной модели, эмпирически вводя множители в коэффициенты континуума. Отметим, что расхождения могут быть вызваны не погрешностью коэффициентов модели, а какими-либо неучтенными в модели, но влияющими на результаты измерений факторами. Тем не менее косвенным подтверждением объективности получаемых данных представляется то, что введение коэффициентов для получения согласия между экспериментом и расчетом в одном окне прозрачности приводит также к улучшению согласия в другом.

Наиболее поздним лабораторным исследованием, имеющим прямое отношение к параметрам атмосферного континуума в мм диапазоне длин волн, является цикл измерений, выполненных с помощью нижегородского резонаторного спектрометра (см. разд. 2.4) во влажном азоте. В первых работах этого цикла использовался только один измерительный резонатор с



фиксированной длиной [Третьяков, 2007]. Эти работы показали, что результаты измерения влажного континуума, особенно при низких температурах, могут содержать систематическую ошибку, связанную с адсорбцией влаги элементами резонатора. Это стимулировало развитие не применявшейся ранее дифференциальной методики измерений. Ее основной отличительной особенностью является одновременное применение двух резонаторов, имеющих одинаковое распределение поля, но отличающихся по длине в два раза. По принципу измерений этот метод эквивалентен известному в радиометрии методу вариации дальности трассы, исключающему влияние многих систематических ошибок. Применение двух резонаторов позволило исключить систематическую ошибку (возможность присутствия которой отмечалась авторами всех предшествующих лабораторных измерений), связанную с адсорбцией молекул воды на зеркалах и элементах связи резонаторных спектрометров (разд. 2.3).

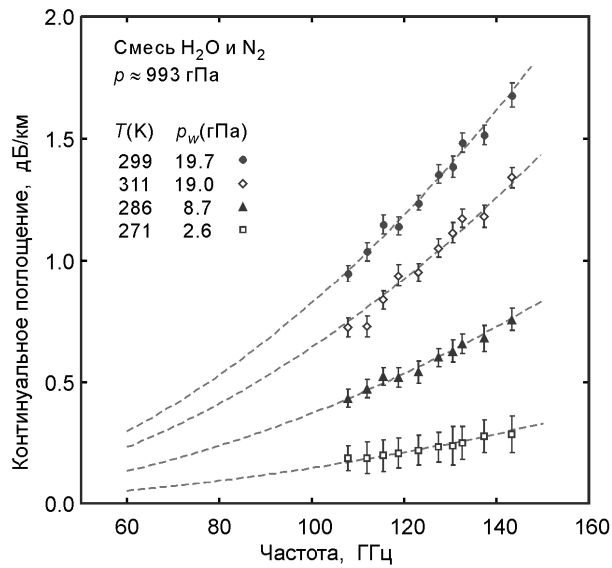
Результаты продолжительных систематических исследований континуального поглощения излучения диапазона 107—143 ГГц во влажном азоте при атмосферном давлении температур от 261 до 328 К (около миллиона единичных измерений поглощения), выполненных по этой методике, приведены в работе [Koshelev, 2011]. Относительная влажность исследуемой смеси при измерениях не превышала 60 %. Это делалось, чтобы избежать перехода эффекта адсорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}$  поверхностями элементов измерительного резонатора в фазу конденсации влаги. В экспериментальных данных это проявляется как быстро и нелинейно нарастающая зависимость собственных потерь резонатора от влажности газа. Для экспериментального определения базовой линии спектрометра использовался чистый азот. Это означает, что при определении общего поглощения вклад сухого континуума вычитался одновременно с вычитанием базовой линии, что упрощало интерпретацию получаемых данных.

Для удобства сравнения результатов при расчете резонансного поглощения использовался такой же список линий и форма профиля (1.45), как в работе [Liebe, 1987]. Было продемонстрировано, что после вычитания вклада резонансных линий  $\text{H}_2\text{O}$  из наблюдаемого общего поглощения оставшийся континуум квадратично зависит от частоты (рис. 3.26).

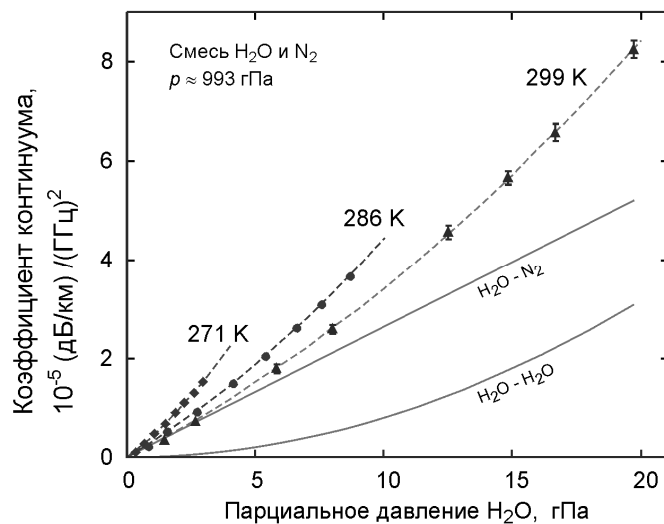
Каждая серия измерений, аналогичная показанной на рис. 3.26, позволяет получить коэффициент, характеризующий континуальное поглощение в исследуемом диапазоне частот при данной температуре и влажности. Примеры зависимости этих коэффициентов от парциального давления водяного пара при постоянной температуре показаны на рис. 3.27.

В соответствии с выражением (3.15) эти зависимости должны иметь линейную и квадратичную от влажности составляющие, которые определяются в результате процедуры оптимизации и соответствуют нормированным на квадрат частоты коэффициентам  $C_w(T)$  и  $C_{\text{N}_2}(T)$  выражения (3.14) при заданной температуре. Эти коэффициенты, измеренные при различных температурах (рис. 3.28), позволяют найти значения  $C_w$ ,  $C_{\text{N}_2}$ ,  $x_{\text{N}_2}$  и  $x_w$  из выражения (3.15), необходи-

мые для эмпирического моделирования континуума. Отметим, что в работе [Koshelev, 2011] приведены результаты измерений общего поглощения, что позволяет уточнять коэффициенты континуума по мере уточнения параметров резонансного поглощения.

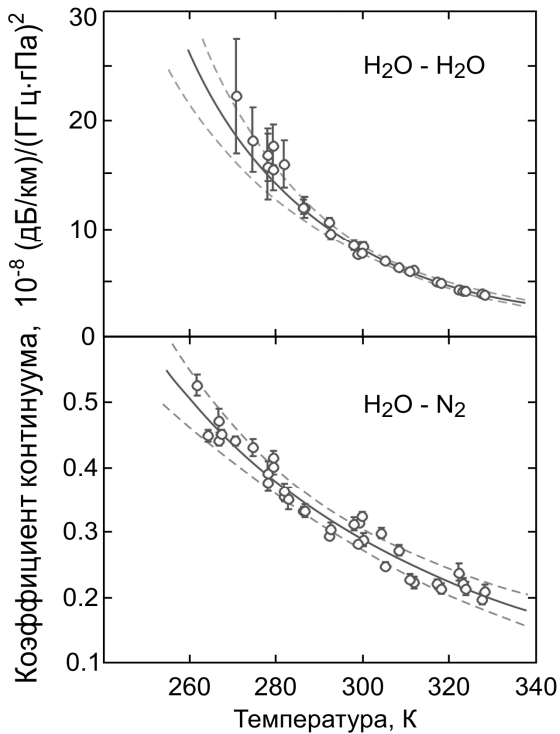


**Рис. 3.26.** Характерные результаты измерения континуума в смеси водяного пара с азотом при различных комбинациях температуры и влажности смеси [Koshelev, 2011]. Пунктирные линии — функция  $y = ax^2$ , оптимизированная к экспериментальным данным (точки). Каждая точка — результат усреднения 256 единичных измерений. Приведенная погрешность соответствует среднеквадратичному отклонению единичных измерений ( $1\sigma$ ).



**Рис. 3.27.** Зависимости коэффициентов континуума во влажном азоте от парциального давления водяного пара [Koshelev, 2011] при трех различных температурах. Погрешности показывают среднеквадратичное отклонение точек от функций  $y = ax^2$  в соответствующих сериях измерений (см. рис. 3.26). Сплошные линии — разложение 299-К зависимости на линейную и квадратичную составляющие.

Результат анализа серий лабораторных данных [Liebe, 1984-1, 1987; Bauer, 1993, 1995; Godon, 1992] о континуальном поглощении излучения см и мм волн атмосферой можно найти в работах [Rosenkranz, 1998, 1999]. Анализ был выполнен с целью выбора таких коэффициентов эмпирической модели атмосферного континуума (3.15), которые согласуются с лабораторными измерениями и обеспечивают наилучшее согласие расчетного поглощения с результатами радиометрических измерений. Коэффициенты, найденные в ходе этого анализа, используются в МРМ до настоящего времени.



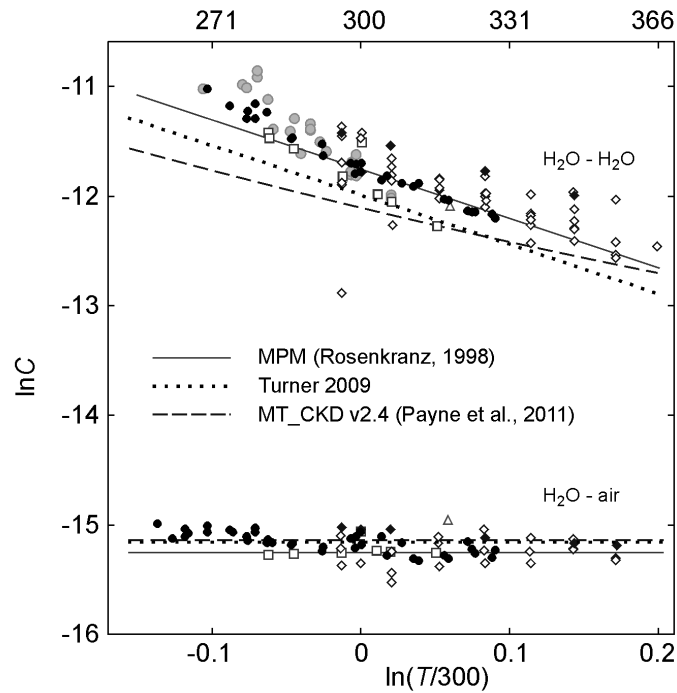
**Рис. 3.28.** Температурные зависимости коэффициентов континуума во влажном азоте [Koshelev, 2011]. Каждая точка является коэффициентом при квадратичном (вверху) и линейном по влажности (внизу) члене функции, проходящей через соответствующую серию данных (см. рис. 3.27). Сплошные линии - аппроксимации точек функцией (3.15), пунктирные - оценка погрешности измерений.

Ниже приведен аналогичный анализ этих же данных совместно с результатами более поздних лабораторных исследований [Kuhn, 2003; Koshelev, 2011], с данными полевых измерений на приземной трассе [Катков, 1995] и с радиометрическими данными [Turner, 2009; Payne, 2011]. Все наиболее известные к настоящему времени результаты измерений коэффициентов континуума  $C_w$  и  $C_{air}$  при различных температурах, включая измерения, упоминавшиеся в этом разделе, представлены на рис. 3.29, который является аналогом рис. 2 и 5 из работ [Rosenkranz, 1998, 1999] соответственно, с учетом упоминавшегося выше общего для всех трех составляющих континуума множителя  $(T_0/T)^3$ .

Логарифмический масштаб шкал на рис. 3.29 позволяет судить о правомерности применения простейшей степенной аппроксимации  $(T_0/T)^x$  для описания температурной зависимости спектра континуума. Для корректного сопоставления результатов измерения континуума в воздухе с измерениями во влажном азоте использовались данные работы [Liebe, 1987], согласно

которым в одинаковых условиях линейная по влажности составляющая континуума в азоте на 12 % больше, чем в воздухе в широком интервале температур и влажностей.

Несмотря на значительный разброс экспериментальных точек от среднего поглощения при заданной температуре — 30—50 % для квадратичной части и 20—30 % для линейной, видно, что в среднем разные серии измерений хорошо согласуются друг с другом.



**Рис. 3.29.** Все известные данные о температурных зависимостях коэффициентов модели континуума (3.15): незакрашенные ромбы - [Bauer, 1993, 1995; Godon, 1992]; квадраты - [Liebe, 1984-1, 1987]; треугольник - [Becker, 1946]; закрашенные ромбы - [Kuhn, 2003]; кружки - [Катков, 1995]; точки - [Koshelev, 2011]. Единицы:  $C$  - (дБ/км)/(ГГц·кПа)<sup>2</sup>.

Следует особо отметить хорошее согласие лабораторных данных о квадратичной части континуума [Koshelev, 2011] с данными, полученными в полевых условиях на приземной трассе [Катков, 1995]. При комнатной температуре все измерения дают практически одинаковую величину поглощения. Сплошные линии соответствуют современной версии MPM [Rosenkranz, 1998]. Функции MPM не выглядят чужеродными на рис. 3.29 даже с учетом новых экспериментальных данных [Катков, 1995; Kuhn, 2003; Koshelev, 2011]. Напротив, при температурах выше комнатной можно говорить о хорошем согласии. При температурах ниже комнатной результаты всех измерений оказываются выше модели. Более того, наиболее точные лабораторные данные [Koshelev, 2011], поддерживаемые полевыми измерениями [Катков, 1995], свидетельствуют о невозможности описания квадратичной части атмосферного континуума степенной функцией

$(T_0/T)^x$ , которая в логарифмическом масштабе должна выглядеть как прямая линия. Степень температурной зависимости  $x_w$  по этим данным составляет 8,1(3) в интервале температур 300—330 К, что весьма близко к значению 7,5 из МРМ, а в интервале 270—300 К она оказывается равной 10,6(6), что в пределах погрешности совпадает со значением 10,67, которое соответствует температурной зависимости поглощения мм волн стабильными димерами атмосферного водяного пара по данным наиболее точных на сегодня квантово-химических расчетов [Scribano, 2007]. Такое изменение степени температурной зависимости континуума обусловлено тем, что поглощение стабильными димерами доминирует по сравнению с другими видами бимолекулярного поглощения при низких температурах, но становится малым при высоких. Лабораторные данные [Kuhn, 2003; Koshelev, 2011] также указывают на более сильный, чем в МРМ, рост линейной по влажности части континуума с понижением температуры.

Чтобы понять, приведет ли применение в МРМ уточненных в результате новых лабораторных и полевых экспериментов коэффициентов континуума к более точному описанию радиометрических данных, обратимся, например, к работе [Turner, 2009]. В ней показано, что введение множителей 0,79(18) и 1,11(10) соответственно в квадратичную и линейную части континуума МРМ (точечные линии на рис. 3.29) заметно улучшает согласие расчетов яркостной температуры атмосферной толщи с результатами радиометрии в зенит. Напомним, что коэффициенты континуума антикоррелированы. Уменьшение или увеличение в модели поглощения одной составляющей континуума компенсируется соответствующим увеличением или уменьшением другой. При этом расчетная яркостная температура атмосферы остается примерно постоянной в широком диапазоне влажности. Коррекция МРМ на основе измерений [Koshelev, 2011] требует одновременного увеличения и линейной, и квадратичной частей континуума, что на основании вышесказанного приведет к увеличению суммарного поглощения и систематическому расхождению расчетной и измеренной яркостной температуры. Справедливо и обратное утверждение: сравнение результата коррекции МРМ на основе радиометрических данных в зенит с лабораторными и полевыми измерениями на приземных трассах выявляет ухудшение согласия с моделью, что особенно заметно по квадратичной части, где расхождение выходит за рамки допустимых ошибок и становится неприемлемым. Аналогичные результаты, полученные при более поздних и более точных радиометрических исследованиях [Paune, 2011], показаны на рис. 3.29 пунктиром.

Радиометрические измерения в зенит, выполненные разными исследователями в разных местах на различной аппаратуре в сильно отличающихся атмосферных условиях, согласуются друг с другом. Общее согласие между собой различных лабораторных и полевых измерений видно на рис. 3.29. Согласовать между собой результаты этих двух различных методов исследования атмосферного поглощения с помощью общей модели поглощения в настоящее время

не удается. Это обсуждалось в 2015 году на международной конференции, посвященной проблемам микроволновой радиометрии атмосферной влажности, и зафиксировано в работах [Brogniez, 2016; Tret'yakov, 2016]. Источник проблемы состоит, по-видимому, не в возможных систематических ошибках тех или других экспериментов, а в неопределенности модели атмосферного воздуха, включая недостаточную точность описания распределения термодинамических параметров и концентрации поглощающих молекул с высотой. Таким образом, отсутствие адекватной модели атмосферы является в настоящее время одним из факторов, сдерживающих процесс повышения точности восстановления ее параметров по данным радиометрии.

Подводя итог анализа, можно сказать, что в рамках существующей модели атмосферы параметры связанного с влажностью континуума из современной версии МРМ [Rosenkranz, 1998] представляются наиболее адекватным компромиссом между имеющимися в настоящее время лабораторными, полевыми и радиометрическими данными. Напомним, что значения коэффициентов соответствуют расчету вклада резонансных линий по модели МРМ-98. Уточнение параметров резонансных линий требует подстройки коэффициентов континуума в соответствии с определением континуума (1.46). О пределах точности описания радиометрических данных при таком наборе параметров можно судить по рис. 6 работы [Rosenkranz, 1998]. Там показана разность измеренной и расчетной яркостной температуры атмосферы при наблюдении в зенит в широком диапазоне влажности. Разброс «облака» экспериментальных точек во всем диапазоне составляет около  $6^\circ$ . На этом фоне видно, что при низких и высоких влажностях расчет в среднем хорошо соответствует эксперименту. При средних влажностях заметно систематическое, примерно на  $2^\circ$ , превышение экспериментальной температуры по сравнению с расчетной. Это значение соответствует неопределенности, с которой в настоящее время происходит моделирование поглощения излучения атмосферой.

#### *«Сухой» континуум*

Исследования «сухой» части атмосферного континуума еще более сложны и трудоемки из-за его малости даже по сравнению с «влажной» частью. Примечательным является факт, что, несмотря на важность сухого континуума для моделей распространения излучения, его непосредственные исследования в миллиметровом диапазоне длин волн в условиях близких к атмосферным не проводились вплоть до 2007 года [Meshkov, 2007], и эта обстоятельная работа, выполненная с помощью резонаторного спектрометра (см. разд. 2.4.3) в университете Огайо (США), вплоть до настоящего времени остается единственной, дающей исчерпывающую информацию для моделирования сухого континуума.

Во всех предшествующих исследованиях, начавшихся с работ Бирнбаума (G. Birnbaum, Национальное бюро стандартов, США), поглощение измерялось лишь в чистых газах. Для того

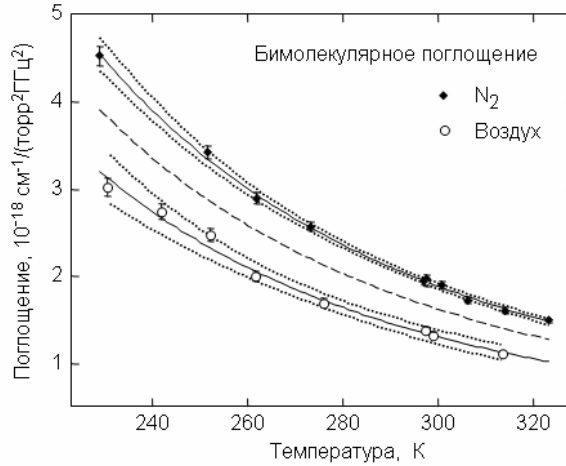
чтобы очень слабый сигнал поглощения стал заметным, измерения приходилось делать при повышенных давлениях. Это требовало разработки специализированных закрытых резонаторов небольших (сантиметровых) размеров, позволяющих проводить измерения при давлениях вплоть до 300 атм [Bussey, 1959; Dagg, 1978]. Первые измерения поглощения в чистом азоте были сделаны на частоте 24,35 ГГц при комнатной температуре и давлениях до 103 атм. [Birnbau, 1962]. В последующей работе [Но, 1968] при измерениях вблизи 9,26 ГГц в диапазоне температур 238—495 К и при давлениях до 135 атм. была определена температурная зависимость азотного поглощения. Аналогичный набор данных был получен в работе [Dagg, 1975], где измерения делались вблизи 70 ГГц при температурах 208—333 К и давлениях до 300 атм. Для проверки квадратичности зависимости поглощения от частоты эти же авторы несколько позднее провели аналогичные измерения на частоте 140 ГГц при комнатной температуре [Dagg, 1978]. Более широкодиапазонные измерения при комнатной температуре, выполненные по схеме видеоспектрометра на ряде частот в интервале 152—1200 ГГц с помощью 3-метровой газовой ячейки [Ocelli, 1991], оказались менее чувствительными, но подтвердили квадратичный рост поглощения с частотой.

Результаты первых измерений в чистом кислороде при 25 °С и давлениях до 8 атм. на частоте 2,3 ГГц и до 40 атм. на частотах 9,05 и 23,2 ГГц можно найти в работе [Maryott, 1955]. Более тщательное продолжение этих исследований, выполненное также при комнатной температуре и включающее измерения на частотах вблизи 2, 3, 9 и 23 ГГц при давлениях до 70 атм. представлены в [Maryott, 1960]. Однако физическая интерпретация этих данных затруднена даже в настоящее время из-за значительного вклада резонансного поглощения в крыле 60-ГГц полосы кислорода, которое при таких давлениях очень сильно подвержено влиянию эффекта столкновительной связи линий (см. разд. 3.1.2).

Анализируя результаты этих измерений, можно сделать вывод о их хорошем согласии друг с другом. Особенно хорошо согласуются данные, относящиеся к мм-субмм диапазону. Однако погрешность измерений, достигнутая в исследовании [Meshkov, 2007], выполненном с помощью резонаторного спектрометра, в несколько раз меньше, поэтому ниже будут кратко рассмотрены результаты только этого исследования.

Коэффициенты континуума в чистом азоте, кислороде и их смеси были измерены в диапазоне 170—240 ГГц в интервале температур 230—315 К и давлениях до 3 атм. В азоте при всех давлениях и температурах результаты измерений подтверждают квадратичность зависимости поглощения от частоты со статистической погрешностью менее 1 % и от давления с погрешностью менее 0,3 %. Это позволяет интерпретировать поглощение как бимолекулярное, учитывая отсутствие в азоте резонансных линий. Предполагается, что доминирующий вклад имеет столкновительно-индуцированная составляющая, т. е. кратковременная поляризация

молекул во время столкновений. Полученная зависимость коэффициента поглощения в азоте от температуры  $C_{N_2-N_2}(T)$  представлена на рис. 3.30 (верхняя кривая), она позволяет определить коэффициенты выражения (3.15) для азотного континуума  $C_{N_2}^0 = 1,877(13) \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-1}/(\text{торр}^2 \cdot \text{Гц}^2)$  при  $T_0 = 300 \text{ К}$  и  $x_{N_2} = 3,27(7)$ .



**Рис. 3.30.** Бимолекулярное поглощение в чистом азоте (верхняя кривая) и в сухом воздухе (нижняя), нормированное на квадрат частоты и давления в зависимости от температуры [Meshkov, 2007]. Точечные линии — интервалы погрешностей измерений, пунктирная — зависимость  $0,84 \cdot C_{N_2-N_2}$ , что по результатам расчетов [Voissoles, 2003] должно соответствовать 79/21 смеси  $N_2/O_2$ , являющейся аналогом сухого воздуха.

Анализ результатов измерений в чистом кислороде более сложен по нескольким причинам: 1) столкновительно-индуцированное поглощение в кислороде значительно слабее, чем в азоте из-за почти в 4 раза меньшего квадрупольного момента у молекулы  $O_2$ , чем у  $N_2$ ; 2) в условиях экспериментов заметен вклад крыльев разрешенных резонансных линий; 3) в частотный диапазон исследования попадает слабая линия  $^{16}O^{18}O$  около 233,95 ГГц; 4) в кислороде имеет место дебаевское поглощение, которое по предварительным оценкам должно было доминировать в условиях экспериментов. Авторы оптимизируют параметры модельной функции, учитывающей все эти составляющие поглощения при минимально возможном наборе параметров. При этом проявляется проблема однозначной интерпретации данных из-за сильной взаимной корреляции коэффициентов модели, возникающей в основном из-за невозможности точного учета вклада резонансного поглощения в линиях  $O_2$ . В связи с этим эти измерения считаются предварительными и отмечается необходимость продолжения исследований в более широком диапазоне частот и температур.

Наибольшую практическую ценность для атмосферных приложений представляют измерения поглощения в сухом воздухе. Анализ этих данных делался в два этапа. На первом этапе



из общего поглощения выделялась независимая от частоты составляющая, которая, по мнению авторов, должна соответствовать дебаевскому поглощению молекулами  $O_2$ . Несмотря на значительный разброс точек, связанный с корреляцией параметров модели, полученные данные хорошо соответствуют результату расчета дебаевского поглощения по МРМ. Для расчета этой составляющей в МРМ используется выражение

$$\alpha_D(\nu, p, T) = 2.552 \cdot 10^{-14} p^2 \left( \frac{300}{T} \right)^{2.8} \left( 1 + \left( \frac{\gamma_D p}{\nu} \right)^2 \right)^{-1}, \quad (3.16)$$

где частота  $\nu$  — в гигагерцах, температура  $T$  — в кельвинах, давление сухого воздуха  $p$  — в торрах,  $\gamma_D = 7,47$  МГц/торр, а поглощение получится в обратных сантиметрах. На частотах выше 10 ГГц с заведомо достаточной для современного моделирования атмосферного поглощения точностью последним частотно зависимым множителем можно пренебречь. Напомним, что дебаевское поглощение по принятой нами терминологии следует относить к мономолекулярному поглощению в соответствии с природой его возникновения, как результата взаимодействия отдельных молекул с полем. Квадратичность его зависимости от давления, так же как поглощение в крыльях резонансных линий в чистых газах, обусловлена линейными зависимостями от  $p$  интенсивности и столкновительной ширины линии. Опираясь на согласие измерений с расчетом, на следующем этапе обработки авторы [Meshkov, 2007] вычитают дебаевское поглощение, рассчитанное в соответствии с (3,16), из общего, а все, что остается, интерпретируют как квадратично зависящее от частоты и давления бимолекулярное поглощение. Его зависимость от температуры показана на рис. 3.30 (нижний график). Полученные из нее коэффициенты выражения (3.15) для континуального поглощения излучения в сухом воздухе составляют  $C_{dry}^0 = 1,30(4) \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-1}/(\text{торр}^2 \cdot \text{ГГц}^2)$  при  $T_0=300$  К и  $x_{dry}=3,35(11)$ .

Надежность полученных таким образом значений коэффициентов континуума в сухом воздухе можно оценить с двух сторон. Первая оценка основана на предположении, что наблюдаемый континуум полностью является результатом столкновительно-индуцированного поглощения. Это позволяет воспользоваться результатами работы [Boissoles, 2003], в которой такое поглощение рассчитывалось теоретически при всех возможных столкновительных комбинациях: азот с азотом, азот с кислородом и кислород с кислородом. В сухом воздухе, который с хорошей точностью может рассматриваться как 79/21-процентная смесь азота с кислородом, поглощение можно представить в виде

$$\begin{aligned} \alpha_{air} &= C_{N_2-N_2} p_{N_2}^2 + C_{N_2-O_2} p_{N_2} p_{O_2} + C_{O_2-N_2} p_{O_2} p_{N_2} + C_{O_2-O_2} p_{O_2}^2 = \\ &= C_{N_2-N_2} 0.79^2 p^2 \left( 1 + \frac{C_{N_2-O_2} + C_{O_2-N_2}}{C_{N_2-N_2}} \frac{0.21}{0.79} + \frac{C_{O_2-O_2}}{C_{N_2-N_2}} \frac{0.21^2}{0.79^2} \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

где множители  $C$  являются спектрами соответствующих составляющих поглощения. Расчет показывает, что отношение этих спектров до частот порядка несколько терагерц практически не зависит от частоты, что означает, что все компоненты имеют близкую к квадратичной частотную зависимость. Величина отношений может быть оценена как отношение интегральных интенсивностей спектров, что дает

$$C_{O_2-N_2}/C_{N_2-N_2} = 0,106;$$

$$C_{O_2-O_2}/C_{N_2-N_2} = 0,129;$$

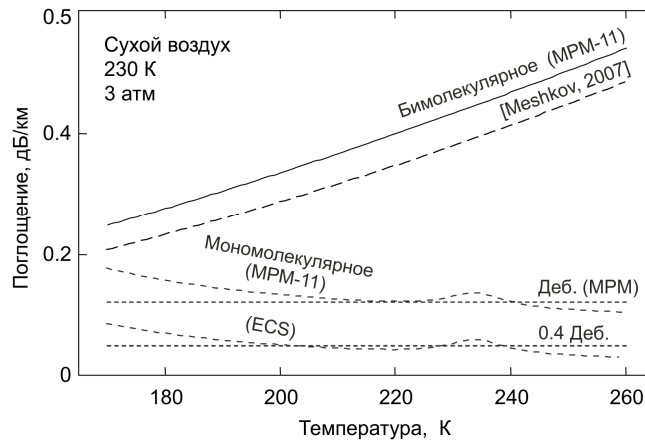
$$C_{N_2-O_2}/C_{N_2-N_2} = 1,143.$$

Подставляя найденные значения в (3,17) и полагая, что столкновительно-индуцированное поглощение в воздухе в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах можно также представить в виде квадратично растущей с давлением функции  $\alpha_{air} = C_{air} p^2$ , получим, что  $C_{air} = 0,84 C_{N_2-N_2}$ . Это позволяет построить спектр столкновительно-индуцированного поглощения в воздухе, считая, что такой спектр в чистом азоте  $C_{N_2-N_2}$  однозначно определяется в эксперименте. Найденный таким образом спектр  $C_{air}$  показан на рис. 3.30 пунктирной линией. Она несколько выходит за пределы допустимых погрешностей эксперимента. Тем не менее согласие можно считать хорошим, учитывая возможную неточность расчетов и значительную неопределенность вклада мономолекулярного поглощения в кислороде в воздушный континуум.

Оценка величины этой неопределенности является второй возможной оценкой надежности данных, полученных в работе [Meshkov, 2007]. Чтобы сделать эту оценку, воспользуемся моделью атмосферного поглощения МРМ-11 [Makarov, 2011], которая позволяет отдельно рассчитать все необходимые составляющие поглощения (рис. 3.31).

Наибольшим образом влияние крыльев резонансных линий скажется при максимальном экспериментальном давлении (3 атм.) и минимальной температуре (230 К). В этих условиях вклад резонансного мономолекулярного поглощения сравним по величине с дебаевской компонентой. Это проявляется эффект столквительной связи, который уменьшает поглощение в дальних крыльях полос интерферирующих линий, соответствующих как обычным резонансным, так и «нулевым» переходам. Влияние последних учитывается в МРМ через коэффициенты формы резонансных линий, поэтому физический смысл имеет только суммарное мономолекулярное поглощение, предсказываемое моделью. Интегральный вклад мономолекулярного поглощения составляет более 30 % от бимолекулярного, и следовательно, его некорректный учет примерно в такой же степени скажется и на результате выделения бимолекулярного поглощения из общего. Неопределенность расчета мономолекулярного поглощения с помощью МРМ-11 проявляется в сравнении с аналогичным расчетом по более точной модели ECS [Makarov, 2013], которая предсказывает, что мономолекулярное поглощение в этих условиях должно быть

меньше примерно на 60 %. Это указывает на то, что при обработке данных [Meshkov, 2007] была не только не учтена частотная зависимость мономолекулярного поглощения, которая хорошо видна на рис. 3.31, но и его величина оказалась переоцененной в среднем на 60 %.



**Рис. 3.31.** Составляющие поглощения излучения сухим воздухом по данным [Meshkov, 2007] и по результатам расчетов с применением МРМ-11 [Makarov, 2011] и ECS [Makarov, 2013].

Приведенные в статье результаты измерений позволяют пересчитать полученные авторами коэффициенты. Уменьшение вычитаемой из общего поглощения дебаевской составляющей на 60 % дает значения  $C_{dry}^0 = 1,61(2) \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-1}/(\text{торр}^2 \text{ ГГц}^2)$  при  $T_0 = 300 \text{ К}$  и  $x_{dry} = 3,24(10)$ , а получающаяся в результате такого пересчета зависимость коэффициента континуума от температуры оказывается практически совпадающей с теоретическим предсказанием  $0,84 C_{N_2-N_2}$ , показанным на рис. 3.30 пунктиром. Это согласие позволяет предположить, что полученные в результате такого пересчета коэффициенты континуума сухого воздуха лучше соответствуют реальности, чем исходные. Приведенные погрешности коэффициентов отражают лишь статистическую неопределенность экспериментальных данных. Проведенный анализ говорит о том, что реальная неопределенность коэффициента  $C_{air}$  вряд ли лучше 10—15 %.

В качестве итога данного раздела приведем представляющиеся наиболее точными на сегодняшний день значения параметров выражения (3.15), которое используется для эмпирического описания атмосферного континуума в миллиметровом диапазоне длин волн, по данным работ [Rosenkraz, 1998] и [Meshkov, 2007] с учетом коррекции ( $T_0 = 300 \text{ К}$ , в  $(\text{дБ/км})/(\text{кПа} \cdot \text{ГГц})^2$ ):

$$C_w^0 = 7,82 \cdot 10^{-6}; \quad x_w = 7,5;$$

$$C_{air}^0 = 2,36 \cdot 10^{-7}; \quad x_{air} = 3;$$

$$C_{dry}^0 = 3,93 \cdot 10^{-11}; \quad x_{dry} = 3,24.$$

### 3.2.2. Природа континуума

Название этого раздела носит скорее исторический, чем буквальный характер, поскольку столкновительное (в частности, парное) взаимодействие молекул упоминалось даже на самых ранних этапах исследования, как физический механизм, приводящий к континуальному поглощению. Он остался единственно возможным после того, как современные высокоточные глобальные расчеты колебательно-вращательных спектров из первых принципов полностью исключили гипотезу происхождения континуума из множества слабых неизвестных резонансных линий мономера. Поэтому, когда речь идет о природе континуума, то под этим обычно понимают распределение ролей между различными проявлениями результата столкновительного взаимодействия молекул (см. разд. 1.2.6 и 1.3.2). Напомним, что эти проявления включают в себя неопределенное поглощение в дальних крыльях резонансных линий мономеров, поглощение двойными молекулами (квазисвязанными и стабильными димерами) и поглощение свободными парами, которое связано с дополнительным кратковременным столкновительно - индуцированным дипольным моментом в мономерах. Последний механизм в водяном паре в обычных условиях должен давать (в соответствии с оценками [Vigasin, 1991; Leforestier, 2010; Третьяков, 2015]) пренебрежимо малый вклад, поэтому его выделение в экспериментальных спектрах пока не представляется возможным. В двух частях этого раздела речь пойдет о наблюдаемых проявлениях в спектрах континуума двух других механизмов, связанных с димерами и дальними крыльями мономеров.

#### *Спектральные проявления стабильных димеров воды*

Из всех известных к настоящему времени экспериментальных исследований атмосферного континуума, позволивших делать однозначные выводы о его природе в мм-субмм диапазоне, можно выделить лишь две работы [Tretyakov, 2013-2; Serov, 2014]. Обе были выполнены с помощью нижегородского резонаторного спектрометра. Целью первой работы была экспериментальная проверка наличия периодической структуры в спектре континуума равновесного водяного пара, соответствующей последовательности сливающихся друг с другом линий вращательных переходов стабильных димеров воды (см. разд. 1.3.3 и рис. 1.7, 1.8).

Периодичность поглощения предсказывалась результатами квантово-химических расчетов ожидаемого спектра димера [Scribano, 2007]. Возможность предварительного моделирования спектра существенно облегчала задачу [Krupnov, 2009]. В комбинации с известными характеристиками спектрометра это позволяло проанализировать, в каком частотном диапазоне и при каких термодинамических условиях обнаружение последовательности слабых квазипериодиче-

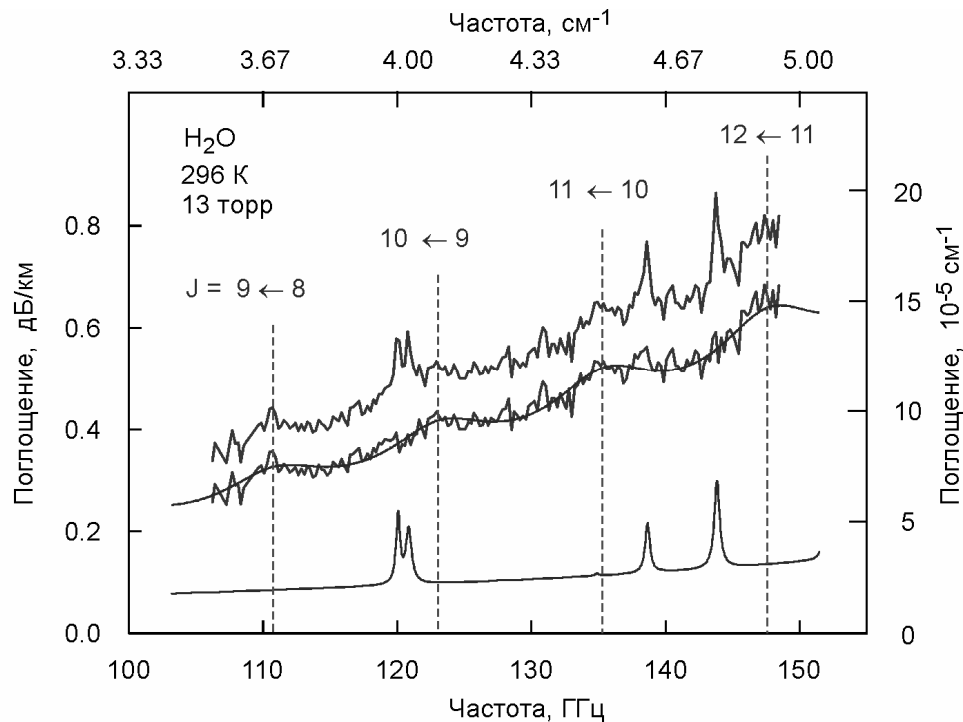
ских пиков наиболее вероятно. Выбор температуры и давления был обусловлен следующими рассуждениями. С одной стороны, чем ниже давление водяного пара, тем уже характерные пики, следовательно, их легче обнаружить на фоне плавно меняющейся «подставки». Однако столкновительное уширение пиков растет линейно, а амплитуда — квадратично с давлением. Поэтому очевидно, что если пики не сливаются друг с другом, то их легче обнаружить при максимально возможной влажности. С другой стороны, опыт предшествующих исследований связанного с влажностью континуума говорил, что превышение 60%-ной относительной влажности может привести к появляющимся в спектре артефактам, связанным с конденсацией влаги на элементах резонатора. Повысить давление пара можно, повышая его температуру, но это приводит к существенному усложнению методики и увеличению продолжительности подготовки и проведения эксперимента. Все это обусловило решение начать эксперименты при комнатной температуре и 60%-ной влажности (давление 12—13 торр).

Выбор диапазона частот для первого наблюдения спектра оказался не менее сложной проблемой. Напомним, что димер воды очень похож на двухатомную молекулу. Исследования его спектра с помощью пучковых спектрометров при температурах в несколько кельвин [Dyke, 1974; Fraser, 1989; Keutsch, 2003-1] показали, что линии, соответствующие переходам с последовательным увеличением полного углового момента, группируются вокруг линий таких переходов, при которых димер раскручивается относительно оси с максимальным моментом инерции, т. е. как простейшая двухатомная молекула. Такая картинка вращательного спектра наблюдается не только для димера воды, но и, например, для его ближайшего аналога — гетеродимера  $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$  (см. [Belov, 2007] и ссылки там). Более того, аналогично выглядят спектры и обычных молекул — слабо асимметричных волчков, включая появление в определенном интервале давлений характерной квазипериодичности, размывающейся с ростом частоты (см., например, спектр  $\text{H}_2\text{CO}$  по данным HITRAN). Это значит, что положение максимумов пиков в спектре димера можно рассчитать, пользуясь выражением для зависимости частот переходов нежесткой двухатомной молекулы от вращательного квантового числа [Townes, 1955]. Необходимые для этого эффективные значения вращательных констант  $B = 6160,6011(21)$  МГц и  $D = 0.050079(91)$  МГц можно найти в результате оптимизации этой зависимости к результатам высокоточных пучковых измерений [Dyke, 1974; Fraser, 1989; Keutsch, 2003-1] нескольких первых переходов  $E^-$ -типа ( $J \rightarrow J+1, K = 0$ ).

Наблюдения на частотах ниже 100 ГГц представлялись неперспективными из-за малой интенсивности пиков, а выше 400 ГГц спектр терял характерную периодичность. Учитывая возможную неточность расчета, спектр мог стать неотличимым в этих диапазонах от экспериментального шума. Для достоверной идентификации спектра димера требовалось наблюдение не какого-то одного, а именно серии пиков. Таким образом, выбор частотного диапазона сво-

дился к трем интервалам: 100—170, 170—260 и 260—380 ГГц. Последний исключался из-за попадания в него нескольких интенсивных линий мономера  $\text{H}_2\text{O}$ . Решающим фактором выбора между двумя оставшимися стало то, что примерная частота первого вращательного пика, попадающего в диапазон 100—170 ГГц, была известна из низкотемпературных экспериментов [Keutsch, 2003-1]. Отметим, что все резонансные линии мономера, включая его изотопологи и колебательные состояния, в этом частотном диапазоне хорошо известны. Только несколько из них имеют такую амплитуду, что могут проявиться на фоне шумов спектрометра. Все они принадлежат либо молекуле  $\text{HDO}$  в естественной распространенности изотопов, либо молекуле  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  в первом возбужденном изгибном колебательном состоянии. Моделирование показывало, что при выбранном для экспериментов давлении эти линии могут служить спектральными маркерами на записи спектра и они не мешают обнаружению димерных пиков. Всего для расчета спектра мономера в этом диапазоне достаточно учитывать около 100 линий.

Первый же эксперимент оказался удачным. На записях спектра водяного пара в диапазоне частот 105—150 ГГц после вычитания вклада мономера проявлялась последовательность из четырех пиков (рис. 3.54).



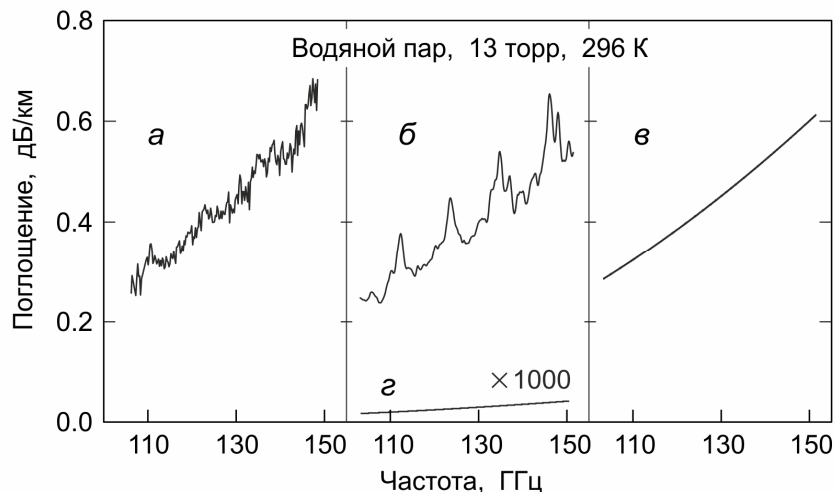
**Рис. 3.32.** Запись спектра водяного пара (верхняя ломаная линия) и спектр континуума (нижняя ломаная линия), полученный вычитанием расчетного спектра  $\text{H}_2\text{O}$  (нижняя гладкая линия). Вертикальные линии — расчетные частоты димерных пиков. Гладкая извилистая линия — модель спектра димера (разд. 1.3.3).

Для моделирования последовательности была использована сумма лоренцевых контуров, расположенных на частотах ожидаемых димерных пиков. Положения пиков в точности соот-

ветствовали частотам вращательных линий димера, известных из низкотемпературных пучковых экспериментов. «Контраст» пиков оказался весьма скромным. Они едва проявлялись с отношением сигнала к экспериментальному шуму 2—3. Многочисленные дополнительные эксперименты показали, что серия характерных пиков наблюдается в спектре водяного пара при повторении экспериментов, после замены существенных элементов спектрометра на другие и после изменений, влияющих на длину волноводного тракта спектрометра, но не наблюдается, если в тех же условиях эксперимента в резонатор спектрометра вместо паров воды напускается азот, который практически не поглощает излучение в этом диапазоне длин волн, или аргон.

Интегральная интенсивность наблюдаемого спектра в пределах погрешности измерений согласовывалась с результатами квантово-химических расчетов спектра димера [Scribano, 2007], с результатами экспериментального измерения континуального поглощения излучения этого диапазона во влажном азоте [Koshelev, 2011] и многократно превышала поглощение, связанное с дополнительным кратковременным столкновительно-индуцированным дипольным моментом в мономерах  $H_2O$  [Leforestier, 2010; Третьяков, 2015] (рис. 3.33).

Все это впервые бесспорно подтвердило то, что димеры воды в связанном состоянии присутствуют в водяном паре при комнатной температуре в количестве, согласующемся со вторым вириальным коэффициентом (уравнение (1.50) [Третьяков, 2011] и с квантово-химическими расчетами [Scribano, 2006], и что в соответствии с выводами предшествующих работ [Викторова, 1966; Вигасин, 1983; Scribano, 2007] именно димерами обусловлено континуальное поглощение мм волн водяным паром.



**Рис. 3.33.** Сравнение наблюдаемого спектра континуума в водяном паре (а) с поглощением, найденным квантово-химическими методами [Scribano, 2007] (б, верхняя кривая), с квадратичной по влажности частью континуума во влажном азоте [Koshelev, 2011] (в) и с тысячекратно увеличенным столкновительно-индуцированным поглощением [Leforestier, 2010] (г).

Таким образом, был сделан, как сказано в работе [Saykally, 2013], первый ключевой шаг в направлении понимания истинной роли димеров в поглощении солнечного излучения и химических процессов в атмосфере.

Явным отличием экспериментального спектра от модельного оказалось то, что ширина наблюдаемых пиков больше, чем рассчитанных. Причина этого заключается в том, что группировка многочисленных линий очень нежесткой молекулы  $(\text{H}_2\text{O})_2$  в квазипериодическую последовательность вращательных пиков происходит менее выражено, чем предсказывается расчетом. Более узкие расчетные пики могли получиться в расчетах из-за использования приближения симметричного волчка. Кроме того, возможен недоучет ангармонизма малоизученных низкочастотных межмолекулярных колебаний и связанных с ним эффектов нежесткости структуры димера.

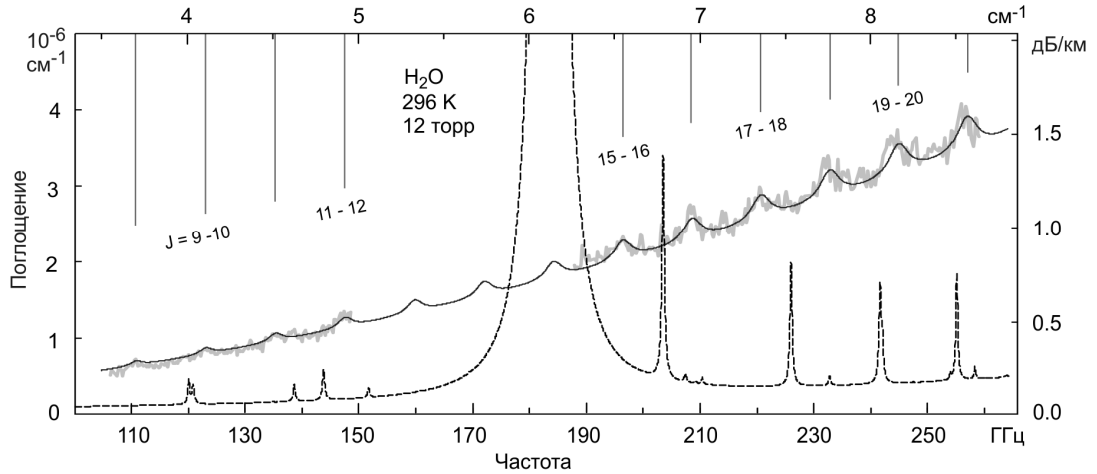
С одной стороны, бóльшая ширина пиков затрудняла наблюдение и количественное исследование спектра, а с другой, указывала на то, что записи спектра выше по частоте являются более предпочтительными для анализа. Расчеты показывали, что линии димера в тех же условиях должны быть интенсивнее, а большее, чем в расчетах, уширение позволяло предположить, что вращательные пики не начнут расщепляться а будут по-прежнему образовывать регулярную последовательность.

Последующая серия экспериментов по исследованию спектра водяного пара, проведенная в диапазоне частот 190—260 ГГц [Serov, 2014], выявила еще шесть более интенсивных вращательных пиков димера, являющихся продолжением наблюдавшейся ранее серии (рис. 3.34).

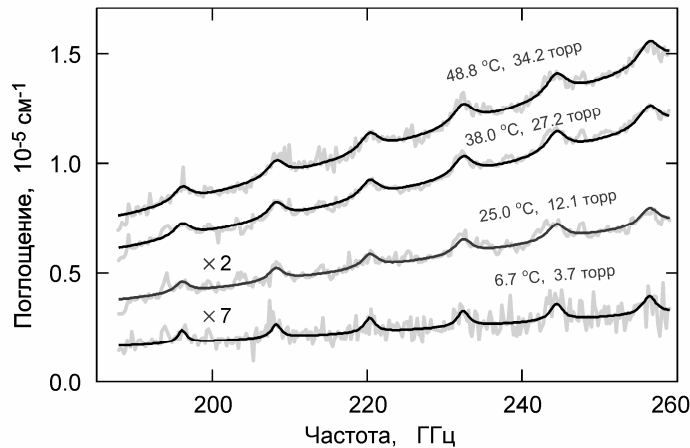
Большинство (около десятка) спектров было записано в таких же условиях, как в предшествующей работе, с использованием того же измерительного резонатора и метода измерений. В обеих работах применялся обычный для резонаторной спектроскопии метод измерения с одним резонатором длиной  $\sim 70$  см. Это связано с «оборотной стороной» метода вариации длины, использовавшегося при определении эмпирических параметров континуума (см. разд. 3.2.1) с помощью одновременного измерения потерь в двух резонаторах, что увеличивает продолжительность эксперимента и, как минимум, вдвое ухудшает предельную чувствительность инструмента. Это было признано неприемлемым для исследования спектра димера, поскольку вариации поглощения, связанные с димерными пиками, лишь немного превышают предел чувствительности спектрометра, а уточнение абсолютной величины нерезонансного поглощения методом вариации длины резонатора не являлось главной целью работы. Ее задачей было обнаружение последовательности пиков, анализ их положения, формы, амплитуды, но не измерение поглощения под пиками. Тем не менее анализ полученных данных показал, что даже в этом случае погрешность измерения коэффициента поглощения, связанная с возможной адсорбцией влаги на элементах резонатора, невелика. Это подтверждается тем, что поглощение, измеренное в



этих экспериментах в чистом водяном паре, хорошо согласуется с квадратичной по влажности составляющей континуума (ср. рис. 3.33, *a* и *b*), измеренного с помощью метода вариации длины во влажном азоте [Koshelev, 2011]). Кроме того, во второй работе три записи спектров были сделаны при давлениях около 4, 27 и 34 торр при температурах около 7, 38 и 49 °С соответственно (рис. 3.35). Анализ этих данных подтвердил основные выводы предыдущей работы [Tretyakov, 2013-2] и позволил продвинуться в количественном анализе спектра димера воды.



**Рис. 3.34.** Экспериментальные спектры димера в водяном паре (толстая серая линия) в диапазонах 105—150 и 190—260 ГГц. Гладкая линия — результат аппроксимации спектров функцией (3.19). Пунктирная линия — спектр  $\text{H}_2\text{O}$ , вычтенный из общего поглощения. Вертикальные линии — положение вращательных переходов димера  $J \rightarrow J + 1, K=0$   $E^-$ -типа.



**Рис. 3.35.** Экспериментальные записи спектра  $\text{H}_2\text{O}$  [Serov, 2014] в разных условиях (жирная светлая линия) после вычитания вклада мономера и их аппроксимация лоренцевой моделью (тонкая темная линия). Спектры, при 6,7 и 25 °С, показаны в 7- и 2-кратно увеличенном масштабе соответственно.

Для анализа использовалась упрощенная модель спектра димера (1.57)—(1.60), разработанная на основе квантово-химических расчетов [Scribano, 2007]. Чтобы эту модель адекватно оптимизировать к экспериментальным спектрам водяного пара, в ней надо уточнить положения димерных пиков. С использованием низкотемпературных данных и результатов наблюдений спектра димера при температурах близких к комнатной было установлено, что частоты пиков соответствует выражению

$$\nu_J = 12,326 \cdot (J+1) - 3 \cdot 10^{-4} \cdot (J+1)^3, \quad (3.18)$$

заменяющему выражение (1.60). Кроме того, к модели нужно было добавить еще три параметра, учитывающих: 1) неопределенность значения константы равновесия димеров, 2) неопределенность ширины пиков димера, 3) неопределенность вклада в наблюдаемое поглощение других составляющих континуума, которое, согласно предыдущим исследованиям, можно аппроксимировать квадратичной по частоте функцией. Получающаяся при этом модель спектра водяного пара после вычитания вклада мономера имеет следующий вид:

$$M(\nu) = A_1 \cdot \alpha(\nu, T, p, \nu_J, \gamma_J + A_2) + A_3 \cdot \nu^2, \quad (3.19)$$

где  $\alpha$  — функция, задаваемая соотношениями (1.57)—(1.59) и (3.18), а  $A_1$ — $A_3$  являются варьируемыми параметрами модели, соответственно учитывающими три вышеперечисленных неопределенных фактора.

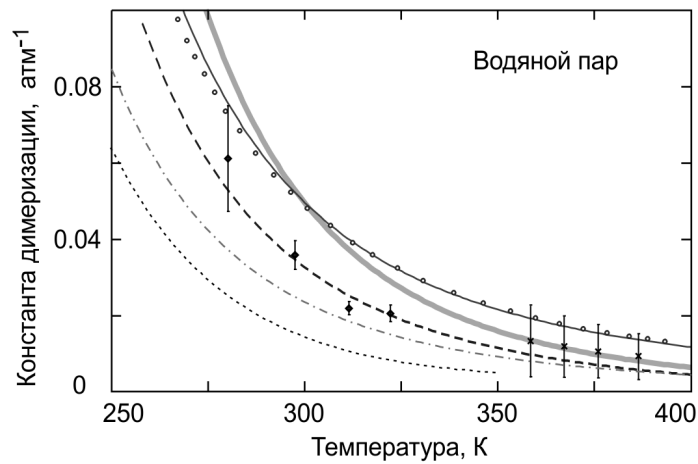
Напомним, что функция  $\alpha$ , соответствующая спектру стабильного димера, также содержит гладкую квадратично растущую с частотой составляющую, преимущественно соответствующую вращательным переходам  $A$ - и  $B$ -типа. Отметим, что одним из недостатков контура Лоренца, использовавшегося для моделирования формы пиков, являются длинные пологие крылья, которые убывают квадратично с частотой. При оптимизации такой модели к экспериментальным данным это могло проявиться в том, что варьируемые параметры, отвечающие за интенсивность спектра стабильных димеров и остальной части нерезонансного поглощения, будут плохо определяться из-за взаимной корреляции. В связи с этим авторами [Serov, 2014] была разработана аналогичная функция для спектра связанных димеров на основе суммы гауссовых кривых (будем условно называть соответствующие модели лоренцевой и гауссовой). Обе функции одинаково хорошо соответствовали *ab initio* спектру связанных димеров [Scribano, 2007] в рассматриваемом диапазоне, а их применение в модели (3.19) для обработки экспериментальных записей давало совпадающие в пределах статистической погрешности результаты. Это указывало на то, что корреляция между параметрами димерного и остального нерезонансного поглощения несущественна и результаты, получаемые из лоренцевой и гауссовой модели спектра димера, должны рассматриваться как эквивалентные. В качестве примера на рис. 3.35 представлен результат оптимизации лоренцевой модели к экспериментальным записям.

Анализ варьируемых параметров, полученных в результате оптимизации модели (3.19) к экспериментальным данным, позволил сделать несколько важных для количественного анализа континуума водяного пара выводов (Напомним, что полученные результаты опираются на квантово-химические расчеты [Scribano, 2007]. Погрешность в этих расчетах, связанная с применением упрощенной модели потенциала взаимодействия или с методом расчета спектра димера соответствующим образом входит в модель (3.19) и отражается на результатах анализа. Фактором, наиболее сильно влияющим на результат анализа эксперимента, является соотношение интенсивностей между квазипериодической составляющей димерного поглощения (переходы E-типа) и гладкой составляющей (переходы A- и B-типа) (см. разд. 1.3.3)):

**Первый** касается  $K_2^B$  — константы равновесия стабильных димеров. Результаты расчета из первых принципов  $K_2^B$  в интервале температур 190—390 К представлены в работе [Scribano, 2006] и показаны жирной линией на рис. 3.36. Они использовались при квантово-химических расчетах спектра димера [Scribano, 2007], и, следовательно,  $K_2^B(T)$  из работы [Scribano, 2006] неявным образом входит как множитель в первое слагаемое модели (3.19). Это означает, что коэффициенты  $A_1$ , полученные в результате оптимизации модели к наблюдаемым спектрам, фактически являются поправочными коэффициентами к значениям  $K_2^B$ . Найденные таким образом значения константы показаны на рис. 3.36 ромбами. Среднее по всем экспериментальным данным и двум моделям (лоренцевой и гауссовой) значение поправочного коэффициента получилось 0,65(6). Пунктирная линия соответствует результату расчета [Scribano, 2006], умноженному на 0,65. Для сравнения на рис. 3.36 также приведены другие известные данные, характеризующие температурную зависимость константы димеризации. Тонкая сплошная кривая и кружки рассчитаны по (1.50) с  $B(T)$  из эмпирических данных [Третьяков, 2011] и из первых принципов [Leforestier, 2014] соответственно. Эти данные являются верхним пределом для  $K_2^B$ , поскольку они характеризуют сумму всех стабильных и метастабильных состояний димеров. Крестами показаны значения из работы [Curtiss, 1979], которая определяется всеми стабильными и частично метастабильными димерами. Штрихпунктирная и точечная линии получены для стабильных димеров соответственно из теории ассоциации [Evans, 2000] и из классических расчетов [Buryak, 2015] с применением потенциала взаимодействия из работы [Góra, 2014].

Из рис. 3.36 видно, что экспериментальные данные о температурной зависимости  $K_2^B$  в водяном паре подтверждают квантово-химические расчеты [Scribano, 2006] с учетом множителя 0,65. Такое уменьшение было ожидаемым. Дело в том, что в работе [Scribano, 2006] для энергии диссоциации димера использовалось значение  $D_0 = 1234 \text{ см}^{-1}$ . Более поздние исследования дали значение  $1105(10) \text{ см}^{-1}$  [Rocher, 2011]. Оно было подтверждено последующими вы-

сокоточными расчетами из первых принципов [Leforestier, 2012], в результате которых получились  $1108 \text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 3.36.** Температурная зависимость константы димеризации водяного пара.

Константа димеризации связана с энергией диссоциации (см., например, [Scribano, 2006]) соотношением

$$K_2 \sim \exp\left(\frac{D_0}{kT}\right), \quad (3.20)$$

из которого следует, что поправочный коэффициент для расчета  $K_2$ , соответствующий изменению  $D_0$ , составляет  $\exp((1105—1234)/kT)$ , что в диапазоне температур эксперимента 280—322 К составляет от 0,52 до 0,59. Это согласуется с экспериментально найденным значением 0,65(6) в пределах статистической погрешности измерений. Таким образом, результаты наблюдений спектра димеров подтвердили, что для расчета константы равновесия стабильных димеров водяного пара можно пользоваться результатами работы [Scribano, 2006], которые с учетом упомянувшегося множителя аппроксимируются выражением

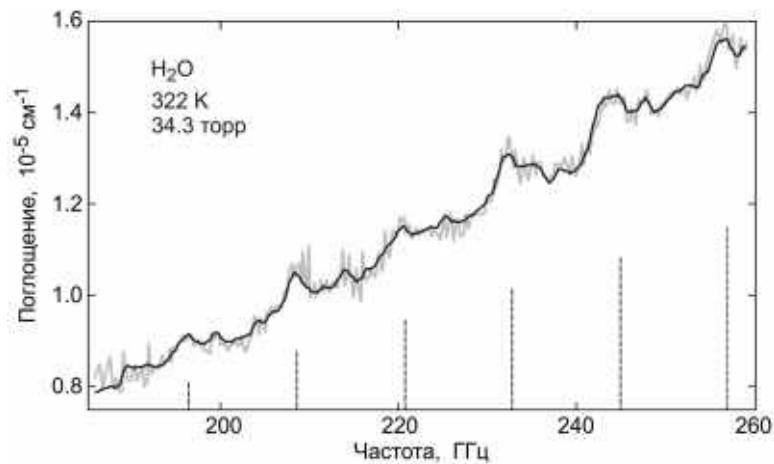
$$K_2^B(T) = 4.7856 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(1669.8/T - 5.10485 \cdot 10^{-3}T), \quad (3.21)$$

значение константы из которого получится в  $\text{атм}^{-1}$ .

**Второй вывод** относится к оценке среднего столкновительного уширения спектральных линий димера в равновесном водяном паре. Оценка, полученная из зависимости от давления значений  $A_2$ , найденных путем применения лоренцевой и гауссовой моделей, давала значения 13(3) и 15(4) МГц/торр соответственно. Это хорошо согласуется с 14,3-МГц/торр средневзвешенным коэффициентом самоуширения линий чисто вращательного спектра молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  при 296 К, если, в качестве веса использовать населенность нижнего уровня соответствующего вращательного перехода с учётом вращательного вырождения, что пропорционально вероятно-

сти столкновения с молекулой, находящейся в таком состоянии. Напомним, что доля димеров в водяном паре в этих условиях составляет менее  $10^{-3}$  и именно молекулы  $H_2O$  составляют газ, уширяющий спектр димера. Такая оценка справедлива при условии, что ширина вращательного пика, связанная с распределением по частоте и по интенсивностям составляющих его отдельных резонансных линий (неоднородное уширение), много меньше его однородного (столкновительного) уширения. В условиях рассматриваемых экспериментов отношение однородного уширения к неоднородному, по-видимому, невелико и, более того, уменьшается с ростом частоты (номера пика).

Другим, более строгим методом оценки среднего коэффициента столкновительного уширения линий густого спектра димера является метод Пикетта [Pickett, 1980-2]. Спектр, записанный при высоком давлении, сравнивается со сверткой спектра, записанного при низком давлении. Варьируемым параметром является ширина лоренцева контура. Средним параметром уширения линий является такое отношение ширины лоренцева контура к разности давлений (при которых записаны спектры), которое дает наилучший результат сравнения. Применение этого метода к экспериментальным спектрам димера воды демонстрируется рис. 3.37. Параметр уширения линий димера давлением водяного пара, найденный таким образом и усредненный по всем парам спектров, составил 13 МГц/торр, что подтвердило справедливость предыдущей оценки. Согласие моделей-сверток и реальных спектров дает уверенность в том, что большинство крупномасштабных неоднородностей в спектре является характерными спектральными особенностями димеров, а не экспериментальным шумом.



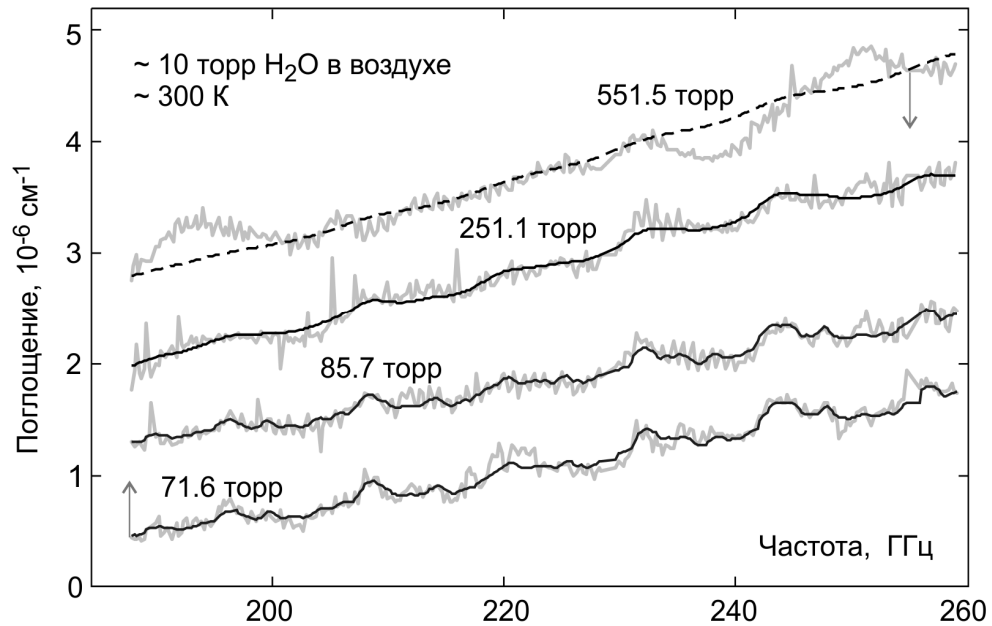
**Рис. 3.37.** Запись спектра континуума водяного пара (жирная светлая линия) и результат оптимизации модели-свертки спектра, записанного при 298,3 К и 12,1 торр (тонкая гладкая линия). Вертикальные линии — расчетные положения пиков димера воды.

**Третий вывод** относится к амплитуде второго слагаемого модели (3.19). Оказалось, что примерно половина всего наблюдаемого в эксперименте континуума не может быть отнесена к

стабильным димерам. Из предшествующих оценок [Vigasin, 1991; Leforestier, 2010; Третьяков, 2015] следует, что вклад «свободных пар», т. е. поглощения, связанного с дополнительным дипольным моментом, кратковременно возникающим в молекулах во время соударений, в условиях рассматриваемых экспериментов пренебрежимо мал. В континуум должны давать вклад димеры, находящиеся в метастабильных состояниях. Их количество сравнимо с количеством стабильных димеров. Моделирование спектра метастабильных димеров по обеим простейшим моделям, обсуждавшимся в разд. 1.3.3, показало, что «метадимерного» механизма недостаточно, чтобы объяснить оставшуюся часть наблюдаемого в эксперименте континуума. Возникновение «избыточного» континуума впервые указало на то, что общее наблюдаемое поглощение излучения не объясняется в рамках традиционных представлений о мономолекулярном и бимолекулярном поглощении в водяном паре.

На заключительном этапе этого экспериментального цикла была проведена серия измерений континуума в смеси водяного пара с атмосферным воздухом. Парциальное давление водяного пара было примерно одинаковое во всех экспериментах (около 10 торр), а давление воздуха постепенно увеличивалось практически до атмосферного. Количественный анализ этих спектров является значительно более сложной задачей, чем анализ спектров чистого водяного пара, так как в общем поглощении появляются составляющие, соответствующие столкновительному взаимодействию молекул воды с молекулами азота и кислорода. Эти спектры, как и спектр водяного пара, могут иметь свои характерные особенности, связанные со столкновительным образованием малоизученных молекулярных комплексов (гетеродимеров)  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ . Для этих спектров известна (разд. 3.2.1) лишь средняя квадратично растущая с частотой нерезонансная составляющая (линейный по влажности континуум). Ее расчетное значение вычиталось из экспериментальных спектров вместе с вычитанием резонансных линий. Тем не менее характерный для димера воды квазипериодический спектр оказывается расположенным, строго говоря, на неизвестном «пьедестале». При небольшом разбавлении водяного пара воздухом (примерно до 80 торр) влияние пьедестала оказалось невелико, и спектры удавалось проанализировать с помощью модели-свертки. Это позволило оценить величину коэффициента столкновительного уширения линий спектра димера воды воздухом. Она оказалась примерно вдвое меньше, чем для уширения давлением водяного пара, и была использована для анализа спектров при более высоких давлениях воздуха. Для этого требовалось определить «форму» пьедестала. Это было сделано эмпирически, с учетом того, что характерный частотный масштаб изменений пьедестала намного больше, чем масштаб изменений, соответствующий вращательным пикам в спектре димера. Рассчитанный (с помощью модели-свертки) для условий эксперимента спектр димера вычитался из наблюдаемого спектра, а оставшаяся часть аппроксимировалась полиномом 6-й степени. Полученная таким образом функция хорошо описывает «мед-

ленные» с частотой вариации поглощения, не затрагивая его мелкомасштабные изменения, связанные с возможной неточностью вычитания димерного спектра. После вычитания этой функции из исходных спектров они анализировались с помощью лоренцевой модели спектра димера и модели-свертки (рис. 3.38). Никаких следов спектра димера не было выявлено на записи спектра при 552 торр. Это связано с тем, что при этом давлении ширина димерного пика превышает расстояние между пиками и спектр димера практически полностью «размывается» столкновительным уширением (расчетный спектр димера в этих условиях показан пунктирной линией).



**Рис. 3.38.** Спектры влажного воздуха при комнатной температуре (светлые жирные линии) и оптимизированные к ним модельные функции (темные линии), полученные методом свертки со спектром, записанным в чистом водяном паре при давлении около 10 торр. Нижний и верхний спектры смещены вниз на  $10^{-6}$  и вверх на  $5 \cdot 10^{-7}$   $\text{см}^{-1}$  соответственно.

Анализ остальных трех записей позволил несколько уточнить средний коэффициент уширения спектра димера давлением воздуха, который составил 6,3(21) МГц/торр, и определить константу димеризации водяного пара в воздухе. Неопределенность составила около 20 %, но среднее значение константы в точности совпало с тем, что получалось при анализе спектров в чистом водяном паре. Это подтвердило, что «третье тело» при образовании димера лишь забирает избыток энергии, но не влияет на величину константы равновесия.

Таким образом, благодаря резонаторной спектроскопии получены уникальные экспериментальные данные, характеризующие спектральные свойства димера воды в условиях близких к атмосферным. Регулярная последовательность предсказанная в результате современных квантово-химических расчетов была экспериментально зарегистрирована в спектрах водяного пара

в диапазоне 110—260 ГГц. Отношение сигнала к шуму на записях спектров и их воспроизводимость в широком интервале температур (288—322 К) и давлений (3,7—34,2 торр) позволили определить форму спектра «теплого» димера воды в указанном диапазоне частот, что может быть использовано в дальнейшем для повышения точности расчетов из первых принципов. В результате анализа спектров впервые удалось определить средние значения параметров столкновительного уширения линий димера давлением водяного пара и воздуха.

Ценным для практических приложений является экспериментальное подтверждение того, что разбавление водяного пара воздухом не изменяет интегральную интенсивность спектра димеров, а лишь приводит к однородному уширению и соответствующему «сглаживанию» спектра. Уточнены коэффициенты упрощенной модели спектра димера [Odintsova, 2014], необходимые для ее применения в задачах, связанных с распространением излучения в атмосфере.

Наиболее важным результатом этой работы в области фундаментальной спектроскопии, по мнению автора, было обнаружение «избыточного» континуума в водяном паре, указывающее на невозможность непротиворечивого описания наблюдаемого поглощения в рамках сложившихся представлений. Понимание этой проблемы стимулировало исследование, результаты которого изложены в следующем разделе.

### ***Вклад дальних крыльев резонансных линий***

Для подхода к решению проблемы «избыточного континуума» водяного пара, обнаруженного в мм диапазоне длин волн, нужно проанализировать спектр континуума в диапазоне всей полосы вращательного спектра молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  или хотя бы в значительной ее части. Сделать это надо аналогично тому, как был сделан анализ континуума в мм диапазоне и с учетом результатов этого анализа. Основными предпосылками того, что такой анализ мог бы дать ответ на вопрос о природе избыточного континуума, являются два следующих факта: 1) спектр мономера в этой области хорошо изучен; 2) спектр стабильного димера в этой области известен из квантово-химических расчетов [Scribano, 2007], и информация о нем поддержана данными прямых экспериментов в мм диапазоне. Широкодиапазонность исследования необходима, чтобы исключить принципиальные неопределенности, связанные с использованием приближенных моделей для интерпретации поглощения на краю полосы. Например, для формы огибающей отдельной полосы колебательно-вращательного спектра при грубом качественном описании можно использовать любую колоколообразную функцию (см. моделирование колебательно-вращательных полос спектра димера функцией Лоренца в работах [Ptashnik, 2011; Odintsova, 2013]). При этом получается удовлетворительное согласие для полосы в целом, но в области ее крыльев могут наблюдаться значительные расхождения.



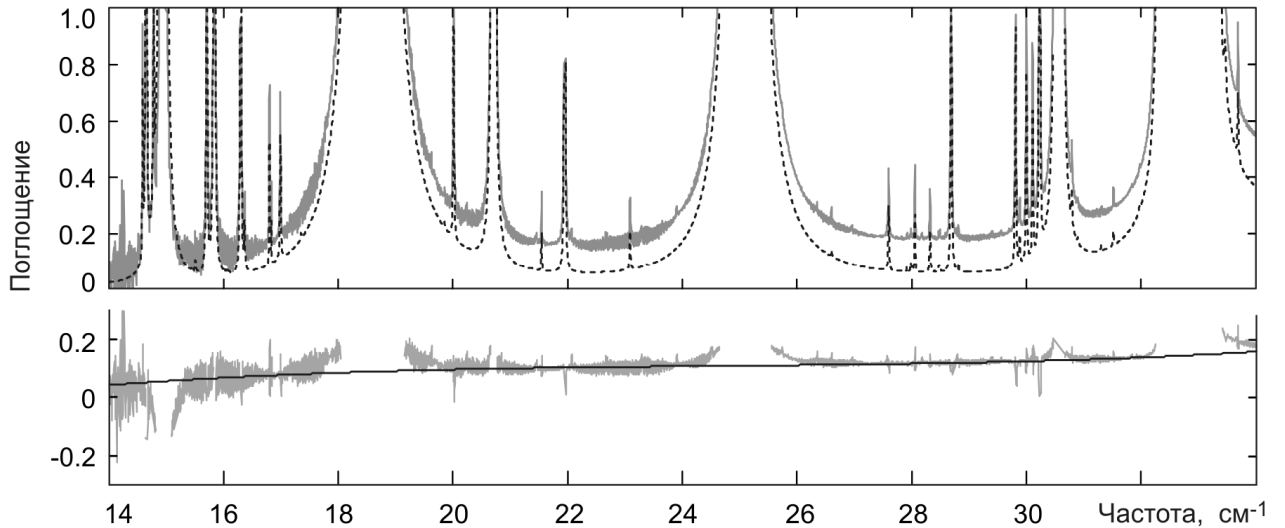
Вращательный спектр молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  простирается от радиодиапазона до частот 20—30 ТГц. Континуальное поглощение в его низкочастотной части (примерно до 0,4—0,5 ТГц) может считаться достаточно хорошо исследованным. Известны результаты нескольких единичных (плохо согласующихся как между собой, так и с данными измерений в мм диапазоне) измерений поглощения в водном паре в микроокнах прозрачности в диапазоне 0,4—1,5 ТГц (см. [Burch, 1981; Slocum, 2015] и ссылки там) и в диапазоне 0,6—2,6 ТГц [Podobedov, 2008]. Полностью отсутствовала экспериментальная информация о континууме в области максимума вращательного спектра  $\text{H}_2\text{O}$  (3—6 ТГц). Известны результаты исследования в области высокочастотного крыла полосы (10—40 ТГц) [Burch, 1981]. Таким образом, результаты предшествующих исследований не позволяли провести требуемый анализ с необходимой точностью.

Получение новых экспериментальных данных в достаточно широком диапазоне, да еще с такой чувствительностью, которая позволяла бы после вычитания резонансного поглощения мономера количественно проанализировать спектр континуума, представлялось возможным лишь с помощью фурье-спектрометров, использующих синхротрон в качестве источника излучения. Заявка на проведение такого исследования на синхротроне SOLEIL была поддержана. Подробности этой работы представлены в статье [Odintsova, 2016].

Применение синхротрона позволило зарегистрировать спектры поглощения водяного пара и выделить в них континуум в уникально широком диапазоне частот 0,4—6 ТГц. Исследование проводилось при комнатной температуре с помощью спектрометра Bruker IFS-125 HR, укомплектованного многоходовой ячейкой с эффективной длиной взаимодействия 151,8(15) м. В условиях ограничения на синхротронное время выбор оптимальных условий проведения эксперимента являлся ответственной задачей, многократно осложнявшейся особенностями исследований континуума водяного пара. Для обеспечения высокой чувствительности запись спектра, с одной стороны, должна делаться при максимально возможной длине трассы и максимально возможном давлении водяного пара, поскольку величина континуума должна расти пропорционально квадрату давления. С другой стороны, запись должна оставаться спектроскопически информативной, т. е. давать возможность проанализировать форму хотя бы части наблюдаемых резонансных линий с целью контроля надежности полученных данных. Для этого оптическая толщина газа должна быть менее 10. В спектре не должны проявляться эффекты адсорбции и тем более конденсации водяного пара, т. е. максимальная влажность должна быть не более 60—65 % от насыщающей. Как минимум, две записи спектра при разных давлениях требуются для проверки того, что наблюдаемый континуум квадратично зависит от давления, т. е. обусловлен бимолекулярным поглощением, а не экспериментальными артефактами.

По результатам обширного моделирования ожидаемых спектров было сделано три записи: одна в диапазоне 14—35  $\text{cm}^{-1}$  (в режиме когерентного излучения электронных сгустков) при

давлении 11,3 торр и две в диапазоне  $40\text{--}200\text{ см}^{-1}$  (в обычном режиме) при давлениях 2 и 4 торр. Континуум определялся как разность общего наблюдаемого и расчетного резонансного поглощения в линиях мономера. Для расчета спектра мономера использовались данные HITRAN и «усеченный» профиль Ван Флека — Вайскопфа (1.45). В диапазоне  $14\text{--}35\text{ см}^{-1}$  континуум определялся во всех участках спектра, где оптическая толщина меньше единицы. Полученный спектр континуума аппроксимировался полиномом третьего порядка (рис. 3.39).

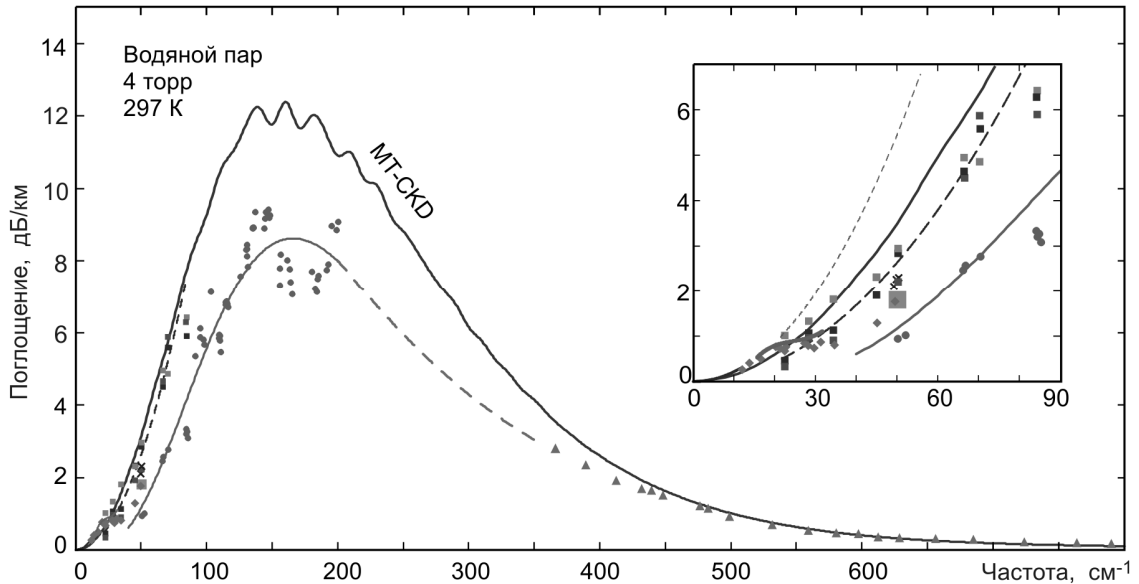


**Рис. 3.39.** Вверху — спектр водяного пара при 296 К и 11,3 торр (сплошная линия — экспериментальная запись, пунктирная — расчетное резонансное поглощение. Внизу — континуум, определенный как разность двух верхних спектров (шумовая линия) и его аппроксимация полиномом 3-го порядка (гладкая линия).

В диапазоне  $40\text{--}200\text{ см}^{-1}$  континуум выделялся двумя способами: 1) так же, как в низкочастотной области, как разность наблюдаемого и расчетного спектра; 2) как это обычно делается при решении аналогичных задач в ИК-диапазоне [Burch, 1981; Podobedov, 2008; Ptashnik, 2011, Varanov, 2008], как разность наблюдаемого и расчетного поглощения только в минимумах спектра, соответствующих микроокнам прозрачности между линиями. Аппроксимация спектра континуума эмпирической функцией показала, что оба способа дают совпадающие в пределах  $1\sigma$  статистической погрешности результаты и подтвердила квадратичность зависимости величины полученного континуума от давления.

Сравнение найденного таким образом континуума со всеми наиболее известными данными предшествующих исследований приведено на рис. 3.40. Кроме кривых, соответствующих гладким аппроксимациям результатов измерения континуума в различных диапазонах, на рисунке также приведены результаты измерений в микроокнах прозрачности, на которых основаны эти кривые. Верхняя ломаная сплошная линия соответствует эмпирической модели континуума.

нуума MT-CKD2.5 [Mlawer, 2012] с учетом коррекции на другой способ расчета резонансного поглощения. Вставка демонстрирует те же данные в увеличенном масштабе. Видимая на ней сплошная линия в начале диапазона соответствует результатам [Koshelev, 2011], а мелкий пунктир — их экстраполяция.



**Рис. 3.40.** Континуум водяного пара в области вращательного спектра молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  по данным всех наиболее известных исследований. Кружки и сплошные гладкие линии — измерения в микроокнах прозрачности и аппроксимация спектра континуума по данным [Odintsova, 2016]. Мелкие квадраты и мелкопунктирная линия — [Podobedov, 2008]; ромбы — неопубликованные данные R. Bohlander [Burch, 1981]; треугольники и крупнопунктирная линия — измерения [Burch, 1981] и их аппроксимация; крупный квадрат — [Slocum, 2015]; кресты — [Фурашов, 1996].

Несмотря на значительный разброс точек и отсутствие данных в диапазоне  $200\text{--}350\text{ см}^{-1}$ , видно, что в целом все экспериментальные данные неплохо согласуются друг с другом и дают представление о спектре континуума водяного пара в этой части спектра. Наличие систематических погрешностей измерений проявляется, например, в том, что данные [Podobedov, 2008] в диапазоне  $40\text{--}80\text{ см}^{-1}$  идут выше измерений [Odintsova, 2016], которые, однако, хорошо согласуются с результатами измерений [Slocum, 2015]. Эти данные получены в относительно узком (около  $3\text{ см}^{-1}$ ) диапазоне частот, но в результате одновременной обработки 145 спектров, записанных с хорошим отношением С/Ш в диапазоне давлений  $2\text{--}15$  торр и при изменении длины взаимодействия от 2 до 8 м, и представляются весьма надежными. Видно, что широко используемая для атмосферных приложений модель континуума MT-CKD (см., например, [Mlawer, 2012] и ссылки там) переоценивает величину континуума.

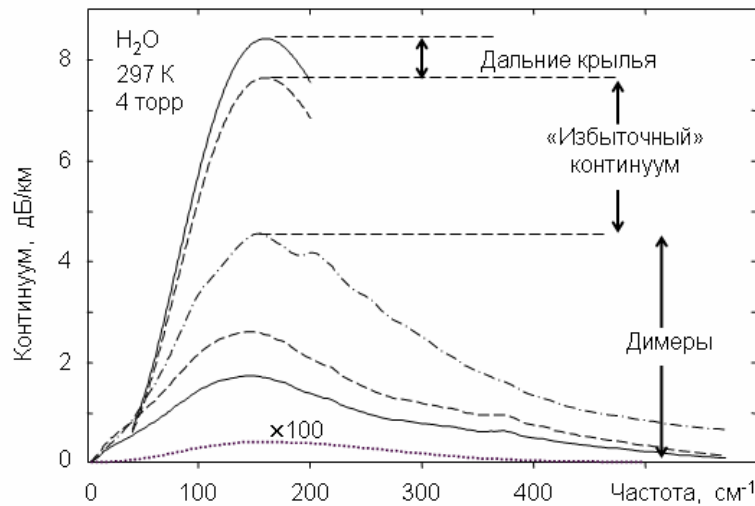
Стоит отметить, что ценность результатов новых измерений с помощью синхротрона не только в том, что они дополняют и корректируют картину. Измерения в диапазоне  $14\text{--}35\text{ см}^{-1}$  помогли разрешить одно из давних противоречий континуума мм-субмм диапазона длин волн, состоящее в следующем. Теоретические предпосылки и данные измерений в мм диапазоне указывали на то, что континуум должен квадратично расти с ростом частоты. Однако ранние измерения, выполнявшиеся в отдельных точках субмм диапазона [Llewellyn-Jones, 1978; Burch, 1981; Фурашов, 1996], указывали на некоторое «замедление» роста. Более того, систематическое исследование континуума, выполненное в диапазоне  $22\text{--}86\text{ см}^{-1}$  [Podobedov, 2008], подтвердило квадратичный с частотой рост поглощения, но найденный коэффициент континуума  $C_w^0$  оказался примерно вдвое меньше, чем при измерениях в мм диапазоне. Невозможность решения этой проблемы выражается, в частности, в том, что эмпирическая модель МТ-СКД в мм-субмм диапазоне длин волн предсказывала квадратичный рост континуума, но с неким средним значением коэффициента, что видно на вставке рис. 3.40.

То, что факт «замедления» роста континуума не был признан и зафиксирован сообществом, отчасти связано с всевозможными артефактами и проявлениями систематических ошибок при исследованиях спектра водяного пара, и особенно в труднодоступном даже в настоящее время в субмм диапазоне. В качестве одного из примеров (см. [Третьяков, 2014]) можно указать на ошибочное обнаружение димерных полос в спектре поглощения водяного пара, опубликованное в журнале «Nature» [Gebbie, 1969]. Видимо, по этой же причине остались неопубликованными и, как будет видно из дальнейшего, незаслуженно забытыми данные серии измерений R.A. Bohlander [Burch, 1981] (ромбы на рис. 3.40), демонстрирующие плавный переход в области  $20\text{ см}^{-1}$  от быстрорастущей квадратичной зависимости в мм диапазоне к медленному росту на более высоких частотах. Современные данные [Odintsova, 2016] подтвердили реальность этого перехода, «примири́в» результаты предшествующих исследований.

Для того чтобы понять природу этой особенности в спектре континуума, вновь обратимся к работе [Scribano, 2007], посвященной квантово-химическим расчетам спектра стабильных димеров. В предыдущем разделе отмечалось, что этот спектр имеет много общего со спектрами слабо асимметричных волчков, включая их характерную квазипериодичность, соответствующую вращению относительно оси с максимальным моментом инерции. Опираясь на это сходство можно утверждать, что огибающая вращательного спектра димера воды тоже будет иметь характерный колоколообразный вид, достигая максимума при комнатной температуре около  $16\text{ см}^{-1}$ . Именно в этой области в расчетном спектре димера (рис. 13 из [Scribano, 2007]) на фоне общего роста интенсивности наблюдается широкий «холм». Эта особенность в спектре димера предсказывалась и более ранними расчетами [Викторова, 1970; Вигасин, 1983], в которых использовалась упрощенная модель димера. Очевидно, что сопоставление расчетного спектра ди-

мера со спектром наблюдаемого континуума можно делать лишь так же, как при анализе квази-периодичности континуума водяного пара в мм диапазоне, т. е. с учетом особенностей расчета и дополнительных механизмов поглощения, проявляющихся в эксперименте. В частности, наблюдаемый холм должен быть несколько выше по частоте (вращательная постоянная  $B$  спектра димера примерно на 9 % больше той, которая получилась в расчетах), шире (по той же причине, почему оказались шире вращательные пики) и располагаться на фоне сравнимого с ним по величине и растущего с частотой поглощения. С учетом этого можно говорить о том, что особенность, наблюдаемая в спектре континуума водяного пара в диапазоне  $14\text{--}35\text{ см}^{-1}$ , по форме, величине и положению согласуется с результатами расчетов из первых принципов и является независимым экспериментальным подтверждением проявления димерного поглощения в равновесном водяном паре. Кроме того, это согласие добавляет уверенности в возможности использования результата расчетов спектра димера [Scribano, 2007] для интерпретации континуума и в более высокочастотной области.

Считая, что величина континуума водяного пара в области вращательного спектра мономера установлена, обратимся к анализу его составляющих. Они представлены на рис. 3.41.



**Рис. 3.41.** Континуум водяного пара в области вращательного спектра молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и его составляющие. Верхняя сплошная и пунктирная линии — результат аппроксимации измерений [Odintsova, 2016] при частоте отсечки  $25$  и  $100\text{ см}^{-1}$ . Нижние линии — модельные спектры бимолекулярного поглощения.

Форма всех составляющих похожа на форму континуума, поэтому для примерных оценок вкладов составляющих будем пользоваться их относительной амплитудой в области максимума. Поглощение, связанное со столкновительно-индуцированным дипольным моментом (взаимодействие свободных пар молекул), в соответствии с результатами расчетов [Leforestier, 2010] составляет около  $0,1\%$  и показано на рис. 3.41 точечной линией в 100-кратно увеличенном

масштабе. Отметим, что это является оценкой сверху, поскольку расчет не учитывает столкновительного образования димеров, а это существенно уменьшает проявление эффекта [Третьяков, 2015]. Для расчета общего димерного поглощения используем известные данные о втором вириальном коэффициенте [Третьяков, 2011], константе равновесия [Serov, 2014], спектре стабильных димеров [Scribano, 2007] (сплошная линия в нижней части рис. 3.41, а также две простейшие модели метастабильных димеров, в которых спектр метастабильных димеров считается так же, как стабильных (штрихпунктирная линия) или как удвоенный спектр мономера (длиннопунктирная линия). Это позволяет отнести к димерному поглощению от 20 до 35 % наблюдаемого континуума. В соответствии с современными представлениями крылья резонансных линий мономера достаточно хорошо соответствуют модели Лоренца или Ван Флека — Вайскопфа вплоть до отстройки от центра на  $25 \text{ см}^{-1}$  — именно это значение используется для частоты отсечки при расчетах спектра мономера при выделении континуума. Неопределенность начинается при отстройках более  $25 \text{ см}^{-1}$ , однако установлено, что скорость спада поглощения в крыльях линий увеличивается вплоть до экспоненциальной. Это означает, что максимально возможный вклад резонансных линий в континуум получится, если их крылья соответствуют функции Лоренца до бесконечных отстроек. Расчет показывает, что увеличение частоты отсечки более чем до  $100 \text{ см}^{-1}$  практически перестает влиять на результат, т. е. максимальная неопределенность вклада дальних крыльев может быть оценена как разность двух спектров мономера, рассчитанных с частотой отсечки крыла  $100$  и  $25 \text{ см}^{-1}$ . Полученная таким образом максимальная оценка влияния дальних крыльев составляет около 10 % континуума.

Подводя итог, получаем, что примерно половина наблюдаемого в эксперименте континуума не имеет объяснения в рамках современных представлений.

Отметим, что сделанные оценки в значительной степени носят качественный характер, поскольку они предполагают обсуждавшиеся в предыдущем разделе справедливость расчетов спектра [Scribano, 2007] и точность коррекции константы равновесия [Serov, 2014] стабильных димеров. Тем не менее величина найденного «избыточного континуума» представляется слишком большой, чтобы ее можно было объяснить неточностями использовавшихся для оценки данных. Это позволяет говорить, что проведенный анализ всевозможных составляющих нерезонансного поглощения в области вращательной полосы мономера воды свидетельствует о реальности «избыточного континуума».

Поскольку основания для существенного (в разы) увеличения величины оценки димерного поглощения не просматривалось, то наиболее вероятным объяснением представлялся недоучет вклада дальних крыльев резонансных линий, связанный с неопределенностью их оценки в рамках сложившихся представлений (см. разд. 1.2.6). Проверкой этой гипотезы мог бы стать аналогичный качественный анализ интегрального континуального поглощения в двух полосах

фундаментальных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$ , соответствующих изгибу ( $\sim 1595 \text{ см}^{-1}$ ) и растяжению связей (антисимметричное  $\sim 3756 \text{ см}^{-1}$  и почти в 20 раз менее интенсивное симметричное  $\sim 3651 \text{ см}^{-1}$ ), поскольку особенности формы дальних крыльев линий должны проявляться во всех диапазонах одинаковым или весьма похожим образом. Спектр континуума в этих областях относительно хорошо изучен (см., например, обзор [Shine, 2012]). Осложняющим обстоятельством является значительно меньший, чем в области вращательной полосы  $\text{H}_2\text{O}$ , объем информации о спектре димера. Тем не менее частично подтвержденные экспериментом расчетные данные [Kjaergaard, 2008] о положении и интегральной интенсивности основных полос димера уже позволяли делать подобный анализ [Ptashnik, 2011]. Учет ограничения на общее число димеров, определяемое величиной второго вириального коэффициента (см. разд. 1.3.2), сделанный в более поздней работе [Shine, 2016], показал, что избыточный континуум имеет место и в этих полосах.

Свидетельством в пользу выдвинутой гипотезы о роли дальних крыльев мономера в формировании избыточного континуума могла бы быть универсальная для всех трех (вращательной и двух колебательных) полос спектра молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  модель формы дальних крыльев, которая давала бы количественное объяснение величины континуума в пределах центральной части полосы. Такая модель была предложена в работе [Serov, 2017]. За основу моделирования была взята идеология описания континуума с помощью эмпирической  $\chi$ -функции [Clough, 1989], на которую умножается остаток от процедуры усечения функции профиля линии в ударном приближении. Резонансное поглощение в области  $|v - v_0| \leq v_{cut}$  моделируется с применением списков линий из базы HITRAN как профиль (1.33) с усечением (1.45). Чтобы получить мономолекулярное поглощение, к результату надо добавить модифицированные крылья:

$$\alpha_{wing}(v, v_0) = a_{ab} R(v, v_0) \cdot (I_c(v, v_0) \chi(v, v_0) + I_c(v, -v_0) \chi(v, -v_0)), \quad (3.22)$$

$$\chi(v, v_0) = \left( 1 + A \cdot \frac{|v - v_0|}{\Delta v_{wing}} \right) \cdot \exp \left( - \frac{(v - v_0)^2}{\Delta v_{wing}^2} \right),$$

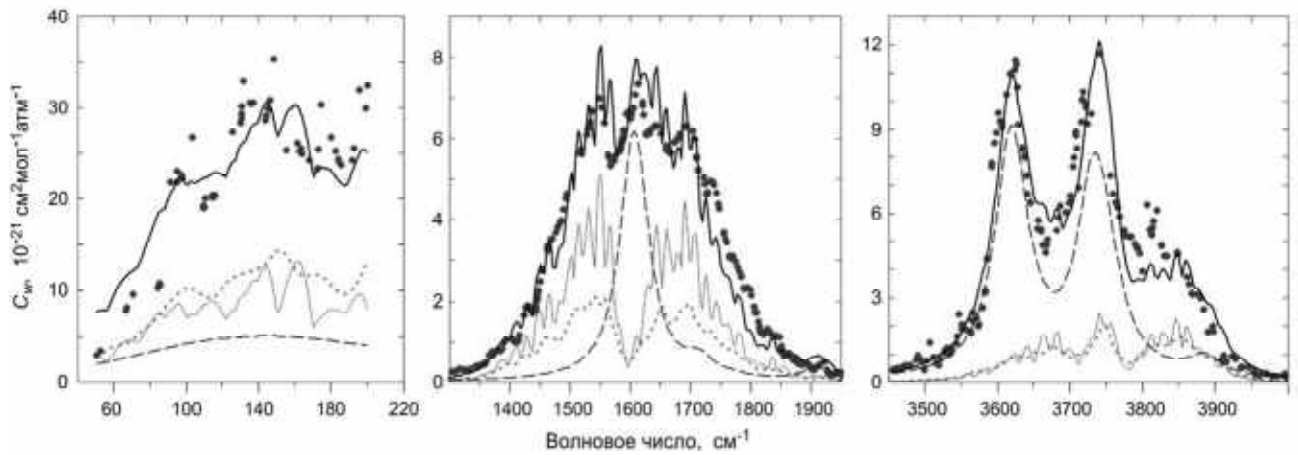
где  $I_c$  — функция Лоренца при  $|v - v_0| > v_{cut}$  и константа  $I_c(v_{cut}, v_0)$  при  $|v - v_0| \leq v_{cut}$ ; параметры  $A$  и  $\Delta v_{wing}$  отвечают за амплитуду (в условных единицах) и ширину суперлоренцевой области крыла. Для удобства сравнения с предыдущими работами частота отсечки  $v_{cut}$  крыла резонансной линии считалась равной  $25 \text{ см}^{-1}$ .

Вид  $\chi$ -функции в выражении (3.22) выбирался так, чтобы полученная форма линии имела максимально простое для моделирования выражение и не противоречила известной к настоящему времени информации о возможном поведении дальних крыльев (см. разд. 1.2.6). С помощью функции (3.22) были однотипным образом проанализированы спектры континуума водяного пара при комнатной температуре во вращательной полосе [Odintsova, 2016] и в полосах фундаментальных колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (использовались соответствующие комнатной тем-

пературе данные работы [Ptashnik, 2011]). Поглощение связанными димерами во вращательной полосе моделировалось на основе квантово-химических расчетов [Scribano, 2007], а в колебательных полосах использовалась упрощенная модель [Ptashnik, 2011], по которой спектр димера представлялся суммой лоренцевых контуров с известными интегральными интенсивностями на частотах, соответствующих колебательным модам димера (использовались данные расчетов [Kjaergaard, 2008] и экспериментов [Bouteiller, 2011; Kuyanov-Prozument, 2010]). Ширина контуров всех димерных полос была выбрана равной  $54 \text{ см}^{-1}$  из условия наилучшего соответствия данным экспериментов. Для оценки вклада метастабильных димеров во всех полосах использовалась модель удвоенного спектра мономера, однородно уширенного характерным временем жизни метастабильного состояния (ширина всех линий полагалась  $10 \text{ см}^{-1}$ ). Концентрация метастабильных димеров определялась по данным о втором вириальном коэффициенте водяного пара [Третьяков, 2011], константе димеризации связанных димеров (3.21) и исключенном объеме [Leforestier, 2014]. Константы  $A$  и  $\Delta\nu_{\text{wing}}$  функции избыточного континуума (3.22) выбирались итеративным путем из условия наилучшего описания экспериментальных данных. Величина  $\Delta\nu_{\text{wing}}$  была «вручную» определена как  $11 \text{ см}^{-1}$  и зафиксирована для всех трех полос, а параметр  $A$  определялся методом оптимизации модели к экспериментальным данным. Полученные значения  $A$  составили 13 для вращательной полосы, 32 и 18,5 для полос  $1600$  и  $3600 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Результаты описания континуума предложенной моделью представлены на рис. 3.42.

Подводя итог, можно сказать, что предложенная эмпирическая модель крыльев резонансных линий в целом хорошо подходит для описания континуального поглощения в окрестности центров полос. Избыточный континуум в зависимости от полосы составляет от 20 до 50 % всего наблюдаемого континуума. При этом условный амплитудный коэффициент  $A$  с точностью до 50%-ной погрешности не меняется. Найденные значения  $A$  соответствуют величине 22(10). Большая, на первый взгляд, величина погрешности может быть легко оправдана приближенностью использованных чисто эмпирических моделей и погрешностью их параметров. Все это дает основания считать, что наблюдаемый избыточный континуум по своей природе является мономолекулярным поглощением и может быть объяснен с помощью небольшого видоизменения формы крыла резонансной линии. Это изменение на много порядков меньше амплитуды самой линии, а его относительный вклад в интегральную интенсивность составляет всего порядка 0,001, что намного меньше неопределенности, с которой известны интенсивности резонансных линий. Косвенным подтверждением мономолекулярной природы избыточного континуума является немонотонность его спектра, поскольку континуум, как результат бимолекулярного взаимодействия в условиях этих экспериментов, должен описываться гладкой кривой.





**Рис. 3.42.** Континуум водяного пара при комнатной температуре (точки - экспериментальные данные [Odintsova,2016; Ptashnik,2011]) и их аппроксимация моделью (жирная сплошная кривая), включающей вклады стабильных (пунктирная кривая) и метастабильных (точечная кривая) димеров и дальних крыльев линий мономера (тонкая сплошная кривая), рассчитанных с помощью модели (3.22).

Модель (3.22) не претендует на строгое описание всех имеющихся экспериментальных данных во всех частотных диапазонах. Более того, напомним, что наиболее вероятным механизмом суперлоренцева поведения крыла линии является влияние вращения молекул во время соударения (см. разд. 1.2.6). Из этого, в частности, следует, что форма крыла должна зависеть от вращательного состояния молекулы-поглотителя и, следовательно, будет разной для разных линий, изменяясь в пределах полосы спектра. Тем не менее простейшая эмпирическая модель (3.22) позволяет качественно продемонстрировать, что избыточное континуальное поглощение, наблюдаемое в области вращательного спектра водяного пара и в области фундаментальных колебательно-вращательных полос, может быть объяснено в рамках единого подхода как вклад недоучтенных дальних крыльев резонансных линий мономера.

В завершение этого раздела приведем выводы, которые можно сделать на основании рассмотренных здесь исследований.

1. Основным итогом является следующая гипотеза: за формирование континуума водяного пара, который во многом определяет свойства атмосферного континуума, в равной степени ответственны оба механизма — димерное поглощение и дальние крылья интенсивных линий мономера. Эти механизмы обсуждались научным сообществом на протяжении многих десятилетий, но рассматривались как альтернативные (см., например, обзоры [Shine, 2012; Третьяков, 2014] и ссылки там). Однако пренебрежение каждым из них приводит к невозможности адекватного описания имеющихся экспериментальных данных. «Отпечатками пальцев» димеров являются характерные спектральные особенности, проявляющиеся в спектрах континуума как в

области чисто вращательной полосы [Serov, 2014; Odintsova, 2016], так и в пределах полос фундаментальных колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  [Ptashnik, 2011]. Эти особенности не могут быть объяснены поглощением в мономерах. Описание континуума только с помощью димерной модели тоже не удается [Shine, 2016]. Количество димеров, требующихся для объяснения величины наблюдаемого поглощения, значительно превышает максимум, определяемый величиной второго вириального коэффициента уравнения состояния водяного пара, хорошо известной из экспериментов и подтвержденной расчетами из первых принципов. Таким образом, оба этих взаимодополняющих механизма должны в полной мере учитываться в моделях распространения излучения в атмосфере.

2. Простейшие полуэмпирические модели составляющих континуума и методы расчета, рассмотренные в этом разделе, позволяют качественно (на уровне физического описания основного проявления эффекта) проанализировать экспериментально наблюдаемое поглощение и соотнести его резонансную и нерезонансную составляющие с соответствующими физическими механизмами. Эти модели слишком примитивны и не могут быть использованы для точного описания поглощения во всем спектральном диапазоне электромагнитного излучения и во всем диапазоне атмосферных условий.

3. Первостепенным в настоящее время шагом для построения физически обоснованной модели распространения с высокой точностью и предсказательной способностью, требующейся для современных атмосферных приложений, является проведение основательных расчетов из первых принципов формы линии мономолекулярного поглощения с учетом особенностей поведения дальних крыльев и с последующей обобщенной параметризацией результатов расчета. Наиболее перспективными для этого представляются полуклассические траекторные расчеты с применением реального потенциала межмолекулярного взаимодействия [Ivanov, 2016].

4. Для проверки расчетов, а также для уточнения вкладов других составляющих континуума необходимо проведение высокочувствительных широкодиапазонных исследований спектра континуума. Примеры таких исследований в ИК-диапазоне, наглядно демонстрирующие преимущества резонаторной спектроскопии, можно найти в обзоре [Shine, 2016] и приведенных там ссылках. Ключевым фактором является проведение экспериментов в широком диапазоне температур, поскольку разные составляющие континуума должны иметь разную температурную зависимость.

### **Результаты Главы 3**

1. Осуществлены первые непрерывные высокочувствительные широкодиапазонные записи профиля атмосферного поглощения в хорошо контролируемых лабораторных условиях в

диапазонах 110—210, 290—370 и 350—500 ГГц, в которых, в частности, расположены интенсивные диагностические линии водяного пара вблизи частот 183, 325, 380 и 439 ГГц. Продемонстрировано преимущество профиля Ван Флека — Вайскопфа по сравнению с формами Лоренца и Жевакина-Наумова (или Гросса) при анализе широких атмосферных линий. Уточнены параметры формы диагностических линий, попадающих в эти диапазоны [Krupnov, 2000; Tretyakov, 2003, Koshelev, 2007; Tretyakov, 2013].

2. Осуществлено первое лабораторное измерение параметра сдвига одной из важнейших диагностических атмосферных линий водяного пара вблизи 183 ГГц и первое измерение ее интенсивности с точностью около 1% [Tretyakov, 2003].

3. Уточнены частоты, коэффициенты уширения и коэффициенты связи первого порядка по давлению для линий тонкой структуры атмосферного кислорода. Показано, что сечение столкновительного взаимодействия молекул кислорода преимущественно определяется их вращательным состоянием и не зависит от ориентации молекулярного спина [Tretyakov, 2005; Koshelev, 2016].

4. Впервые экспериментально обнаружено и исследовано проявление эффекта столкновительной линий тонкой структуры молекулы кислорода второго порядка по давлению. Разработана версия широко известной в мире модели атмосферного поглощения (Millimeter-wave Propagation Model) учитывающая этот эффект [Makarov, 2011].

5. Показано, что применение формализма внезапной коррекции энергии (Energy Correction Sudden), основанного на прямом численном расчете матрицы столкновительного взаимодействия, позволяет значительно улучшить качество моделирования спектра поглощения тонкой структуры атмосферного кислорода при существенном уменьшении числа эмпирически определяемых параметров [Makarov, 2013].

6. Осуществлено первое экспериментальное обнаружение эффекта столкновительной связи в форме атмосферной диагностической линии вблизи 118-ГГц и уточнение параметров формы линии, включая определение температурной зависимости коэффициента связи и столкновительного уширения, а также измерение интенсивности линии с субпроцентной точностью [Tretyakov, 2004; Tretyakov, 2007-2; Makarov, 2008].

7. Осуществлено первое и пока единственное исследование линий первого вращательного триплета O<sub>2</sub> методом резонаторной спектроскопии при атмосферном давлении. Уточнены параметры формы линий [Tretyakov, 2013-1].

8. Получены наиболее точные к настоящему времени коэффициенты линейной и квадратичной по влажности частей эмпирической аппроксимации атмосферного континуума в диапазоне частот от 110 до 170 ГГц при температурах от 261 до 328 К. Выявлено отклонение темпе-

ратурного показателя квадратичной части континуума от простейшей степенной зависимости при понижении температуры [Koshelev, 2011].

9. Проанализированы все известные к настоящему времени данные о континуальном поглощении излучения см и мм волн атмосферой с целью выбора таких коэффициентов эмпирической модели атмосферного континуума, которые согласуются с лабораторными измерениями и обеспечивают наилучшее согласие расчетного поглощения с результатами радиометрических измерений. Продемонстрирована невозможность согласования между собой данных радиометрии в зенит с результатами лабораторных и полевых измерений на приземных трассах. Указан наиболее вероятный источник проблемы, которым является неопределенность распределения по вертикали поглощающих молекул в модели атмосферного воздуха [Brogniez, 2016; Tretyakov, 2016].

10. Переобработаны известные данные о континуальном поглощении в сухом атмосферном воздухе с учетом эффекта столкновительной связи линий атмосферного кислорода, что позволило уточнить коэффициенты эмпирической аппроксимации сухого континуума для атмосферных приложений [Третьяков, 2016].

11. Впервые экспериментально зарегистрированы и проанализированы вращательно-разрешенные спектры димера воды в условиях близких к атмосферным, что бесспорно подтвердило то, что димеры в связанном состоянии присутствуют в атмосфере в количестве, согласующемся со вторым вириальным коэффициентом. Подтверждены выводы предшествующих работ, что именно димерами обусловлено континуальное поглощение мм волн водяным паром [Tretyakov, 2013-2].

12. Исследована эволюция разрешенного вращательного спектра димера воды при изменении температуры водяного пара от 280 до 320 К и при разбавлении водяного пара воздухом вплоть до атмосферного давления. Уточнены спектроскопические и термодинамические характеристики димера воды [Serov, 2014].

13. Предложена универсальная для всех трех (вращательной и двух колебательных) полос спектра молекулы  $H_2O$  модель формы дальних крыльев линий. Модель позволяет качественно (на уровне описания основного проявления эффекта) проанализировать экспериментально наблюдаемое поглощение в водяном паре при комнатной температуре и соотнести его резонансную и нерезонансную составляющие с соответствующими физическими механизмами [Serov, 2017].

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Подводя краткие итоги, выделим наиболее существенные вклады резонаторной спектроскопии в исследования спектральных особенностей атмосферного поглощения в мм- субмм диапазонах длин волн. При этом особо подчеркнем вклад резонаторной спектроскопии, развиваемой в ИПФ РАН и являющейся предметом данной работы.

1. В области исследования резонансных линий с точки зрения фундаментальной спектроскопии наиболее важным представляется экспериментальное подтверждение справедливости теоретических расчетов формы широких атмосферных линий в частности формы Ван Флека — Вайскопфа для изолированных линий и формы Розенкранца для столкновительно-связанных линий тонкой структуры атмосферного кислорода. Эти две формы резонансных линий используются во всех современных моделях атмосферного поглощения.

То, что форма Ван Флека — Вайскопфа более адекватна, чем форма Лоренца или Гросса, впервые удалось продемонстрировать в работе [Hill, 1986] с помощью параметра асимметрии, характеризующего линейный перекося профиля линии при отстройке частоты от ее центра на величину, равную полуширине линии. Для этого использовались экспериментальные данные о профиле поглощения в районе 22-ГГц диагностической атмосферной линии водяного пара, полученные в работе [Becker, 1946] с помощью резонаторного спектрометра («эхо-коробка»). Значения параметра асимметрии для формы Ван Флека — Вайскопфа хорошо согласовывались с экспериментальными данными, а при использовании форм Лоренца или Гросса отличия выходили за пределы максимально допустимых экспериментальных погрешностей. Первое прямое экспериментальное подтверждение преимущества формы Ван Флека — Вайскопфа по сравнению с формами Лоренца и Гросса было продемонстрировано с помощью нижегородского резонаторного спектрометра на примере анализа профиля 183-ГГц линии при атмосферном давлении.

Свидетельством применимости профиля Розенкранца для описания формы столкновительно связанных линий тонкой структуры атмосферного кислорода является адекватное описание высокоточных экспериментальных данных о 60-ГГц полосе поглощения, полученных с помощью резонаторного спектрометра [Leibe, 1977; 1991]. Первое прямое экспериментальное подтверждение соответствия профиля Розенкранца отдельным линиям тонкой структуры  $O_2$  при атмосферном давлении, было получено с помощью нижегородского резонаторного спектрометра на примере анализа поглощения вблизи 118-ГГц линии кислорода.

2. Вторым по значимости, но, по-видимому, первым по востребованности, является высокоточное исследование столкновительной связи линий тонкой структуры атмосферного кисло-

рода, позволившее получить количественные параметры эффекта, использующиеся в настоящее время во всех моделях распространения мм-субмм излучения.

Первые экспериментальные данные, позволившие определить коэффициенты связи первого порядка по давлению для всех линий тонкой структуры, были сделаны с помощью резонаторного спектрометра Ганса Либе в Институте телекоммуникационных наук, США. Применение нижегородского резонаторного спектрометра позволило уточнить эти данные, определить коэффициенты связи линий второго порядка по давлению, а также найти значения эмпирических коэффициентов связи линий для обобщенной модели ECS.

3. Третьим существенным вкладом является уточнение параметров столкновительного уширения и сдвига линий, измеренных при низких давлениях.

Параметры всех атмосферных линий вплоть до частоты  $\sim 0,5$  ТГц (рис. 3.1) исследовались как с помощью резонаторных спектрометров, так и другими методами. Анализ результатов исследований, показывает, что точность измерений, выполнявшихся с помощью спектрометров, работающих при низких давлениях, во многих случаях оказывалась даже больше, чем с резонаторными спектрометрами, однако доверие к этим данным (и особенно в случае очень небольших для атмосферных линий линейных по давлению сдвигов частоты) многократно выше, если они поддержаны совпадением в пределах статистической погрешности с данными резонаторной спектроскопии. Характерным примером возможных неопределенностей является диагностическая линия паров воды вблизи 22 ГГц. Ее исследования с помощью резонаторной спектроскопии [Liebe, 1969] указывали на линейный с давлением самосдвиг частоты центра линии  $+1.38(8)$  МГц/торр. А измерения с помощью видеоспектрометра [Cazzoli, 2007] дали значительно выходящее за пределы допустимых погрешностей значение  $+0,84(10)$  МГц/торр. Это противоречие до сих пор не разрешено. Отметим, что 22-ГГц линия является единственной атмосферной диагностической линией в диапазоне до 0.5 ТГц, не исследовавшейся с помощью нижегородского резонаторного спектрометра, поскольку создание высокочастотного резонатора в 20-ГГц диапазоне частот потребует изготовления зеркал большого диаметра. Исследования параметров столкновительного уширения и сдвига всех остальных атмосферных линий, выполнявшиеся с помощью нижегородского резонаторного спектрометра, поддержаны одновременными исследованиями с применением спектрометра РАД. Во всех случаях эти два отличающиеся по физическому принципу метода давали результаты, совпадающие в пределах статистической погрешности измерений, что характеризует надежность и высокую точность полученных данных. Такое подтверждение проявления эффекта, продемонстрированное впервые при исследовании 183-ГГц линии, привело к введению в модели распространения сдвига частоты диагностических линий давлением, считавшегося до этого пренебрежимо малым эффектом.

4. Четвертым вкладом является экспериментальная проверка интенсивностей линий. Никакие другие методы не могут сравниться с резонаторной спектроскопией по точности измерения этого параметра линий, что связано с независимостью измеряемого коэффициента поглощения от длины резонатора. По результатам экспертной оценки создателей специализированной базы спектроскопических данных HITRAN неопределенность интенсивностей мм-субмм линий молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  составляет в настоящее время 5—10 %, а кислорода — 10—20 %. Косвенные оценки, основанные на анализе широкодиапазонных колебательно-вращательных спектров, и высокоточные измерения отдельных линий в ИК-диапазоне (см., например, [Polyansky, 2015]), дают основание полагать, что на самом деле точность современных расчетов примерно на порядок выше. Тем не менее только совпадение результатов расчетов интенсивностей многих линий с данными прямых измерений резонаторным методом дает уверенность, что погрешность моделирования диагностических линий, связанная с использованием расчетных интенсивностей линий, вряд ли превысит 1 %.

Для линии водяного пара вблизи 22 ГГц такое отличие менее 3,5% продемонстрировано в работах [Becker, 1959; Liebe-1969]. Для линий тонкой структуры, составляющих 60-ГГц полосу, это отличие составляет менее 2% [Liebe, 1975]. Интенсивность линии водяного пара вблизи 183 ГГц, измеренная с помощью нижегородского резонаторного спектрометра, отличается от результатов современных расчетов менее чем на 1%.

5. Уточнение физической природы связанного с влажностью континуума является одной из главных и давно поставленных проблем в молекулярной спектроскопии. В области исследования континуума в мм-субмм диапазонах длин волн резонаторная спектроскопия находится практически вне конкуренции. Применение других методов исследований лишь подтверждало и дополняло полученную информацию. С помощью резонаторной спектроскопии были изучены зависимости величины континуума от частоты, давления и температуры, что позволило определить значения всех эмпирических коэффициентов, необходимых для моделирования континуума в задачах распространения излучения.

Наиболее точные и надежные в настоящее время значения эмпирических коэффициентов связанного с влажностью атмосферного континуума в мм диапазоне длин волн определены с помощью нижегородского резонаторного спектрометра. Исследования континуума водяного пара с применением именно этого инструмента позволили подтвердить активно дискутирующуюся в течение более полувека гипотезу о существенной роли димеров водяного пара в формировании атмосферного континуума и помогли вплотную приблизиться не только к полному пониманию его природы, но и к количественной оценке его основных составляющих.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

---

### Приложение 1

#### 1.1. Усреднение темпа столкновительной релаксации по относительным и абсолютным скоростям молекул-поглотителей

Время жизни молекулы в заданном состоянии (и тем более в состоянии когерентности с полем) в большинстве случаев практически совпадает с временем между соударениями и зависит от скорости ее движения. При соударении происходит релаксация состояния. Средний темп релаксации в ансамбле молекул находится усреднением по всем возможным скоростям молекул с соответствующим весом, который определяется функцией распределения по скоростям.

Покажем, что усреднение темпа релаксации по абсолютным скоростям поглощающих молекул  $v$  дает в точности такой же результат, как усреднение по их относительным скоростям  $v_r$ , т. е. что  $\langle \Gamma(v) \rangle_v = \langle \Gamma(v_r) \rangle_{v_r}$ .

По определению

$$\langle \Gamma(v) \rangle_v = \int f(v) \Gamma(v) dv, \quad (\text{П1.1})$$

$$\langle \Gamma(v_r) \rangle_{v_r} = \int f(v_r) \Gamma(v_r) dv_r, \quad (\text{П1.2})$$

где функции  $f(v)$  и  $f(v_r)$  являются соответственно распределениями вероятности скоростей поглощающих молекул и их относительных скоростей.

Воспользуемся распределением условных вероятностей  $f(v_r|v)$  и  $f(v|v_r)$ , означающих, соответственно, вероятность того, что молекула имеет относительную скорость  $v_r$  при условии, что ее абсолютная скорость равна  $v$  и наоборот.

Очевидно, что

$$\int f(v) dv = \int f(v_r) dv_r = \int f(v_r|v) dv_r = \int f(v|v_r) dv = 1. \quad (\text{П1.3})$$

Из свойств условной вероятности следует, что



$$dv \cdot f(v) \, dv_r f(v_r | v) = dv_r f(v_r) \, dv \cdot f(v | v_r) . \quad (\text{П1.4})$$

Поскольку

$$\Gamma(v) = \int f(v_r | v) \cdot \Gamma(v_r) dv_r ,$$

то из (П1.1) следует, что

$$\langle \Gamma(v) \rangle_v = \iint f(v) f(v_r | v) \cdot \Gamma(v_r) dv_r dv .$$

Используя соотношение (П1.4) получим

$$\langle \Gamma(v) \rangle_v = \iint f(v_r) f(v | v_r) \cdot \Gamma(v_r) dv_r dv . \quad (\text{П1.5})$$

С учетом (П1.3) выражение (П1.5) переходит в

$$\langle \Gamma(v) \rangle_v = \int f(v_r) \cdot \Gamma(v_r) \, dv_r , \quad (\text{П1.6})$$

что по определению (П1.2) является  $\langle \Gamma(v_r) \rangle_{v_r}$ .

## 1.2. Связь коэффициентов вириального уравнения состояния газа с константами равновесия $K_2$ , $K_3$ и $b_0$

Считаем, что газ в равновесии есть смесь идеальных мономеров, димеров и тримеров. Взаимодействие свободных молекул учитываем как эффективный исключенный объем  $b_0$ . Уравнение состояния такого газа можно записать в виде

$$p(V - b_0) = (v_1 + v_2 + v_3) RT ,$$

где мономер, димер и тример обозначаются соответственно индексами 1, 2 и 3.

Количество вещества в молях:

$$v = \frac{m}{M} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{M} = \frac{v_1 M_1 + v_2 M_2 + v_3 M_3}{M} \approx \frac{v_1 M_1 + v_2 2M_1 + v_3 3M_1}{M_1} = v_1 + 2v_2 + 3v_3 .$$

Переходя к молярным концентрациям  $n_{1,2,3} = \frac{v_{1,2,3}}{V}$ , получаем

$$n = n_1 + 2n_2 + 3n_3 , \quad (\text{П1.16})$$

$$p \left( 1 - \frac{b_0}{V} \right) = (n_1 + n_2 + n_3) RT . \quad (\text{П1.17})$$

Определим константы равновесия как

$$K_2 = K_2^c = \frac{n_2}{n_1^2} , \quad K_3 = K_3^c = \frac{n_3}{n_1^3} .$$

Отметим, что принятое здесь для упрощения последующих выражений обозначение констант равновесия отличается от того, которое использовалось в разд. 1.3.2, где они определялись через парциальные давления. Очевидно, что в используемом здесь приближении, когда газ

рассматривается как смесь идеальных мономеров, димеров и тримеров, константы, определенные через концентрации и через давления, однозначно связаны друг с другом:

$$pV = \nu RT \rightarrow n = \frac{p}{RT}, \quad K_2^c = K_2^p RT, \quad K_3^c = K_3^p (RT)^2.$$

Из (П1.16) получим

$$n = n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3 = n(n_1), \quad (\text{П1.18})$$

а из (П1.7)

$$\frac{p}{RT} = \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{\left(1 - \frac{b_0}{V}\right)}. \quad (\text{П1.19})$$

Для одного моля исходного газа мономеров ( $V = V_m$ )  $n = \frac{1}{V_m}$  из (П1.19) и (П1.18) получим

$$\begin{aligned} \frac{pV_m}{RT} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{1}{n} &= \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{\left(1 - \frac{b_0}{V_m}\right) \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)} = \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{(1 - b_0 n) \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)} = \\ &= \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{(1 - b_0 \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)) \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)} = F(n_1). \end{aligned} \quad (\text{П1.20})$$

Можно выразить  $n_1$  через  $n$  из уравнения 3-й степени (П1.18), подставить в (П1.20) и разложить полученное по степеням  $n$ .

В качестве альтернативы можно воспользоваться обратной функцией:

$$n = f(n_1), \quad n_1 = f^{-1}(n).$$

По определению разложения в ряд:

$$F(n_1(n)) = F(n_1(n))\Big|_{n=0} + \frac{dF}{dn}\Big|_{n=0} \cdot n + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2 F}{dn^2}\Big|_{n=0} \cdot n^2 + \dots$$

По правилам взятия производных от сложной функции:

$$\frac{dF(n_1(n))}{dn} = \frac{dF(n_1)}{dn_1} \cdot \frac{dn_1}{dn} = \frac{dF}{dn_1} \cdot \left(\frac{dn}{dn_1}\right)^{-1}; \quad (\text{П1.21})$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F(n_1(n))}{dn^2} &= \frac{d}{dn} \left( \frac{dF}{dn_1} \cdot \left(\frac{dn}{dn_1}\right)^{-1} \right) = \frac{d^2 F}{dn_1^2} \cdot \frac{dn_1}{dn} \cdot \left(\frac{dn}{dn_1}\right)^{-1} + \frac{dF}{dn_1} \cdot \frac{d}{dn} \left( \left(\frac{dn}{dn_1}\right)^{-1} \right) = \\ &= \frac{d^2 F}{dn_1^2} \cdot \left(\frac{dn}{dn_1}\right)^{-2} + \frac{dF}{dn_1} \cdot \frac{d}{dn_1} \left( \left(\frac{dn}{dn_1}\right)^{-1} \right) \cdot \frac{dn_1}{dn} = \frac{d^2 F}{dn_1^2} \cdot \left(\frac{dn}{dn_1}\right)^{-2} + \frac{dF}{dn_1} \cdot \frac{d}{dn_1} \left( \left(\frac{dn}{dn_1}\right)^{-1} \right) \cdot \left(\frac{dn}{dn_1}\right)^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{П1.22})$$

Таким образом, нахождение коэффициентов разложения функции  $F$  по степеням  $n$  сводится к взятию частных производных от  $F(n_1)$  и от  $n(n_1)$  по  $n_1$ , что не представляет сложности:

$$\frac{dn}{dn_1} = 1 + 4K_2 n_1 + 9K_3 n_1^2. \quad (\text{П1.23})$$

$$\frac{dF}{dn_1} = \left[ \frac{\frac{d}{dn_1}(n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3)}{\left( (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) - b_0 \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)^2 \right)^{-}} - \left( \frac{d}{dn_1} \left( (1 - b_0 \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)) \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) \right) \right) \right] \cdot \left[ \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{\left( (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) - b_0 \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)^2 \right)^2} \right] = \quad (\text{П1.24})$$

$$= \left[ \frac{1 + 2K_2 n_1 + 3K_3 n_1^2}{\left( (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) - b_0 \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)^2 \right)^{-}} - (1 + 4K_2 n_1 + 9K_3 n_1^2 - 2b_0(1 + 4K_2 n_1 + 9K_3 n_1^2)(n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)) \cdot \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{\left( (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) - b_0 \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)^2 \right)^2} \right]$$

Выражение для второго вириального коэффициента  $B = \left. \frac{dF}{dn} \right|_{n=0}$  получается при подстановке (П1.24) и (П1.23) в уравнение (П1.21) и при устремлении  $n_1$  к нулю (при  $n \rightarrow 0$   $n_1 \cong n$ ):

$$B = b_0 - K_2.$$

Аналогично рассчитываем  $\frac{d^2 F}{dn_1^2}$ , подставляем полученное вместе с (П1.23) и (П1.24) в (П1.22) и при устремлении  $n_1$  к нулю получаем искомое выражение для третьего вириального коэффициента:

$$C = \frac{1}{2} \cdot \left. \frac{d^2 F}{dn^2} \right|_{n=0} = b_0^2 + 4K_2^2 - b_0 K_2 - 2K_3.$$

### 1.3. Эмпирическая параметризация второго и третьего вириальных коэффициентов уравнения состояния водяного пара на основе известных термодинамических данных

Учитывая связь молярной плотности ( $\rho_m$ ) с молярным объемом ( $V_m = 1/\rho_m$ ), уравнение (1.48) можно записать в виде

$$\frac{p}{\rho_m RT} = 1 + B(T)\rho_m + C(T)\rho_m^2 + \dots \quad (\text{П1.25})$$

Отсюда следует, что коэффициенты  $B(T)$  и  $C(T)$  могут быть найдены через соответственно первую и вторую частные производные от левой части уравнения (П1.25) по молярной плотности:

$$B(T) = \lim_{\rho_m \rightarrow 0} \left[ \frac{d}{d\rho_m} \left( \frac{p}{\rho_m RT} \right) \right], \quad C(T) = \frac{1}{2} \lim_{\rho_m \rightarrow 0} \left[ \frac{d^2}{d\rho_m^2} \left( \frac{p}{\rho_m RT} \right) \right]. \quad (\text{П1.26})$$

Наиболее полная компиляция известных термодинамических данных водяного пара сделана в работе [Wagner, 2002]. Данные, полученные в этой работе, считаются в настоящее время эталонными. В численном виде они могут быть извлечены из общедоступной базы данных NIST Chemistry Webbook в интервале температур 273—1275 К и давлений 0—1000 МПа ( $\sim 10^4$  атм.). Относительная неопределенность данных, согласно описанию, составляет менее 0,1 %. Программа базы данных для каждой заданной температуры позволяет рассчитать до двухсот ( $p$ ,  $\rho_m$ ) точек с числом значащих цифр до 12. Этого вполне достаточно для аппроксимации точек полиномом шестого — восьмого порядка и однозначного вычисления значений  $B$  и  $C$  по формуле (П1.26) с помощью стандартных расчетных программ.

Для удобства расчетов полученные значения  $B(T)$  можно аппроксимировать той или иной аналитической функцией, например следующего вида [Третьяков, 2011]:

$$F_1(T) = \left(\frac{100}{T}\right)^s \cdot \sum_{i=0}^9 a_i T^i, \quad (\text{П1.27})$$

где  $a_i$  — постоянные коэффициенты (табл. П1.1).

Таблица П1.1

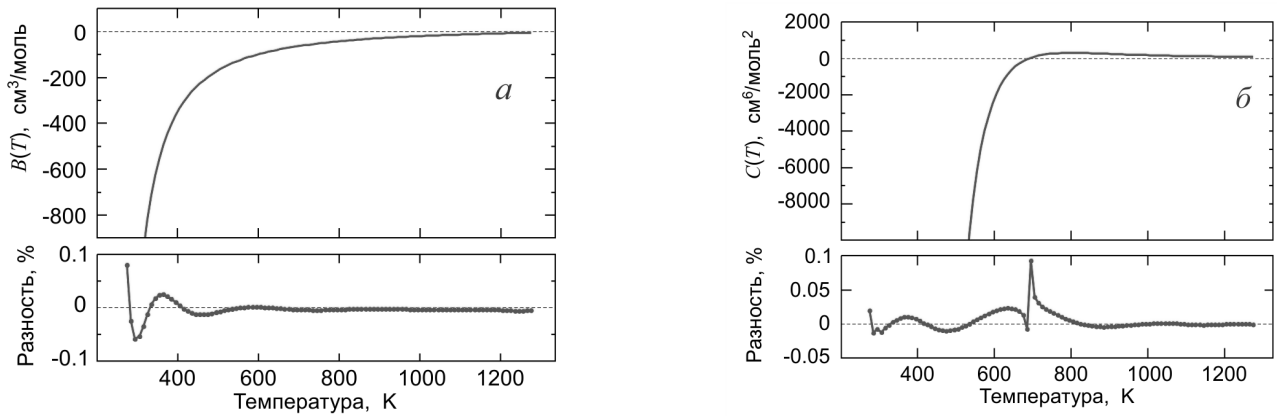
Коэффициенты аппроксимирующей функции (П1.27) для  $B(T)$  и  $C(T)$  для интервала температур 273—1275 К

	$B(T), \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$C(T), \text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2}$
$s$	6	9
$a_0$	$-7,804242 \cdot 10^6$	$-5,2331832 \cdot 10^{11}$
$a_1$	$8,345651 \cdot 10^4$	$4,079161 \cdot 10^9$
$a_2$	$-4,212794 \cdot 10^2$	$-1,7322727 \cdot 10^7$
$a_3$	$1,242946 \cdot 10^0$	$4,6636033 \cdot 10^4$
$a_4$	$-2,409822 \cdot 10^{-3}$	$-8,3911426 \cdot 10^1$
$a_5$	$3,017768 \cdot 10^{-6}$	$1,0171702 \cdot 10^{-1}$
$a_6$	$-2,518957 \cdot 10^{-9}$	$-8,0946594 \cdot 10^{-5}$
$a_7$	$1,350628 \cdot 10^{-12}$	$4,1124096 \cdot 10^{-8}$
$a_8$	$-4,134191 \cdot 10^{-16}$	$-1,2609901 \cdot 10^{-11}$
$a_9$	$5,530774 \cdot 10^{-20}$	$1,9229771 \cdot 10^{-15}$

Степень полинома и число значащих цифр в коэффициентах выбрано таким образом, чтобы относительное отклонение функции от найденных значений  $B$  и  $C$  не превышало относительную точность исходных термодинамических данных (0,1 %) во всем вышеуказанном ин-

тервале температур и давлений. Такая параметризация более точно соответствует исходным термодинамическим данным, чем предшествующие аналоги (см., например, [Harvey, 2004]).

Графики зависимости второго и третьего вириальных коэффициентов от температуры и отклонение численных значений, полученных из эмпирических данных от аппроксимирующей функции (П1.27), показаны на рис. П1.1.



**Рис. П1.1.** Второй (а) и третий (б) вириальные коэффициенты уравнения состояния водяного пара (верхние кривые) и процентное отклонение численных значений, полученных из эмпирических данных [Wagner, 2002] с помощью выражения (П1.25), от аппроксимирующей функции (П1.27) с коэффициентами из табл. П1.1 (нижние кривые).

Отметим, что аппроксимирующая функция (П1.27) дает качественно правильные зависимости при экстраполяции как на более высокие температуры (до  $\sim 1800$  К для  $B(T)$  и до  $\sim 1400$  К для  $C(T)$ ), так и на значительно более низкие температуры.

#### 1.4. Оценка исключенного объема водяного пара

Простейшая оценка величины исключенного объема для водяного пара следует из аналитического решения уравнения состояния Ван-дер-Ваальса для условий, когда жидкая, твердая и газообразная фазы вещества неразличимы (критическая точка), т. е. температура и давление принимают критические значения (см., например, [Матвеев, 1981], гл. 4.):

$$b_0 = \frac{RT_c}{8p_c}. \quad (\text{П1.28})$$

Значения критических параметров для водяного пара хорошо известны (см., например, [Wagner, 2002]):  $T_c = 647,096$  К,  $p_c = 22,0640$  МПа. Их подстановка в (П1.28) дает постоянное для всех температур значение  $b_0 = 30,481$   $\text{cm}^3/\text{mol}$ . Исходя из предположений, сделанных при вы-

воде уравнения Ван-дер-Ваальса, эту величину следует трактовать как физический объем, занимаемый молекулой, в который она не допускает проникновения других молекул.

Более точная трактовка исключенного объема, как некоего эффективного объема, определяющегося диапазоном действия сил притяжения, или, другими словами, объема взаимодействия молекул ( $b_a$ ), зависящего, в частности, от дипольного момента молекул, была предложена в работе [Hirschfelder, 1942]. Авторы этой работы, пользуясь экспериментальными данными о состоянии водяного пара, нашли объем взаимодействия равным  $38,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Эта величина, как наиболее правдоподобная, использовалась для расчетов параметров водяного пара во многих работах вплоть до начала XXI века (см., например, [Scribano, 2006; Harvey, 2004]).

Аналогия термина *объем взаимодействия*, введенного авторами [Hirschfelder, 1942], с *сечением взаимодействия* (см., например, [Матвеев, 1981]), а также связь этого объема с дипольным моментом молекулы и силами притяжения может стать причиной недоразумений. Например, если посчитать объем столкновительного взаимодействия как объем сферы с радиусом, равным среднему радиусу сечения столкновительного взаимодействия молекул водяного пара, находящихся при комнатной температуре в различных вращательных состояниях, то он окажется в 120 раз больше, чем эффективный исключенный объем, определяющий газокинетические свойства пара. Дело в том, что сечение взаимодействия полярных молекул определяется полем диполя, которое даже при учете вращения молекулы медленно спадает с расстоянием. Даже на больших расстояниях это поле оказывается достаточным для изменения вращательного состояния молекулы. Поэтому, говоря об исключенном объеме, определяющем газокинетические свойства газа, более уместно говорить о диапазоне действия сил отталкивания. Эти силы, связанные с перекрыванием электронных орбиталей во взаимодействующих молекулах, являются очень короткодействующими (например, для потенциала Леннард-Джонса [Jones, 1924-1; -2] сила отталкивания спадает как  $1/r^{12}$ ), но именно они и определяют расстояние минимального сближения молекул при соударениях, а следовательно и величину эффективного исключенного объема.

Исходя из этого, радиус эффективного исключенного объема можно оценить по равновесному расстоянию между мономерами в димере, которое соответствует балансу сил притяжения и отталкивания при нулевой температуре. Это расстояние известно с хорошей точностью для многих молекул из спектроскопических экспериментов с низкотемпературными молекулярными пучками. Так, например, для димера воды это расстояние равно  $2,978 \text{ \AA}$  [Keutsch, 2003-1]. Очевидно, что эта величина является верхним пределом для радиуса сферы эффективного газокинетического взаимодействия. Расстояние минимального сближения мономеров несколько меньше равновесного значения. В димере это расстояние зависит от его внутренней энергии, а при соударении свободных молекул оно определяется их суммарной кинетической

энергией. Например, для потенциала Леннард-Джонса (6-12), расстояние минимального сближения для реально достижимых энергий составляет 80—85 % равновесного. Соответственно, радиус сферы эффективного газокинетического взаимодействия молекул воды при больших температурах может быть оценен в 2,38—2,53 Å, а объем сферы составит 34—41 см<sup>3</sup>/моль, что отлично совпадает с упоминавшимися выше значениями 30,5 и 38,5 см<sup>3</sup>/моль, полученными соответственно из решения уравнения Ван-дер-Ваальса и на основе эмпирических термодинамических данных. При низких температурах расстояние наименьшего сближения молекул воды при соударениях практически не отличается от равновесного межъядерного расстояния димера, и соответствующий исключенный объем составляет около 67 см<sup>3</sup>/моль. При больших температурах расстояние наименьшего сближения практически постоянно, что обусловлено очень быстрым ростом сил отталкивания при сближении молекул. Таким образом, исключенный объем с ростом температуры будет сначала резко (по-видимому, экспоненциально) изменяться от ~67 до ~37 см<sup>3</sup>/моль, а затем будет очень медленно уменьшаться, практически оставаясь неизменным.

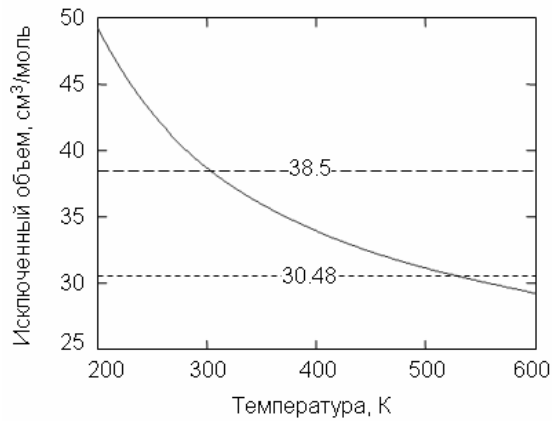
Эти соображения были использованы в работе [Leforestier, 2014] для расчета исключенного объема в классическом смысле, определяемого как половина объема сферы радиуса, равного расстоянию наименьшего сближения жестких молекул-шаров. При этом расстояние наименьшего сближения молекул газа при «лобовом» столкновении рассчитывалось из условия, что вся средняя кинетическая энергия относительного поступательного движения молекулы  $3kT/2$  переходит в потенциальную энергию взаимодействия. (Известно, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул идеального газа в 3-мерном пространстве в соответствии с законом равнораспределения энергии по степеням свободы составляет  $3kT/2$ . Средняя относительная энергия взаимодействующих молекул характеризуется, с одной стороны, приведенной массой, которая вдвое меньше массы одной молекулы, а с другой — тем, что относительная скорость молекул в корень из 2 раз больше абсолютной скорости. Величина  $mV^2/2$  оказывается при этом одинаковой как для средней, так и для средней относительной энергии).

Для расчета использовался потенциал взаимодействия, полученный на основе расчетов из первых принципов [Leforestier, 2012]. Результат показан на рис. П1.2.

Для практических применений результатов численных расчетов удобно воспользоваться аппроксимирующей эмпирической функцией

$$b_0(T) = \exp\left(\frac{135 + 3,26T - 1,84 \cdot 10^{-4} T^2}{T}\right) [\text{см}^3/\text{моль}], \quad (\text{П1.29})$$

отклонение которой от численных данных [Leforestier, 2014] составляет доли процента.



**Рис. П1.2.** Зависимость классического исключенного объема равновесного водяного пара от температуры по результатам расчетов [Leforestier, 2014] с использованием наиболее точного на сегодняшний день потенциала межмолекулярного взаимодействия. Горизонтальные линии — оценки, полученные на основе анализа эмпирических данных [Hirschfelder, 1942] (верхняя) и из решения уравнения Ван-дер-Ваальса (П1.28) по известным критическим параметрам водяного пара (нижняя линия).

Такая, пожалуй, наиболее точная на сегодняшний день оценка подтверждает значения величины исключенного объема, получающиеся из предыдущих рассуждений.

Отметим, что все приведенные здесь оценки носят весьма приближенный характер. Их использование для вычисления значений константы димеризации на основании выражения (1.50) оправдано тем, что в обычных атмосферных условиях  $b_0 \ll B$ . Вычисление исключенного объема, т. е. числа свободных парных состояний молекул при каждой заданной температуре, представляет собой не менее сложную задачу, чем непосредственный расчет константы димеризации. Проведение таких расчетов требует знания полноразмерного потенциала взаимодействия и адекватного учета связанных и метастабильных парных состояний [Vigasin, 2012]. Несмотря на то что методика расчета понятна, ее реализация упирается в весьма существенные вычислительные ресурсы и затраты времени и вплоть до настоящего времени не осуществлялась. Одним из результатов работы [Vigasin, 2012] является подтверждение того, что при правильном расчете исключенный объем сохраняет свой интуитивно понятный физический смысл. Это подтверждение так же является оправданием для использования результатов приведенных здесь оценок.



## 2.1. Смесители-умножители для систем ФАПЧ ЛОВ

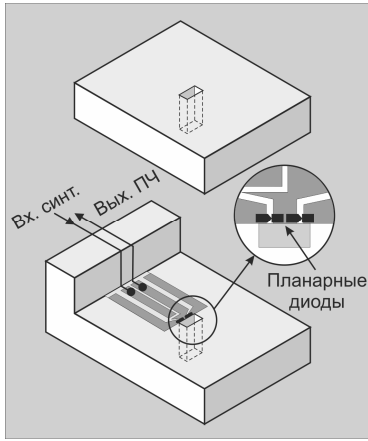
### *Проходной гармонический смеситель миллиметрового диапазона*

Для стабилизации частоты излучения фрязинских ЛОВ миллиметрового диапазона длин волн по гармоникам сигнала микроволнового синтезатора частоты была разработана серия проходных смесителей-умножителей [Tretyakov, 2007-1], удовлетворяющих всем четырем условиям, перечисленным в разд. 2.2.5 (рис. П2.1). Смесители могут быть использованы для ФАПЧ любых управляемых напряжением источников излучения в диапазоне 36-180 ГГц.



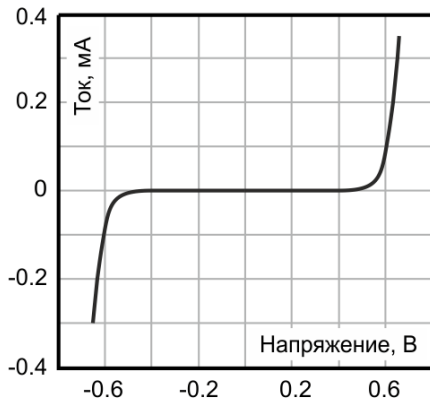
**Рис. П2.1.** Проходные смесители-умножители поддиапазонов 36—53, 53—78, 78—118 и 118—180 ГГц.

Каждый из смесителей состоит из двух плотно состыкованных позолоченных латунных блоков (рис. П2.2). Один из них — крышка, другой — основание, которое содержит все основные элементы смесителя: нелинейный элемент, микрополосковая линия передачи и стандартные высокочастотные коаксиальные разъемы. Один — для подключения входного сигнала микроволнового синтезатора, а второй — для вывода сигнала разностной частоты (сигнала ПЧ) между гармоникой синтезатора и излучением. Пластина микрополосковой линии закреплена в углублении на внутренней поверхности основания. Такое же углубление сделано и в крышке над пластинкой. Два внешних проводника микрополосковой линии соединены с корпусом смесителя. Два внутренних проводника присоединены к коаксиальным разъемам, как показано на рис. П2.2. Разъем ПЧ подключен к проводнику через небольшую дополнительную индуктивность, не пропускающую на этот выход сигнал синтезатора.



**Рис. П2.2.** Конструкция проходного смесителя-умножителя. На вставке — расположение планарных диодов (черным цветом).

В качестве нелинейного элемента установлены два включенных навстречу друг другу планарных высокочастотных диода Шоттки. Вместе они формируют антисимметричную вольт-амперную характеристику (рис. П2.3).

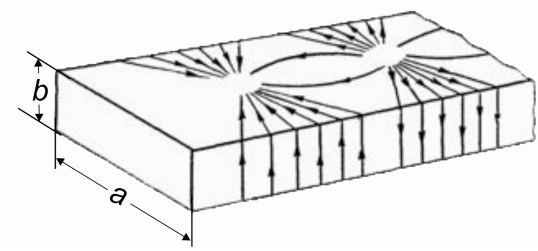


**Рис. П2.3.** Вольт-амперная характеристика нелинейного элемента проходного смесителя.

Такая характеристика делает смеситель более защищенным от разрядов статического электричества и электромагнитных наводок, возникающих при неосторожном подключении смесителя к схеме, по сравнению с однодиодными смесителями, в которых высокое дифференциальное сопротивление обратной ветви характеристики диода приводит к пробое диода наведенным напряжением даже при очень низкой мощности наводки. Такое симметричное включение диодов в смесителях называют балансной схемой. Диоды присоединены к проводникам полосковой линии с помощью токопроводящего клея на самом краю пластинки, как показано на вставке рис. П2.2.

Волновод основного сечения проходит сквозь оба блока. В нижнем блоке край волновода совпадает с краем пластинки полосковой линии. Таким образом, когда оба блока соединены, диоды оказываются в узкой щели на широкой стенке волновода. Излучение источника, распространяясь по волноводу, индуцирует переменные токи с частотой излучения, направленные

вдоль щели в противоположные стороны относительно центра широкой стенки волновода (рис. П2.4).



**Рис. П2.4.** Токи, индуцируемые излучением, распространяющимся в полном металлическом волноводе основного сечения.

Эти токи индуцируют соответствующие переменные токи в диодах, как в параллельных проводниках. Следовательно, по отношению к миллиметровому сигналу диоды соединены параллельно друг другу и в противоположных направлениях, т. е. этот сигнал прикладывается к обоим диодам в одинаковой фазе. Часть мощности излучения, преобразующаяся в ток, текущий через диоды, зависит от ширины щели и от удаленности диодов от края волновода. Сигнал микроволнового синтезатора подается на диоды через полосковую линию. Структура проводников полосковой линии формирует 50%-ный делитель мощности сигнала синтезатора, а соответствующие напряжения, приложенные к диодам, имеют между собой фазовый сдвиг  $\pi$ .

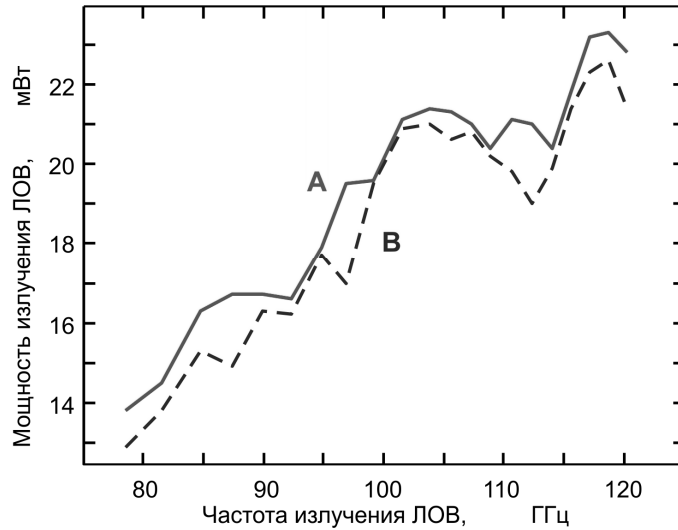
Сигнал ПЧ снимается со средней точки между диодами. Он пропорционален разности токов, текущих через диоды.

При необходимости выходной сигнал смесителя может быть смоделирован цифровым образом в приближении гармонических сигналов с учетом вольт-амперной характеристики диодов и фазовых соотношений между различными составляющими входных сигналов (см., например, [Tretyakov, 2007-1; Ignatov, 2011]).

Отметим, что в идеальном случае, когда оба диода имеют идентичные характеристики и когда амплитуды входных сигналов, приложенных к диодам, одинаковы, сигнал ПЧ дадут только четные гармоники сигнала синтезатора. Однако даже 10 % разницы в амплитудах либо миллиметровых сигналов, либо сигналов синтезатора на диодах приводит к практически монотонно убывающей по амплитуде последовательности сигналов ПЧ с последовательным изменением номера гармоники синтезатора.

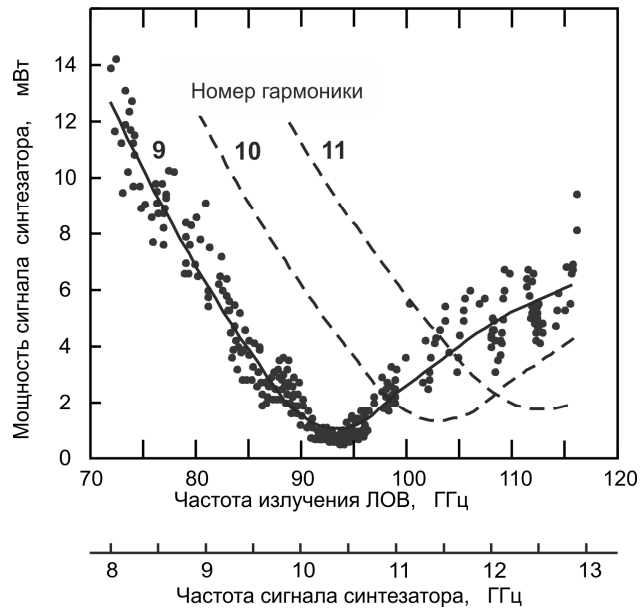
В смесителях использованы диоды типа А91147-1 (предприятие «Салют», Нижний Новгород). Типичные параметры диодов: последовательное сопротивление 10 Ом; общая емкость 8 фФ; максимальная рассеиваемая мощность 15 мВт; граничная частота, определяемая без учета паразитной емкости конструкции, 5 ТГц.

Характеристики смесителя 3-мм диапазона (78—118 ГГц), как типичного представителя серии (см. рис. П2.1), приведены на рис. П2.5 и П2.6.



**Рис. П2.5.** Результат измерения зависимости мощности излучения ЛОВ от частоты с присоединенным проходным смесителем (линия В) и без него (линия А).

На рис. П2.5 приведен результат измерения зависимости мощности излучения ЛОВ от частоты с присоединенным проходным смесителем и без него. Средние относительные потери мощности в смесителе составляют  $4,2 \pm 3,4\%$ .



**Рис. П2.6.** Результат измерения мощности сигнала микроволнового синтезатора, необходимой для генерации сигнала биений излучения ЛОВ и 9-й гармоники синтезатора с мощностью, достаточной для стабильной работы системы ФАПЧ во всем диапазоне рабочих частот ЛОВ. Гладкими линиями показаны аппроксимирующие функции этой зависимости для 9, 10 и 11-й гармоник синтезатора.

Рисунок П2.6 демонстрирует возможность непрерывного сканирования частоты излучения ЛОВ в режиме ФАПЧ во всем рабочем диапазоне частот (72—120 ГГц), используя только одну 9-ю гармонику микроволнового синтезатора. На рисунке показана мощность сигнала микроволнового синтезатора, необходимая для создания сигнала разностной частоты с мощностью в 3,5 мВт, что в несколько раз превышает минимально необходимый для нормального функционирования системы ФАПЧ уровень. Зависимость снималась при непрерывном сканировании частоты излучения ЛОВ в точках, соответствующих минимумам и максимумам стоячих волн в тракте сигнала. Частота и мощность синтезатора подстраивалась на каждом шаге перестройки частоты ЛОВ. Видно, что при мощности 14 мВт можно просканировать весь диапазон рабочих частот ЛОВ в режиме ФАПЧ без всяких подстроек в автоматическом режиме. На этом же рисунке показаны средние зависимости мощности для 10-й и 11-й гармоник синтезатора. Длина проводников микрополосковой линии рассчитывалась так, чтобы смеситель имел наивысшую чувствительность к сигналу микроволнового синтезатора с частотой около 10 ГГц, что и проявляется на рис. П2.6 в виде минимума требуемой мощности вблизи этой частоты.

Потери преобразования гармонических смесителей обычно определяют как отношение мощности сигнала на входе смесителя (имеется в виду мощность миллиметрового излучения, затраченная на получение разностного сигнала) к мощности выходного сигнала (разностный сигнал, или сигнал ПЧ), предполагая, что использовалась оптимальная для преобразования мощность гетеродина (микроволнового синтезатора). Потери преобразования рассматриваемого смесителя составляют от 27 до 33 дБ, причем минимум приходится на мощность излучения около 0,1 мВт. Такие потери проходных смесителей на момент их разработки были сопоставимы или даже несколько лучше, чем потери преобразования 10-ГГц сигнала в известных коммерческих смесителях-умножителях диапазона частот 75—110 ГГц.

## 2.2. Отклик резонатора при быстром цифровом сканировании частоты

В этом разделе решается задача о форме отклика резонатора Фабри-Перо при быстром пошаговом сканировании частоты возбуждающего излучения без фазовых скачков при переключениях.

Высокочастотный резонатор можно с достаточной степенью точности рассматривать как классический осциллятор с затуханием, возбуждаемый внешней гармонической силой. При этом для амплитуды колебаний поля  $A$  справедливо уравнение [Горелик, 1959]

$$\frac{d^2}{dt^2} A + 2\gamma \frac{d}{dt} A + \omega_0^2 A = \frac{F}{m} \cdot \cos(\omega t), \quad (\text{П2.0})$$

где  $t$  — текущее время;  $\omega$  и  $\omega_0$  — круговые частоты, соответственно возбуждающего излучения и собственных колебаний поля в резонаторе;  $\gamma$  — коэффициент затухания;  $m$  — условная масса

осциллятора, отражающая эффективность связи внешнего поля с резонатором;  $F$  — амплитуда внешнего воздействия.

Уравнение (П2.0) характеризует резонатор, возбуждаемый когерентным излучением, как гармонический осциллятор с затуханием и гармонической вынуждающей внешней силой и позволяет найти поле в резонаторе во все моменты времени, т. е. получить модель отклика резонатора при произвольных условиях возбуждения. Однако для решения поставленной в данном разделе задачи нужно знать только амплитуды поля в моменты времени непосредственно перед переключениями частоты. Избыточность общего решения влечет за собой избыточность компьютерных расчетов, что приводит также к увеличению времени эксперимента. Избежать этого можно, если решать задачу со следующими приближениями.

Будем считать, что все колебания происходят на одной частоте, соответствующей центральной частоте резонанса ( $\omega = \omega_0$ ), но с переменной фазой. Ошибка этого предположения невелика, так как в эксперименте используются частоты порядка 100 ГГц, а диапазон сканирования частоты при записи одного резонансного отклика не более 2 МГц. Тогда волну в резонаторе можно складывать с волной источника как две когерентные волны (метод комплексных амплитуд). Отметим, что условие непрерывности фазы, естественное для граничных условий в аналогичных задачах о колебаниях, в данном случае вытекает из принципа действия синтезатора прямого синтеза (см. разд. 2.2.2).

Рассмотрим переходный процесс (эволюцию амплитуды поля) в резонаторе при постоянной частоте излучения источника за интервал времени между переключениями частоты. Для этого введем следующие обозначения:  $\varphi$  — сдвиг фаз между полем излучения источника и реальной частью амплитуды поля в резонаторе;  $\lambda_0$  и  $\lambda$  — резонансная длина волны и длина волны излучения источника соответственно. Тогда изменение фазы на одном периоде колебаний составляет

$$d\varphi_T = (\lambda - \lambda_0)k = ck \left( \frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right) = \frac{2\pi}{f_0} (f_0 - f), \quad (\text{П2.1})$$

где  $k = \omega/c = 2\pi f/c$  — волновое число,  $f = c/\lambda$  и  $f_0 = c/\lambda_0$  — частота излучения источника и центральная частота резонансного отклика.

Пусть  $Y_1, Y_2$  — реальная и мнимая части амплитуды поля в резонаторе. Тогда энергия поля выражается как

$$W = Y_1^2 + Y_2^2. \quad (\text{П2.2})$$

Используя вид решения уравнения (П2.0), уравнения динамики можно записать как

$$\begin{cases} \dot{\varphi} \cdot T = d\varphi_T, & (\text{П2.3}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dot{Y}_1 = -\gamma \cdot Y_1 + \cos \varphi, & (\text{П2.4}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dot{Y}_2 = -\gamma \cdot Y_2 + \sin \varphi, & (\text{П2.5}) \end{cases}$$

где  $T = 1/f_0$  — период колебания поля.

Уравнение (П2.3) имеет следующее решение:

$$\varphi = 2\pi(f_0 - f)t + \varphi_0, \quad (\text{П2.6})$$

где  $\varphi_0$  — это значение фазы в начальный момент времени ( $t = 0$ ), которое определяется из решения уравнений динамики предыдущего переходного процесса на предыдущей частоте излучения источника. Сохранение  $\varphi$  при переключении частоты следует из условий сохранения фазы излучения источника и поля в резонаторе.

Решения уравнений (П2.4) и (П2.5) можно записать в виде

$$Y_{1,2} = C_{1,2}e^{-\gamma t} + A_{1,2} \sin(gt + \varphi_0) + B_{1,2} \cos(gt + \varphi_0), \quad (\text{П2.7})$$

где  $g = 2\pi(f_0 - f)$ . Коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$  определяются из граничных условий с учетом сохранения амплитуд  $Y_{1,2}$  и фазы  $\varphi$  при переключении частоты. Коэффициенты  $A_{1,2}$  и  $B_{1,2}$  можно найти, если подставить решения (П2.7) в уравнения (П2.4) и (П2.5) и приравнять в полученных уравнениях коэффициенты при одинаковых функциях времени. На каждом шаге частоты получаются две невырожденные линейные системы из двух уравнений с двумя неизвестными. Их решение:

$$A_1^n = \frac{g_n}{g_n^2 + \gamma^2}, \quad B_1^n = \frac{\gamma}{g_n^2 + \gamma^2}, \quad A_2^n = \frac{\gamma}{g_n^2 + \gamma^2}, \quad B_2^n = \frac{-g_n}{g_n^2 + \gamma^2}. \quad (\text{П2.8})$$

Индекс  $n$  соответствует номеру шага частоты излучения источника,  $g_n = 2\pi(f_0 - f_n)$ .

Таким образом, зная  $Y_1$ ,  $Y_2$ , и  $\varphi_0$  в один момент переключения частоты вынуждающего излучения, можно найти эти же величины в момент следующего переключения:

$$Y_{1,2}^{n+1} = C_{1,2}^{n+1}e^{-\gamma T_S} + A_{1,2}^{n+1} \sin(g_{n+1}T_S + \varphi_0^{n+1}) + B_{1,2}^{n+1} \cos(g_{n+1}T_S + \varphi_0^{n+1}), \quad (\text{П2.9})$$

где  $C_{1,2}^{n+1} = Y_{1,2}^n - A_{1,2}^n \sin(\varphi_0^{n+1}) - B_{1,2}^n \cos(\varphi_0^{n+1})$ ,  $\varphi_0^{n+1} = g_n T_S + \varphi_0^n$ , а  $T_S$  — интервал времени между переключениями частоты. Пользуясь рекуррентными соотношениями (П2.9), выражениями (П2.8) и полагая, что вдали от резонансной частоты амплитуда поля в резонаторе пренебрежимо мала (на первом шаге частоты все коэффициенты  $A$ ,  $B$  и  $C$  равны нулю), можно получить значения  $Y_1$  и  $Y_2$  на всех частотах возбуждающего излучения. Энергия излучения в резонаторе  $W$  на каждом шаге частоты, которая и определяет вид резонансного отклика, находится по формуле (П2.2). Таким образом, получается численная модель формы отклика резонатора.

Форма принимаемого резонансного отклика при быстром сканировании частоты возбуждающего излучения может также искажаться из-за инерционности принимающих цепей. Рассмотрение этого вопроса имеет непосредственную практическую ценность для поставленной задачи. Наиболее перспективными для применения в резонаторных спектрометрах миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов являются охлаждаемые жидким гелием болометры на горячих электронах. Они имеют значительные преимущества по широкодиапазонности, чувст-

вительности и равномерности амплитудно-частотной характеристики по сравнению с другими типами приемников. Однако скорость реакции у болометров ограничена частотами менее 1 МГц. Лучшие современные малозумящие усилители, используемые в качестве видеоусилителей сигнала излучения, принимаемого детектором, также имеют полосу  $\sim 1$  МГц и менее. Кроме того, в эксперименте иногда используется преднамеренное сужение полосы пропускания приемника для фильтрации высокочастотных шумов. Значительное сужение полосы приводит также к уменьшению амплитуды полезного сигнала. Моделирование искажения формы сигнала позволяет выбрать оптимальную полосу приемных цепей при заданной скорости сканирования, соответствующую наибольшему значению отношения полезного сигнала к шуму.

Инерционность принимающих цепей можно учесть следующим уравнением:

$$\dot{W}_R = \frac{1}{\tau_R}(W - W_R), \quad (\text{П2.10})$$

где  $W$  — энергия в резонаторе,  $W_R$  — принимаемый сигнал, а  $\tau_R$  — постоянная времени принимающих цепей, связанная с шириной полосы приемника  $\Delta\nu_R = 1/(2\pi\tau_R)$ . Зависимость энергии в резонаторе от времени находится подстановкой уравнений (П2.7) в (П2.2):

$$W = (C_1^2 + C_2^2) \cdot e^{-2\gamma t} + \frac{1}{g^2 + \gamma^2} + [A_3 \sin(gt + \varphi_0) + B_3 \cos(gt + \varphi_0)] \cdot e^{-\gamma t}, \quad (\text{П2.11})$$

где  $A_3 = \frac{2}{g^2 + \gamma^2}(g \cdot C_2 + \gamma \cdot C_1)$ ,  $B_3 = \frac{2}{g^2 + \gamma^2}(\gamma \cdot C_2 - g \cdot C_1)$ .

Общее решение уравнения (П2.10) при  $\gamma \neq \gamma_R$ , где  $\gamma_R = 1/\tau_R$ , выражается в виде

$$W_R = \frac{1}{g^2 + \gamma^2} + [A_4 \sin(gt + \varphi_0) + B_4 \cos(gt + \varphi_0)] \cdot e^{-\gamma t} + C_4 e^{-2\gamma t} + C_5 e^{-\gamma_R t}, \quad (\text{П2.12})$$

где  $A_4 = \gamma_R \frac{gB_3 + (\gamma_R - \gamma)A_3}{g^2 + (\gamma_R - \gamma)^2}$ ,  $B_4 = \gamma_R \frac{(\gamma_R - \gamma)B_3 - gA_3}{g^2 + (\gamma_R - \gamma)^2}$ ,  $C_4 = \frac{\gamma_R(C_1^2 + C_2^2)}{\gamma_R - 2\gamma}$ .

Величина принимаемого сигнала в момент его измерения находится из уравнения (П2.12) подстановкой интервала времени между переключениями частоты вместо  $t$ .  $C_5$  определяется из граничных условий с учетом сохранения  $W_R$  при переключении частоты. Искомое рекуррентное соотношение, позволяющее получить величину принимаемого сигнала на каждом шаге частоты возбуждающего излучения, т. е. форму резонансного отклика, имеет вид

$$W_R^{n+1} = \left[ W_R^n - \left( \frac{1}{g_n^2 + \gamma^2} + A_4^n \sin(\varphi_0^{n+1}) \right) \cdot e^{-\gamma T_s} + B_4^n \cos(\varphi_0^{n+1}) \cdot e^{-\gamma T_s} + C_4^n e^{-2\gamma T_s} \right] \cdot e^{-\gamma_R T_s} + \frac{1}{g_{n+1}^2 + \gamma^2} + A_4^{n+1} \sin(g_{n+1} T_s + \varphi_0^{n+1}) \cdot e^{-\gamma T_s} + B_4^{n+1} \cos(g_{n+1} T_s + \varphi_0^{n+1}) \cdot e^{-\gamma T_s} + C_4^{n+1} \cdot e^{-2\gamma T_s}. \quad (\text{П2.13})$$

Модель отклика (П2.13) не позволяет, к сожалению, использовать существующие в настоящее время многочисленные программные пакеты, осуществляющие математическую под-



гонку численных параметров аналитических функций и добивающиеся их наилучшего соответствия экспериментальным данным.

Ниже приводится алгоритм, позволяющий написать программу, которая подгоняет параметры формы модельного отклика резонатора (П2.13) под экспериментальную запись. Основой алгоритма является оценочная функция:

$$E = \sum_{n=1}^k (W_n^{mod} - W_n^{exp})^2, \quad (\text{П2.14})$$

где  $k$  — число шагов частоты (число точек на отклике),  $W_n^{mod}$  — амплитуда модельного отклика на  $n$ -м шаге частоты возбуждающего излучения, а  $W_n^{exp}$  — амплитуда экспериментального отклика. Функция (П2.14) должна быть минимизирована по всем своим неопределенным аргументам, к которым относятся коэффициент затухания  $\gamma$ , амплитуда и сдвиг отклика по частоте. К определенным аргументам относятся те, которые известны из условий эксперимента, а именно: величина шага частоты, время между переключениями, число шагов по частоте, постоянная времени принимающих цепей. В точке минимума оценочной функции обращаются в нуль ее первые производные по всем неопределенным аргументам. Для нахождения нулей производных оценочной функции используется многомерный метод Ньютона (метод касательных). Для одномерной функции  $f(x)$  суть метода состоит в поиске последовательных приближений к решению уравнения  $f(x) = 0$  с помощью формулы

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_n}} \quad (\text{П2.15})$$

Вместо аргумента  $x$ , соответствующего одномерному случаю, вводится вектор неопределенных аргументов оценочной функции (П2.14)  $\vec{X}$ , а функции  $f(x)$  соответствует вектор производных оценочной функции:

$$\vec{Y}(\vec{X}) = \nabla E(\vec{X}). \quad (\text{П2.16})$$

Вместо производных  $\frac{df(x)}{dx}$  получим матрицу:

$$F = \begin{pmatrix} \frac{\partial Y_1}{\partial X_1} & \frac{\partial Y_2}{\partial X_1} & \frac{\partial Y_3}{\partial X_1} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial X_2} & \frac{\partial Y_2}{\partial X_2} & \frac{\partial Y_3}{\partial X_2} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial X_3} & \frac{\partial Y_2}{\partial X_3} & \frac{\partial Y_3}{\partial X_3} \end{pmatrix}, \quad (\text{П2.17})$$

а рекуррентное соотношение (П2.15) принимает вид

$$\vec{X}_{n+1} = \vec{X}_n - F^{-1}(\vec{X}_n) \vec{Y}_n. \quad (\text{П2.18})$$

Значения аргументов оценочной функции, получаемые из соотношения (П2.18) после необходимого числа итераций, соответствуют параметрам модельного отклика резонатора, подходящего наилучшим образом под экспериментальный отклик. В качестве стартовой точки выступают значения аргументов в малой окрестности ожидаемых результатов, которые могут быть получены экспериментально из предварительных записей. Программирование приведенных выражений не представляет сложности.

## ЛИТЕРАТУРА

- [Берштейн, 1958] *Берштейн И. Л.* Фазовая автоподстройка частоты генераторов сантиметровых волн / И. Л. Берштейн, В. Л. Сибиряков // Радиотехника и электроника. — 1958. — Т. 3. — С. 290—291.
- [Борн, 1973] *Борн М.* Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. — М. : Наука, 1973. — 720 с.
- [Буренин, 1979] *Буренин А. В.* Таблицы спектральных линий. Вращательный спектр сероокиси углерода OCS / А. В. Буренин, А. Н. Вальдов, В. М. Демкин, Е. Н. Карякин, А. Ф. Крупнов, С. М. Щапин. — М. : Изд-во АН СССР (Научный совет по спектроскопии), 1979. — 142 с.
- [Валитов, 1969] Техника субмиллиметровых волн / ред. Р. А. Валитов. — М. : Сов. радио, 1969. — 477 с. — С. 328—340.
- [Вигасин, 1983] *Вигасин А. А.* Вращательный спектр димеров (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> при атмосферных условиях / А. А. Вигасин, Г. В. Членова // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. — 1983. — Т. 19, вып. 7. — С. 703—708.
- [Викторова, 1966] *Викторова А. А.* Поглощение микрорадиоволн в воздухе димерами водяного пара / А. А. Викторова, С. А. Жевакин // Докл. Акад. наук СССР. — 1966. — Т. 171, № 5. — С. 1061—1064.
- [Викторова, 1970] *Викторова А. А.* Вращательный спектр димера водяного пара / А. А. Викторова, С. А. Жевакин // Докл. Акад. наук СССР. — 1970. — Т. 194, № 3. — С. 540—543.
- [Власов, 2010] *Власов С. Н.* Методы исследования тонких диэлектрических пленок в миллиметровом диапазоне / С. Н. Власов, В. В. Паршин, Е. А. Серов // Журнал теор. физики. — 2010. — Т. 80. — С. 73—79.
- [Гальцев, 1978] *Гальцев А. П.* Расчет формы ИК-полос поглощения газов методами статистического моделирования / А. П. Гальцев, В. В. Цуканов // Оптика и спектроскопия. — 1978. — Т. 45, № 1. — С. 75—80.
- [Глаубер, 2006] *Глаубер Р. Дж.* Современная оптика в новом свете / Р. Дж. Глаубер, Д. Л. Холл, Т. В. Хэнш // УФН. — 2006. — Т. 176. — С. 1341.
- [Глинка, 2003] *Глинка Н. Л.* Общая химия / Н. Л. Глинка. — Изд. 30-е, испр. — М. : Интеграл-Пресс, 2003. — 728 с.
- [Голант, 1965] *Голант М. Б.* Серия широкодиапазонных генераторов малой мощности миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов волн / М. Б. Голант, Р. Л. Виленская, Е. А.

- Зюлина, З. Ф. Каплун, А. А. Негирев, В. А. Парилов, Е. Б. Реброва, В. С. Савельев // Приборы и техника эксперимента. — 1965. — № 4. — С. 136—139.
- [Голант, 1969] *Голант М. Б.* Широкодиапазонные генераторы субмиллиметрового диапазона волн / М. Б. Голант, З. Т. Алексеенко, З. С. Короткова, Л. А. Лункина, А. А. Негирев, О. П. Петрова, Т. Б. Реброва, В. С. Савельев // Приборы и техника эксперимента. — 1969. — № 3. — С. 231—232.
- [Горелик, 1959] *Горелик Г. С.* Колебания и волны. Введение в акустику, радиофизику и оптику / Г. С. Горелик. — 2-е изд. — М. : Физматлит, 1959. — 572 с.
- [Дрягин, 1966] *Дрягин Ю. А.* Измерения атмосферного поглощения радиоволн в диапазоне 1,36—3,0 мм / Ю. А. Дрягин, А. Г. Кисляков, Л. М. Кукин, А. И. Наумов, Л. И. Федосеев // Изв. вузов. Радиофизика. — 1966. — Т. 9, № 6. — С. 1078—1084.
- [Жевакин, 1963] *Жевакин С. А.* О коэффициенте поглощения электромагнитных волн водяными парами в диапазоне 10 мкм — 2 см / С. А. Жевакин, А. П. Наумов // Изв. вузов. Радиофизика. — 1963. — Т. 6, № 4. — С. 674—694.
- [Жевакин, 1966] *Жевакин С. А.* Поглощение 3—7,5 мм волн в атмосфере Земли / С. А. Жевакин, А. П. Наумов // Изв. вузов. Радиофизика. — 1966. — Т. 9, № 3. — С. 433—450.
- [Катков, 1995] *Катков В. Ю.* Экспериментальные оценки величины температурной зависимости квадратичной по влажности воздуха компоненты коэффициента поглощения атмосферного водяного пара в диапазоне 140—470 ГГц / В. Ю. Катков, Б. А. Свердлов, Н. И. Фурашов // Изв. вузов. Радиофизика. — 1995. — Т. 38, № 12. — С. 1278—1292.
- [Крупнов, 1992] *Крупнов А. Ф.* Температурная зависимость самоуширения спектральной линии  $3_{13}$ — $2_{20}$  паров воды / А. Ф. Крупнов, В. Н. Марков // Оптика атмосферы и океана. — 1992. — Т. 5, № 2. — С. 214—215.
- [Крупнов, 2007] *Крупнов А. Ф.* О возможности экспериментального наблюдения отдельных вращательных линий димера воды в равновесной газовой фазе / А. Ф. Крупнов, Н. Ф. Зобов // Оптика атмосферы и океана. — 2007. — Т. 20, № 9. — С. 1—4.
- [Куликов, 2015] *Куликов М. Ю.* Одновременные микроволновые измерения концентрации озона и температуры средней атмосферы с поверхности земли / М. Ю. Куликов, А. А. Красильников, А. А. Швецов, Л. И. Федосеев, В. Г. Рыскин, Л. М. Кукин, Д. Н. Мухин, М. В. Беликович, Д. А. Караштин, Н. К. Скалыга, А. М. Фейгин // Изв. вузов. Радиофизика. — 2015. — Т. 58, № 6. — С. 454—464.
- [Кулешов, 1971] Исследование возможности создания комплекта радиоизмерительных приборов субмиллиметрового диапазона : отчет о НИР (заключ.) : шифр «Олива» / Ин-т радио-

- физики и электроники АН УССР ; рук. Е. М. Кулешов ; исполн.: М. С. Яновский [и др.]. — Харьков, 1971. — 211 с. — Библиогр.: с. 201—208. — Инв. № 2.
- [Ландау, 1982] *Ландау Л. Д.* Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 1982. — 620 с. — (Теоретическая физика ; т. 8).
- [Ландау, 1988] *Ландау Л. Д.* Механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 1988. — 216 с. — (Теоретическая физика ; т. 1).
- [Матвеев, 1981] *Матвеев А. Н.* Молекулярная физика / А. Н. Матвеев. — М. : Высшая школа, 1981. — 400 с.
- [Овсянников, 2005] *Овсянников Р. И.* Определение потерь в резонаторе Фабри — Перо по форме его отклика при быстром сканировании частоты возбуждающего излучения / Р. И. Овсянников, М. Ю. Третьяков // Радиотехника и электроника. — 2005. — Т. 50, № 12. — С. 1—9.
- [Паршин, 2009] *Паршин В. В.* Аппаратурный комплекс и результаты прецизионных исследований распространения мм- и субмм-волн в конденсированных средах и атмосфере / В. В. Паршин, М. Ю. Третьяков, М. А. Кошелев, Е. А. Серов // Изв. вузов. Радиофизика. — 2009. — Т. 52, № 8. — С. 583—594.
- [Паршин, 2013] *Паршин В. В.* Криогенный резонаторный комплекс / В. В. Паршин, Е. А. Серов, Г. М. Бубнов, В. Ф. Вдовин, М. А. Кошелев, М. Ю. Третьяков // Изв. вузов. Радиофизика. — 2013. — Т. 56, № 8/9. — С. 614—621.
- [Раутиан, 1966] *Раутиан С. Г.* Влияние соударений на доплеровскую ширину спектральных линий / С. Г. Раутиан, И. И. Собельман // УФН. — 1966. — Т. 90, № 2. — С. 209—236.
- [Раутиан, 2001] *Раутиан С. Г.* Универсальный асимптотический контур спектральной линии при малом доплеровском уширении // Оптика и спектроскопия. — 2001. — Т. 90, № 1. — С. 36—47.
- [Рядов, 1966] *Рядов В. Я.* Ширина линии поглощения водяного пара  $\lambda = 0,92$  мм / В. Я. Рядов, Н. И. Фурашов // Изв. вузов. Радиофизика. — 1966. — Т. 9, № 6. — С. 1073—1077.
- [Рядов, 1968] *Рядов В. Я.* Исследование ширины и интенсивности спектральной линии  $1/\lambda_{ij} = 12,67$  см<sup>-1</sup> атмосферного водяного пара / В. Я. Рядов, Н. И. Фурашов // Оптика и спектроскопия. — 1968. — Т. 24, № 2. — С. 186—194.
- [Рядов, 1975] *Рядов В. Я.* О ширинах и интенсивностях субмиллиметровых линий поглощения вращательного спектра водяного пара / В. Я. Рядов, Н. И. Фурашев // Изв. вузов. Радиофизика. — 1975. — Т. 18, № 3. — С. 358—370.
- [Третьяков, 2007] *Третьяков М. Ю.* Континуальное поглощение в смеси водяного пара с азотом в диапазоне 100—210 ГГц / М. Ю. Третьяков, М. А. Кошелев, И. А. Коваль,

- В. В. Паршин, Ю. А. Дрягин, Л. М. Кукин, Л. И. Федосеев // Оптика атмосферы и океана. — 2007. — Т. 20, № 2. — С. 101—105.
- [Третьяков, 2008] *Третьяков М. Ю.* Прецизионные измерения столкновительных параметров спектральных линий с помощью спектрометра с радиоакустическим детектированием поглощения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах / М. Ю. Третьяков, М. А. Кошелев, Д. С. Макаров, М. В. Тонков // Приборы и техника эксперимента. — 2008. — Т. 51, № 1. — С. 87—98.
- [Третьяков, 2010] *Третьяков М. Ю.* Стабилизация частоты излучения первичного источника субтерагерцового диапазона частотной гребенкой фемтосекундного лазера / М. Ю. Третьяков, А. П. Шкаев, А. М. Киселев, С. Б. Бодров, А. В. Андрианов, Д. С. Макаров // Письма в ЖЭТФ. — 2010. — Т. 91, № 5. — С. 240—243.
- [Третьяков, 2011] *Третьяков М. Ю.* Равновесное термодинамическое состояние водяного пара и столкновительное взаимодействие молекул / М. Ю. Третьяков, Е. А. Серов, Т. А. Одинцова // Изв. вузов. Радиофизика. — 2011. — Т. 54, № 10. — С. 778—796.
- [Третьяков, 2014] *Третьяков М. Ю.* Димер воды и атмосферный континуум / М. Ю. Третьяков, М. А. Кошелев, Е. А. Серов, В. В. Паршин, Т. А. Одинцова, Г. М. Бубнов // УФН. — 2014. — Т. 184, № 11. — С. 1199—1215.
- [Третьяков, 2015] *Третьяков М. Ю.* Столкновительно-индуцированный дипольный момент и континуальное поглощение мм-субмм-волн в водяном паре / М. Ю. Третьяков, А. А. Сысоев, Т. А. Одинцова, А. А. Кюберис // Изв. вузов. Радиофизика. — 2015. — Т. 58, № 4. — С. 287—303.
- [Третьяков, 2016] *Третьяков М. Ю.* Высокоточная резонаторная спектроскопия атмосферных газов в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн / М. Ю. Третьяков. — Нижний Новгород : ИПФ РАН, 2016. — 320 с. ISBN 978-5-8048-0117-6.
- [Фурашов, 1996] *Фурашов Н. И.* Исследование поглощения электромагнитного излучения чистым водяным паром на частотах вблизи 1,5 ТГц / Н. И. Фурашов, Б. А. Свердлов, С. Н. Черняев // Изв. вузов. Радиофизика. — 1996. — Т. 39, № 9. — С. 1129—1137.
- [Шахгильдян, 1972] *Шахгильдян В. В.* Системы фазовой автоподстройки частоты / В. В. Шахгильдян, А. А. Ляховкин. — М. : Связь, 1972. — 447 с.
- [Шанин, 2003] *Шанин В. Н.* Автоматизированный резонаторный спектрометр миллиметрового диапазона для исследования малого поглощения в газах / В. Н. Шанин, В. В. Доровских, М. Ю. Третьяков, В. В. Паршин, А. П. Шкаев // Приборы и техника эксперимента. — 2003. — Т. 6. — С. 79—85.
- [Швецов, 2011] *Швецов А. А.* Наземное зондирование термической структуры средней атмосферы в диапазоне частот 50—60 ГГц / А. А. Швецов, Д. А. Караштин, Л. И. Федосеев, Д.

Н. Мухин, Н. К. Скалыга, О. С. Большаков, А. М. Фейгин // Изв. вузов. Радиофизика. — 2011. — Т. 54, № 8/9. — С. 631—639.

- [Albert, 1998] *Albert S.* FASSST: A new gas-phase analytical tool / S. Albert, D. T. Petkie, R. P. A. Bettens, S. P. Belov, F. C. De Lucia // *Analytical Chemistry*. — 1998. — Vol. 70, № 21. — P. 719A—727A.
- [Alder, 1998] *Alder J. F.* Quantitative millimetre wavelength spectrometry. Part IV. Response curves for oxygen in carbon dioxide and nitrogen at 60 GHz / J. F. Alder, J. G. Baker // *Analytica Chimica Acta*. — 1998. Vol. 367. — P. 245—253.
- [Allin, 1967] *Allin E. J.* Spectroscopy research at the McLennan physical laboratories of the University of Toronto / E. J. Allin, A. D. May, B. P. Stoichef, J. C. Stryland, H. L. Welsh // *Applied Optics*. — 1967. — Vol. 6, iss. 10. — P. 1597—1608.
- [Anderson, 1951] *Anderson R. S.* Resonant absorption of oxygen at 2.5-millimeter wavelength / R. S. Anderson, C. M. Johnson, W. Gordy // *Phys. Rev.* — 1951. — Vol. 83. — P. 1061—1062.
- [Anderson, 1952] *Anderson R. S.* Line-breadths of the microwave spectrum of oxygen / R. S. Anderson, W. V. Smith, W. Gordy // *Phys. Rev.* — 1952. — Vol. 87, № 4. — P. 561—658.
- [Artman, 1954] *Artman J. O.* Absorption of microwaves by oxygen in the millimeter wavelength region / J. O. Artman, G. P. Gordon // *Phys. Rev.* — 1954. — Vol. 96, № 5. — P. 1237—1245.
- [Babcock, 1948] *Babcock H. D.* Fine structure of the red system of atmospheric oxygen bands / H. D. Babcock, L. Herzberg // *Astrophysical J.* — 1948. — Vol. 108. — P. 167—190.
- [Baranger, 1958] *Baranger M.* Problem of overlapping lines in the theory of pressure broadening // *Phys. Rev.* — 1958. — Vol. 111, № 2. — P. 494—504.
- [Baranov, 2008] *Baranov Yu. I.* Water-vapor continuum absorption in the 800–1250  $\text{cm}^{-1}$  spectral region at temperatures from 311 to 363 K / Yu. I. Baranov, W. J. Lafferty, Q. Ma, R. H. Tipping // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. — 2008. — Vol. 109. — P. 2291—2302.
- [Barrett, 2002] *Barrett J.* Atomic structure and periodicity. — Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2002. — P. 153. — (Basic concepts in chemistry ; vol. 9 of Tutorial chemistry texts).
- [Bartalini, 2014] *Bartalini S.* Frequency-comb-assisted terahertz quantum cascade laser spectroscopy / S. Bartalini, L. Consolino, P. Cancio, P. De Natale, P. Bartolini, A. Taschin, M. De Pas, H. Beere, D. Ritchie, M. S. Vitiello, R. Torre // *Phys. Rev. X*. — 2014. — Vol. 4. — Art. 021006.
- [Bauer, 1985] *Bauer A.* Self- and air-broadened linewidth of the 183 GHz absorption in water vapor / A. Bauer, M. Godon, B. Dutelage // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. — 1985. — Vol. 33, № 2. — P. 167—175.

- [Bauer, 1986] *Bauer A.* Temperature dependence of water-vapor absorption in the wing of the 183 GHz line / A. Bauer, B. Dutelage, M. Godon // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1986. — Vol. 36, № 4. — P. 307—318.
- [Bauer, 1987] *Bauer A.* Temperature and perturber dependences of water-vapor 380 GHz-line broadening / A. Bauer, M. Godon, M. Kheddar // *J. Quant. Spectrosc. Radial. Transfer.* — 1987. — Vol. 37, № 6. — P. 531—539.
- [Bauer, 1989] *Bauer A.* Temperature and perturber dependences of water vapor line-broadening. Experiments at 183 GHz; calculations below 1000 GHz / A. Bauer, M. Godon, M. Kheddar, J.-M. Hartmann // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 1989. — Vol. 41, № 1. — P. 49—54.
- [Bauer, 1991] *Bauer A.* Temperature dependence of water-vapor absorption in linewings at 190 GHz / A. Bauer, M. Godon // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1991. — Vol. 46, № 3. — P. 211—220.
- [Bauer, 1993] *Bauer A.* Absorption by H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O—N<sub>2</sub> mixtures at 153 GHz / A. Bauer, M. Godon, J. Carlier, Q. Ma, R. H. Tipping // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1993. — Vol. 50. — P. 463—475.
- [Bauer, 1995] *Bauer A.* Water vapor absorption in the atmospheric window at 239 GHz / A. Bauer, M. Godon, J. Carlier, Q. Ma // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1995. — Vol. 53. — P. 411—423.
- [Bauer, 1996] *Bauer A.* Absorption of a H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub> mixture in the atmospheric window at 239 GHz; H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub> linewidths and continuum / A. Bauer, M. Godon, J. Carlier, R. R. Gamache // *J. Mol. Spectrosc.* — 1996. — Vol. 176. — P. 45—57.
- [Bauer, 1998] *Bauer A.* Continuum in the windows of the water vapor spectrum. Absorption of H<sub>2</sub>O—Ar at 239 GHz and linewidth calculations / A. Bauer, M. Godon, J. Carlier, R. R. Gamache // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1998. — Vol. 59, № 3—5. — P. 273—285.
- [Bauer, 2001] *Bauer A.* Continuum for H<sub>2</sub>O—X mixtures in the H<sub>2</sub>O spectral window at 239 GHz; X = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Are collision-induced absorption processes involved? / A. Bauer, M. Godon // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2001. — Vol. 69. — P. 277—290.
- [Becker, 1946] *Becker G. E.* Water vapor absorption of electromagnetic radiation in the centimeter wave-length range / G. E. Becker, S. H. Autler // *Phys. Rev.* — 1946. — Vol. 70, № 5—6. — P. 300—307.
- [Beers, 1959] *Beers Y.* Theory of the cavity microwave spectrometer and molecular frequency standard // *Rev. Sci. Instrum.* — 1959. — Vol. 30. — P. 9—16.
- [Bellescize, 1932] *Bellescize H. de.* La réception synchrone // *L'Onde Électrique.* — 1932. — Vol. 11. — P. 230—240.



- [Belov, 2007] *Belov S. P.* Microwave study of the submillimeter spectrum of the H<sub>2</sub>O—HF dimer / S. P. Belov, V. M. Demkin, N. F. Zobov, E. N. Karyakin, A. F. Krupnov, I. N. Kozin, O. L. Polyansky, M. Yu. Tretyakov // *J. Mol. Spectrosc.* — 2007. — Vol. 241. — P. 124—135.
- [Benedict, 1970] *Benedict W. S.* Microwave spectrum and rotational constants for the ground state of D<sub>2</sub>O / W. S. Benedict, S. A. Clough, L. Frenkel, T. E. Sullivan // *J. Chem. Phys.* — 1970. — Vol. 53. — P. 2565.
- [Bentwood, 1980] *Bentwood R. M.* Studies of intermolecular interactions by matrix isolation vibrational spectroscopy / R. M. Bentwood, A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas // *J. Mol. Spectrosc.* — 1980. — Vol. 84. — P. 391—404.
- [Beringer, 1946] *Beringer R.* The absorption of one-half centimeter electromagnetic waves in oxygens // *Phys. Rev.* — 1946. — Vol. 70, № 1/2. — P. 53—57.
- [Berman, 1972] *Berman P. R.* Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral profiles // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1972. — Vol. 12. — P. 1331.
- [Birk, 2012] *Birk M.* Temperature-dependent air broadening of water in the 1250—1750 cm<sup>-1</sup> range / M. Birk, G. Wagner // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2012. — Vol. 113. — P. 889—928.
- [Birnbaum, 1962] *Birnbaum G.* Collision-induced microwave absorption in compressed gases. II. Molecular electric quadrupole moments / G. Birnbaum, A. A. Maryott // *J. Chem. Phys.* — 1962. — Vol. 36. — P. 2032—2036.
- [Bogdanova, 2010] *Bogdanova Ju. V.* Line shape in far wings and water vapor absorption in a broad temperature interval / Ju. V. Bogdanova, O. B. Rodimova // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2010. — Vol. 11. — P. 2298—2307.
- [Boissoles, 2003] *Boissoles J.* Theoretical calculation of the translation-rotation collision-induced absorption in N<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> pairs / J. Boissoles, C. Boulet, R. H. Tipping, A. Brown, Q. Ma // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2003. — Vol. 82. — P. 505—516.
- [Bouteiller, 2004] *Bouteiller Y.* The vibrational spectrum of (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>: Comparison between anharmonic *ab initio* calculations and neon matrix infrared data between 9000 and 90 cm<sup>-1</sup> / Y. Bouteiller, J. P. Perchard // *Chem. Phys.* — 2004. — Vol. 305. — P. 1—12.
- [Bouteiller, 2011] *Bouteiller Y.* The vibrational spectrum of the water dimer: Comparison between anharmonic *ab initio* calculations and neon matrix infrared data between 14000 and 90 cm<sup>-1</sup> / Y. Bouteiller, B. Tremblay, J. P. Perchard // *Chem. Phys.* — 2011. — Vol. 386. — P. 29.
- [Braly, 2000-1] *Braly L. B.* Terahertz laser spectroscopy of the water dimer intermolecular vibrations. I: (D<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> / L. B. Braly, J. D. Cruzan, K. Liu, R. S. Fellers, R. J. Saykally // *J. Chem. Phys.* — 2000. — Vol. 112, iss. 23. — P. 10293—10313.

- [Braly, 2000-2] *Braly L. B.* Terahertz laser spectroscopy of the water dimer intermolecular vibrations. II: (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> / L. B. Braly, K. Liu, M. G. Brown, F. N. Keutsch, R. S. Fellers, R. J. Saykally // *J. Chem. Phys.* — 2000. — Vol. 112, iss. 23. — P. 10314—10326.
- [Brogniez, 2016] *Brogniez H.* A review of sources of systematic errors and uncertainties in observations and simulations at 183 GHz / H. Brogniez, S. English, J.-F. Mahfouf, A. Behrendt, W. Berg, S. Boukabara, S. A. Buehler, P. Chambon, A. Gambacorta, A. Geer, W. Ingram, E. R. Kursinski, M. Matricardi, T. A. Odintsova, V. H. Payne, P. W. Thorne, M. Yu. Tretyakov, J. Wang // *Atmospheric Measurement Techniques (EGU)*. — 2016. № 9. — P. 2207—2221.
- [Brown, 2003] *Brown A.* Collision-induced absorption in dipolar molecule–homonuclear diatomic pairs / A. Brown, R. H. Tipping // *Weakly Interacting Pairs : Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere* / edited by C. Camy-Peyret and A. A. Vigasin. — Dordrecht : Kluwer Academic, 2003. — P. 93—99.
- [Brunt, 1932] *Brunt D.* Notes on radiation in the atmosphere // *Q. J. R. Meteorol. Soc.* — 1932. — Vol. 58. — P. 389—420.
- [Buldyreva, 2013] *Buldyreva J. V.* Line-mixing in absorption bands of linear molecules diluted in high-density rare gases : Measurements and modeling for OCS–He / J. V. Buldyreva, N. A. Gennadiev, N. N. Filippov // *J. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 138. — Art. 164117.
- [Burkhalter, 1950] *Burkhalter J. H.* The fine structure of the microwave absorption spectrum of oxygen / J. H. Burkhalter, R. S. Anderson, W. V. Smith, W. Gordy // *Phys. Rev.* — 1950. — Vol. 79, № 4. — P. 651—655.
- [Burch, 1981] *Burch D. E.* Continuum absorption by atmospheric H<sub>2</sub>O // *Proceedings SPIE*. — 1981. — Vol. 277 : Atmospheric Transmission. — P. 28—39.
- [Buryak, 2015] *Buryak I.* Classical calculation of the equilibrium constants for true bound dimers using complete potential energy surface / I. Buryak, A. A. Vigasin // *J. Chem. Phys.* — 2015. — Vol. 143. — Art. 234304.
- [Bussey, 1959] *Bussey H. E.* Cavity resonators for dielectric spectroscopy of compressed gases / H. E. Bussey, G. Birnbaum // *Review of Scientific Instruments*. — 1959. — Vol. 30. — P. 800—804.
- [Cadeddu, 2007] *Cadeddu M. P.* Effect of the oxygen line-parameter modeling on temperature and humidity retrievals from ground-based microwave radiometers / M. P. Cadeddu, V. H. Payne, S. A. Clough, K. Cady-Pereira, J. C. Liljegren // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. — 2007. — Vol. 45, № 7. — P. 2216—2223.
- [Callen, 1951] *Callen H.B.* Irreversibility and generalized noise / H.B. Callen, T.A. Welton // *Phys. Rev.* — 1951. — Vol. 61. — P. 34-40.

- [Calo, 1974] *Calo J. M.* The calculation of equilibrium mole fractions of polar-polar, nonpolar-polar, and ion dimers / J. M. Calo, J. H. Brown // *J. Chem. Phys.* — 1974. — Vol. 61. — P. 3931—3941.
- [Carter, 1968] *Carter C. J.* Oxygen absorption measurements in the lower atmosphere / C. J. Carter, R. L. Mitchell, E. E. Reber // *Journal of Geophysical Research.* — 1968. — Vol. 73, № 10. — P. 3113—3120.
- [Cazzoli, 2007] *Cazzoli G.* Experimental and theoretical investigation on pressure-broadening and pressure-shifting of the 22.2 GHz line of water / G. Cazzoli, C. Puzzarini, G. Buffa, O. Tarrini // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2007. — Vol. 105. № 3. — P. 438—449.
- [Ciurylo, 1997] *Ciurylo R.* Speed-dependent pressure broadening and shift in the soft collision approximation / R. Ciurylo, J. Szudy // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1997. — Vol. 57. — P. 411—423.
- [Clough, 1973] *Clough S. A.* Dipole moment of water from Stark measurements of H<sub>2</sub>O, HDO, and D<sub>2</sub>O / S. A. Clough, Y. Beers, G. P. Klein, L. S. Rothman // *J. Chem. Phys.* — 1973. — Vol. 59. — P. 2254—2259.
- [Clough, 1980] *Clough S. A.* Theoretical line shape for H<sub>2</sub>O vapor : Application to the continuum / S. A. Clough, F. X. Kneizys, R. Davies, R. Gamache, R. Tipping // *Atmospheric Water Vapor* /ed. by A. Deepak, T. D. Wilkerson, and L. H. Ruhnke. — N. Y. : Academic Press, 1980. — P. 25—46. — (Proceedings of the International Workshop on Atmospheric Water Vapor, Vail, Colorado, September 11–13, 1979).
- [Clough, 1989] *Clough S. A.* Line shape and the water vapor continuum / S. A. Clough, F. X. Kneizys, R. W. Davies // *Atmos. Res.* — 1989. — Vol. 23. — P. 229—241.
- [Cohen, 1991] *Cohen R. C.* Multidimensional intermolecular dynamics from tunable far-infrared laser spectroscopy : Angular-radial coupling in the intermolecular potential of argon–H<sub>2</sub>O / R. C. Cohen, R. J. Saykally // *J. Chem. Phys.* — 1991. — Vol. 95. — P. 7891—7906.
- [Cohen, 1993] *Cohen R.C.* Determination of an improved intermolecular global potential energy surface for Ar–H<sub>2</sub>O from vibration–rotation–tunneling spectroscopy / R. C. Cohen, R. J. Saykally // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98. — P. 6007—6030.
- [Colmont, 1999] *Colmont J.-M.* Measurements and calculations of the halfwidth of two rotational transitions of water vapor perturbed by N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and air / J.-M. Colmont, D. Priem, G. Wlodarczak, R. Gamache // *J. Mol. Spectrosc.* — 1999. — Vol. 193. — P. 233—243.
- [Góra, 2014] *Góra U.* Predictions for water clusters from a first-principles two- and three-body force field / U. Góra, W. Cencek, R. Podeszwa, A. van der Avoird, K. Szalewicz // *J. Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 140. — Art. 194101.

- [Coudert, 1990] *Coudert L.H.* Analysis of the microwave and far infrared spectrum of the water dimer / L. H. Coudert, J. T. Hougen // *J. Mol. Spectrosc.* — 1990. — Vol. 139. — P. 259—277.
- [Coudert, 2009] *Coudert L. H.* Submillimeter spectrum and analysis of vibrational and hyperfine coupling effects in  $(\text{HI})_2$  / L. H. Coudert, S. P. Belov, F. Willaert, B. A. McElmurry, J. W. Bevan, J. T. Hougen // *J. Chem. Phys. Lett.* — 2009. — Vol. 482. — P. 180—188.
- [Cruz-Pol, 1998] *Cruz-Pol S. L.* Improved 22–32 GHz atmospheric absorption model / S. L. Cruz-Pol, C. S. Ruf, S. J. Keihm // *Radio Sci.* — 1998. — Vol. 33, iss. 5. — P. 1319—1333.
- [Cullen, 1979] *Cullen A. L.* Complex source-point theory of the electromagnetic open resonator / A. L. Cullen, P. K. Yu // *Proc. R. Soc. Lond. A.* — 1979. — Vol. 366. — P. 155—171.
- [Curtiss, 1979] *Curtiss L. A.* Studies of molecular association in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  vapors by measurements of thermal conductivity / L. A. Curtiss, D. J. Frurip, M. Blander // *J. Chem. Phys.* — 1979. — Vol. 71. — P. 2703—2711.
- [Dagg, 1975] *Dagg I. R.* Collision induced absorption in  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{H}_2$  at  $2.3 \text{ cm}^{-1}$  / I. R. Dagg, G. E. Reesor, J. L. Urbaniak // *Can. J. Phys.* — 1975. — Vol. 53. — P. 1764—1776.
- [Dagg, 1978] *Dagg I. R.* A microwave cavity measurement of collision-induced absorption in  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}$ , at  $4.6 \text{ cm}^{-1}$  / I. R. Dagg, G. E. Reesor, M. Wong // *Can. J. Phys.* — 1978. — Vol. 56. — P. 1037—1045.
- [De Lucia, 1972] *De Lucia F. C.* Submillimeter microwave spectrum of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  / F. C. De Lucia, P. Helminger, R. Cook, W. Gordy // *Phys. Rev. A.* — 1972. — Vol. 5, iss. 2. — P. 487—490.
- [Dennison, 1940] *Dennison D. M.* The infrared spectra of polyatomic molecules. Part II // *Rev. Mod. Phys.* — 1940. — Vol. 12, № 3. — P. 175—214.
- [Dicke, 1953] *Dicke R. H.* The effect of collisions upon the Doppler width of spectral line // *Phys. Rev.* — 1953. — Vol. 89. — P. 472—473.
- [Dieke, 1927] *Dieke G. H.* The structure of the atmospheric absorption bands of oxygen / G. H. Dieke, H. D. Babcock // *Proc. Nat. Acad. Sci.* — 1927. — Vol. 13. — P. 670—678.
- [Dreizler, 1986] *Dreizler H.* Experiences with microwave Fourier transform spectroscopy of molecular gases // *Mol. Phys.* — 1986. — Vol. 59. — P. 1—28.
- [Drouin, 2007] *Drouin B. J.* Temperature dependent pressure induced linewidths of  $^{16}\text{O}_2$  and  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  transitions in nitrogen, oxygen and air // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2007. — Vol. 105. — P. 450—458.
- [Drouin, 2010] *Drouin B. J.* Terahertz spectroscopy of oxygen,  $\text{O}_2$ , in its  $^3\Sigma_g^-$  and  $^1\Delta$  electronic states / B. J. Drouin, S. Yu, C. E. Miller, H. S. P. Müller, F. Lewen, S. Brünken, H. Habara // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2010. — Vol. 111. — P. 1167—1173.

- [Dryagin, 1992] *Dryagin Yu. A.* A method to measure dielectric parameters in 5–0.5 mm wavelength band / Yu. A. Dryagin, V. V. Parshin // *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*. — 1992. — Vol. 13, № 7. — P. 1023—1032.
- [Dyke, 1974] *Dyke T. R.* Microwave spectrum and structure of hydrogen bonded water dimer / T. R. Dyke, J. S. Muentner // *J. Chem. Phys.* — 1974. — Vol. 60. — P. 2929—2930.
- [Elsasser, 1938-1] *Elsasser W. M.* Far infrared absorption of atmospheric water vapor // *Astrophys. J.* — 1938. — Vol. 87. — P. 497—507.
- [Elsasser, 1938-2] *Elsasser W. M.* Note on atmospheric absorption caused by the rotational water band // *Phys. Rev.* — 1938. — Vol. 53. — P. 768.
- [Emery, 1972] *Emery R.* Atmospheric absorption in the region of 1 mm measurements wavelength // *Infrared Physics*. — 1972. — Vol. 12. — P. 65—79.
- [Endo, 1982] *Endo Y.* Microwave resonance lines of  $^{16}\text{O}_2$  in its electronic ground state ( $X^3\Sigma_g^-$ ) / Y. Endo, M. Mizushima // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1982. — Vol. 21, № 6. — P. L379—L380.
- [Evans, 2000] *Evans J. T.* Aggregation of water molecules : Atmospheric implications / J. T. Evans, V. Vaida // *J. Chem. Phys.* — 2000. — Vol. 113, iss. 16. — P. 6652—6659.
- [Fabian, 1998] *Fabian M.* Analysis of the line profiles of  $\text{CH}_3\text{CN}$  for the  $J = 5-4$  and  $J = 6-5$  rotational transitions / M. Fabian, I. Morino, K. M. T. Yamada // *J. Mol. Spectrosc.* — 1998. — Vol. 190. — P. 232—239.
- [Fano, 1963] *Fano U.* Pressure broadening as a prototype of relaxation // *Phys. Rev.* — 1963. — Vol. 131, № 1. — P. 259—268.
- [Fraser, 1989] *Fraser G. T.* Microwave electric-resonance optothermal spectroscopy of  $(\text{H}_2\text{O})_2$  / G. T. Fraser, R. D. Suenram, L. H. Coudert // *J. Chem. Phys.* — 1989. — Vol. 90. — P. 6077—6085.
- [Fraser, 1990] *Fraser G. T.* Microwave spectrum of  $\text{Ar-H}_2\text{O}$  : Dipole moment, isotopic studies,  $^{17}\text{O}$  quadrupole coupling constants / G. T. Fraser, F. J. Lovas, R. D. Suenram, K. Matsumura // *J. Mol. Spectrosc.* — 1990. — Vol. 144. — P. 97—112.
- [Fraser, 1991] *Fraser G. T.*  $(\text{H}_2\text{O})_2$ : spectroscopy, structure and dynamics // *Int. Rev. Phys. Chem.* — 1991. — Vol. 10. — P. 189—206.
- [Frenkel, 1966-1] *Frenkel L.* Microwave absorption by  $\text{H}_2\text{O}$  vapor and its mixtures with other gases between 100 and 300 Gc/s / L. Frenkel, D. Woods // *Proc. IEEE*. — 1966. — Vol. 54, № 4. — P. 498—505.
- [Frenkel, 1966-2] *Frenkel L.* Microwave absorption in compressed  $\text{CO}_2$  / L. Frenkel, D. Woods // *J. Chem. Phys.* — 1966. — Vol. 44. — P. 2219.

- [Furashov, 1984] *Furashov N. I.* On the anomalies in submillimeter absorption spectrum of atmospheric water vapor / N. I. Furashov, V. Y. Katkov, V. Ya. Ryadov // *Int. J. Infrared Millim. Waves.* — 1984. — Vol. 5, № 7. — P. 971—984.
- [Furashov, 1985] *Furashov N. I.* Humidity dependence of the atmospheric absorption coefficient in the transparency windows centered at 0.88 and 0.73 mm / N. I. Furashov, V. Y. Katkov // *Int. J. Infrared Millim. Waves.* — 1985. — Vol. 6, № 8. — P. 751—764.
- [Füser, 2014] *Füser H.* Terahertz frequency combs theoretical aspects and applications / H. Füser, M. Bieler // *J. Infrared Millim. Terahz. Waves.* — 2014. — Vol. 35. — P. 585—609.
- [Galatry, 1961] *Galatry L.* Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines // *Phys. Rev.* — 1961. — Vol. 122. — Art. 1218.
- [Gamache, 2000] *Gamache R. R.* Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere / R. R. Gamache, S. Kennedy, R. Hawkins, L. S. Rothman // *Journal of Molecular Structure.* — 2000. — Vol. 517/518. — P. 407—425.
- [Gamache, 2003-1] *Gamache R. R.* Half-widths of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$ , and  $\text{D}_2^{16}\text{O}$ . I. Comparison between isotopomers / R. R. Gamache, J. Fischer // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2003. — Vol. 78. — P. 289—304.
- [Gamache, 2003-2] *Gamache R. R.* Half-widths of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$ , and  $\text{D}_2^{16}\text{O}$ . II. Comparison with measurement / R. R. Gamache, J. Fischer // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2003. — Vol. 78. — P. 305—318.
- [Gamache, 2004-1] *Gamache R. R.* An intercomparison of measured pressure-broadening and pressure-shifting parameters of water vapor / R. R. Gamache, J. M. Hartmann // *Can. J. Chem.* — 2004. — Vol. 82. — P. 1013—1027.
- [Gamache, 2004-2] *Gamache R. R.* Collisional parameters of  $\text{H}_2\text{O}$  lines: effects of vibration / R. R. Gamache, J. M. Hartmann // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2004. — Vol. 83. — P. 119—147.
- [Gamache, 2009] *Gamache R. R.*  $\text{N}_2$ -,  $\text{O}_2$ -, and air-broadened half-widths, their temperature dependence, and line shifts for the rotation band of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  / R. R. Gamache, A. L. Laraia // *J. Molec. Spectrosc.* — 2009. — Vol. 257. — P. 116—127.
- [Gebbie, 1969] *Gebbie H. A.* Dimers of the water molecule in the Earth's atmosphere / H. A. Gebbie, W. J. Burroughs, J. Chamberlain, J. E. Harris, R. G. Jones // *Nature.* — 1969. — Vol. 221. — P. 143—145.
- [Gilbert, 1970] *Gilbert J.* A microwave saturation spectrometer for the measurement of linewidth and absolute intensity // *Rev. Sci. Instr.* — 1970. — Vol. 41, iss. 7. — P. 1050—1065.

- [Gimmestad, 1976] *Gimmestad G. G.* Millimetre wave oxygen attenuation measurements / G. G. Gimmestad, D. T. Llewellyn-Jones, H. A. Gebbie // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1976. — Vol. 16. — P. 899—900.
- [Godon, 1992] *Godon M.* Laboratory studies of water vapor absorption in the atmospheric window at 213 GHz / M. Godon, J. Carlier, A. Bauer // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1992. — Vol. 47. — P. 275—285.
- [Godon, 2000] *Godon M.* The continuum of water vapor mixed with methane: absolute absorption at 239 GHz and linewidth calculations / M. Godon, A. Bauer, R. R. Gamache // *Journal of Molecular Spectroscopy.* — 2000. — Vol. 202. — P. 293—302.
- [Gokhale, 1951] *Gokhale B. V.* Strandberg. Line breadths in the 5-mm microwave absorption of oxygen / B. V. Gokhale, M. W. P. Strandberg // *Phys. Rev.* — 1951. — Vol. 84. — P. 844.
- [Golubiatnikov, 2003-1] *Golubiatnikov G. Yu.* Microwave study of the rotational spectrum of oxygen molecule in the range up to 1.12 THz / G. Yu. Golubiatnikov, A. F. Krupnov // *J. Mol. Spectrosc.* — 2003. — Vol. 217. — P. 282—287.
- [Golubiatnikov, 2003-2] *Golubiatnikov G. Yu.* Reinvestigation of pressure broadening parameters at 60-GHz band and single 118.75 GHz oxygen lines at room temperature / G. Yu. Golubiatnikov, M. A. Koshelev, A. F. Krupnov // *J. Mol. Spectrosc.* — 2003. — Vol. 222. — P. 191-197.
- [Golybiatnikov, 2005-1] *Golubiatnikov G. Yu.* Shifting and broadening parameters of the water vapor 183-GHz line ( $3_{13} - 2_{20}$ ) by  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ , and  $\text{Kr}$  at room temperature // *J. Mol. Spectrosc.* — 2005. — Vol. 230, № 2. — P. 196—198.
- [Golubiatnikov, 2006] *Golubiatnikov G. Yu.* Hyperfine structure of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  measured by Lamb-dip technique in the 180–560 GHz frequency range / G. Yu. Golubiatnikov, V. N. Markov, A. Guarnieri, R. Knoechel // *J. Mol. Spectrosc.* — 2006. — Vol. 240. — P. 251—254.
- [Gordon, 1967] *Gordon R. G.* On the pressure broadening of molecular multiplet spectra // *J. Chem. Phys.* — 1967. — Vol. 46. — P. 448—455.
- [Goyette, 1990] *Goyette T. M.* The pressure broadening of the  $3_{13} - 2_{20}$  transition of water between 80 and 600 K / T. M. Goyette, F. C. De Lucia // *J. Mol. Spectrosc.* — 1990. — Vol. 143, № 2. — P. 346—358.
- [Goyette, 1995] *Goyette T. M.* Femtosecond demodulation source for high resolution submillimeter spectroscopy / T. M. Goyette, W. Guo, F. C. De Lucia, J. C. Swartz, H. O. Everitt, B. D. Guenther, E. R. Brown // *Appl. Phys. Lett.* — 1995. — Vol. 67. — P. 3810—3812.
- [Gross, 1955] *Gross E. P.* Shape of collision-broadened spectral lines // *Phys. Rev.* — 1955. — Vol. 97, № 2. — P. 395—403.

- [Hagen, 1903] *Hagen E.* Über Beziehungen des Reflexions- und Emissionsvermögens der Metalle zu ihrem elektrischen Leitvermögen / E. Hagen, H. Rubens // *Annalen der Physik.* — 1903. — Vol. 316, № 8. — S. 873—901.
- [Hartmann, 1994] *Hartmann G. K.* Zeeman splitting of the 61 GHz (9+) O<sub>2</sub> line in the upper atmosphere measured by MAS / G. K. Hartmann, W. Degenhardt, R. Zwick, H. J. Liebe, G. A. Hufford, M. G. Cotton // *IGARSS '94. Surface and Atmospheric Remote Sensing : Technologies, Data Analysis and Interpretation.* — 1994. — Vol. 3. — P. 1338—1340. — (IEEE Conference Publications : Geoscience and Remote Sensing Symposium, 1994).
- [Hartmann, 2008] *Hartmann J.-M.* Collisional effects on molecular spectra : Laboratory experiments and models, consequences for applications / J.-M. Hartmann, C. Boulet, D. Robert. — Amsterdam : Elsevier, 2008. — 411 p.
- [Hartmann, 2013] *Hartmann J.-M.* *Ab initio* calculations of the spectral shapes of CO<sub>2</sub> isolated lines including non-Voigt effects and comparisons with experiments / J.-M. Hartmann, H. Tran, N. H. Ngo, X. Landsheere, P. Chelin, Y. Lu, A.-W. Liu, S.-M. Hu, L. Gianfrani, G. Casa, A. Castrillo, M. Lepère, Q. Delière, M. Dhyne, L. Fissiaux // *Physical Review A.* — 2013. — Vol. 87. — Art. 013403.
- [Harvey, 2004] *Harvey A. H.* Correlation for the second virial coefficient of water / A. H. Harvey, E. W. Lemmon // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 2004. — Vol. 33. — P. 369—376.
- [Hemmi, 1969] *Hemmi C. O.* Pressure broadening of 1.63-mm water vapor absorption line / C. O. Hemmi, A. W. Straiton // *Radio Sci.* — 1969. — Vol. 4. — P. 9—15.
- [Hill, 1954] *Hill R.* Zeeman effect and line breadth studies of the microwave lines of oxygen / R. Hill, W. Gordy // *Phys. Rev.* — 1954. — Vol. 93, № 5. — P. 1019—1022.
- [Hill, 1986] *Hill R. J.* Water vapor-absorption line shape comparison using the 22-GHz line : The Van Vleck–Weisskopf shape affirmed // *Radio Science.* — 1986. — Vol. 21, iss. 3. — P. 447—451.
- [Hirschfelder, 1942] *Hirschfelder J. O.* Second virial coefficients and the forces between complex molecules / J. O. Hirschfelder, F. T. McClure, I. F. Weeks // *J. Chem. Phys.* — 1942. — Vol. 10. — P. 201—211.
- [Hirschfelder, 1948] *Hirschfelder J. O.* The transport properties for non-polar gases / J. O. Hirschfelder, R. B. Bird, E. L. Spatz // *J. Chem. Phys.* — 1948. — Vol. 16. — P. 968—981.
- [Ho, 1968] *Ho W.* Pressure induced microwave absorption in N<sub>2</sub> / W. Ho, I. A. Kaufman, P. Thaddeus // *J. Chem. Phys.* — 1968. — Vol. 49. — P. 3627—3631.
- [Ho, 1971] *Ho W.* Far-infrared collision-induced absorption in CO<sub>2</sub>. I. Temperature dependence / W. Ho, G. Birnbaum, A. Rosenberg // *J. Chem. Phys.* — 1971. — Vol. 55. — P. 1028—1038.



- [Huang, 2008-1] *Huang X.* New *ab initio* potential energy surface and the vibration-rotation-tunneling levels of (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> and (D<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> / X. Huang, B. J. Braams, J. M. Bowman, C. L. Emerson, R. E. A. Kelly, J. Tennyson, G. C. Groenenboom, A. van der Avoird // *J. Chem. Phys.* — 2008. — Vol. 128. — Art. 034312.
- [Huiszoon, 1971] *Huiszoon C.* A high resolution spectrometer for the shorter millimeter wavelength region // *Rev. Sci. Instrum.* — 1971. — Vol. 42, iss. 4. — P. 477—481.
- [Humlíček, 1982] *Humlíček J.* Optimized computation of the Voigt and complex probability functions // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1982. — Vol. 27, № 4. — P. 437—444.
- [Ignatov, 2011] *Ignatov A. A.* Excitation of relaxation oscillations in a semiconductor superlattice by incident waves: efficient terahertz harmonics generation // *Semicond. Sci. Technol.* — 2011. — Vol. 26. — Art. 055015.
- [Ikeda, 2010] *Ikeda T.* High-temperature water under pressure / T. Ikeda, Y. Katayama, H. Saitoh, K. Aoki // *J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 132. — Art. 121102.
- [Ivanov, 2016] *Ivanov S. V.* Quasi-bound complexes in collisions of different linear molecules : Classical trajectory study of their manifestations in rotational relaxation and spectral line broadening // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2016. — Vol. 177. — P. 269—282.
- [Jacquinet-Husson, 2011] *Jacquinet-Husson N.* The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database / N. Jacquinet-Husson, L. Crepeau, R. Armante, C. Boutammine, A. Chédin et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2011. — Vol. 112. — P. 2395—2445.
- [Jones, 1924-1] *Jones J. E.* On the determination of molecular fields. I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A.* — 1924. — Vol. 106. — P. 441—462.
- [Jones, 1924-2] *Jones J. E.* On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A.* — 1924. — Vol. 106, № 738. — P. 463—477.
- [Joubert, 1999] *Joubert P.* A partially correlated strong collision model for velocity- and state-changing collisions application to Ar-broadened HF rovibrational line shape / P. Joubert, J. Bonamy, D. Robert, J. L. Domenech, D. Bermejo // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1999. — Vol. 61. — P. 519—531.
- [Kasai, 2011] *Kasai Y.* The H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub> water vapour complex in the Earth's atmosphere / Y. Kasai, E. Dupuy, R. Saito, K. Hashimoto, A. Sabu, S. Kondo, Y. Sumiyoshi, Y. Endo // *Atmos. Chem. Phys.* — 2011. — Vol. 11. — P. 8607—8612.
- [Kassi, 2012] *Kassi S.* Cavity ring down spectroscopy with  $5 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>-1</sup> sensitivity / S. Kassi, A. Campargue // *J. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 137. — Art. 234201.

- [Kelly, 2010] *Kelly R. E. A.* Water dimer vibration–rotation tunnelling levels from vibrationally averaged monomer wavefunctions / R. E. A. Kelly, J. Tennyson, G. C. Groenenboom, A. van der Avoird // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2010. — Vol. 111. — P. 1262—1276.
- [Keutsch, 2003-1] *Keutsch F. N.* Complete characterization of the water dimer vibrational ground state and testing the VRT(ASP-W)III, SAPT-5st, and VRT(MCY-5f) surfaces / F. N. Keutsch, N. Goldman, H. A. Harker, C. Leforestier, R. J. Saykally // *Mol. Phys.* — 2003. — Vol. 101. — P. 3477—3492.
- [Khintchine, 1934] *Khintchine A.* Korrelationstheorie der stationären stochastischen prozesse // *Mathematische Annalen.* — 1934. — Vol. 109. — S. 604—615.
- [King, 1947] *King G. W.* Expected microwave absorption coefficients of water and related molecules / G. W. King, R. M. Hainer // *Phys. Rev.* — 1947. — Vol. 71, № 7. — P. 433—443.
- [King, 1954] *King W. C.* One-to-two millimeter wave spectroscopy. IV. Experimental methods and results for OCS, CH<sub>3</sub>F, and H<sub>2</sub>O / W. C. King, W. Gordy // *Phys. Rev.* — 1954. — Vol. 93, № 3. — P. 407—412.
- [Kjaergaard, 2003] *Kjaergaard H. G.* Complexes of importance to the absorption of solar radiation / H. G. Kjaergaard, T. W. Robinson, D. L. Howard, J. S. Daniel, J. E. Headrick, V. Vaida // *J. Phys. Chem. A.* — 2003. — Vol. 107. — P. 10680—10686.
- [Kjaergaard, 2008] *Kjaergaard H. G.* Calculation of vibrational transition frequencies and intensities in water dimer : Comparison of different vibrational approaches / H. G. Kjaergaard, A. L. Garden, G. M. Chaban, R. B. Gerber, D. A. Matthews, J. F. Stanton // *J. Phys. Chem. A.* — 2008. — Vol. 112. — P. 4324—4335.
- [Kogelnik, 1966] *Kogelnik H.* Laser beams and resonators / H. Kogelnik, T. Li // *Proceedings of the IEEE.* — 1966. — Vol. 54, № 10. — P. 1312—1329.
- [Kolb, 1958] *Kolb A. C.* Theory of line broadening in multiplet spectra / A. C. Kolb, H. Griem // *Phys. Rev.* — 1958. — Vol. 111. — P. 514—521.
- [Koshelev, 2007] *Koshelev M. A.* Broadening and shifting of the 321-, 325- and 380-GHz lines of water vapor by the pressure of atmospheric gases / M. A. Koshelev, M. Yu. Tretyakov, G. Yu. Golubiatnikov, V. V. Parshin, V. N. Markov, I. A. Koval // *J. Mol. Spectrosc.* — 2007. — Vol. 241. — P. 101—108.
- [Koshelev, 2011] *Koshelev M. A.* Millimeter wave continuum absorption in moist nitrogen at temperatures 261–328 K / M. A. Koshelev, E. A. Serov, V. V. Parshin, M. Yu. Tretyakov // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2011. — Vol. 112. — P. 2704—2712.

- [Koshelev, 2012]. *Koshelev M. A.* Speed dependence of collisional relaxation in ground vibrational state of OCS : Rotational behavior / M. A. Koshelev, M. Yu. Tretyakov, F. Rohart, J.-P. Bouanich // *J. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 136. — Art. 124316.
- [Koshelev, 2015] *Koshelev M. A.* Pressure broadening of oxygen fine structure lines by water / M. A. Koshelev, I. N. Vilkov, M. Yu. Tretyakov // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2015. — Vol. 154. — P. 24—27.
- [Koshelev, 2016] *Koshelev M. A.* Collisional broadening of oxygen fine structure lines : The impact of temperature / M. A. Koshelev, I. N. Vilkov, M. Yu. Tretyakov // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2016. — Vol. 169. — P. 91—95.
- [Krupnov, 1979] *Krupnov A. F.* Modern submillimeter microwave scanning spectroscopy // *Modern aspects of microwave spectroscopy* / ed. G. W. Chantry. — L. : Academic Press, 1979. — 513 p. — P. 217—256.
- [Krupnov, 1994] *Krupnov A. F.* Commercial frequency synthesizer of the 118–178 GHz range / A. F. Krupnov, O. P. Pavlovsky // *Int. J. Infrared Millim. Waves.* — 1994. — Vol. 15, iss. 10. — P. 1611—1624.
- [Krupnov, 1999] *Krupnov A. F.* Precision resonator microwave spectroscopy in millimeter and submillimeter range / A. F. Krupnov, M. Yu. Tretyakov, V. V. Parshin, V. N. Shanin, M. I. Kirillov // *Int. J. Infrared Millim. Waves.* — 1999. — Vol. 20, iss. 10. — P. 1731—1737.
- [Krupnov, 2000] *Krupnov A. F.* Modern millimeterwave resonator spectroscopy of broad lines / A. F. Krupnov, M. Yu. Tretyakov, V. V. Parshin, V. N. Shanin, S. E. Myasnikova // *J. Mol. Spectrosc.* — 2000. — Vol. 202. — P. 107—115.
- [Krupnov, 2001] *Krupnov A. F.* Phase lock-in of mm/submm backward wave oscillators: development, evolution and applications // *Int. J. Infrared Millim. Waves.* — 2001. — Vol. 22, iss. 1. P. 1-18.
- [Krupnov, 2002-1] *Krupnov A. F.* Asymmetry of 118 GHz line in the earth atmosphere: pressure shift as a new element in atmospheric lines / A. F. Krupnov, A. A. Shvetsov // *Radio Science.* — 2002. — Vol. 37, № 4. — Art. 1056.
- [Krupnov, 2002-2] *Krupnov A. F.* Pressure Broadening of the Rotational Line of Oxygen at 425 GHz / A. F. Krupnov, G. Yu. Golubiatnikov, V. N. Markov, D. A. Sergeev // *J. Mol. Spectrosc.* — 2002. — Vol. 215. — P. 1—3.
- [Krupnov, 2009] *Krupnov A. F.* Possibilities of observation of discrete spectrum of water dimer at equilibrium in millimeter-wave band / A. F. Krupnov, M. Yu. Tretyakov, C. Leforestier // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2009. — Vol. 110. — P. 427—434.
- [Krupnov, 2012] *Krupnov A. F.* Accurate broadband rotational BWO-based spectroscopy / A. F. Krupnov, M. Yu. Tretyakov, S. P. Belov, G. Yu. Golubiatnikov, V. V. Parshin, M. A. Koshelev, D. S. Makarov, E. A. Serov // *J. Mol. Spectrosc.* — 2012. — Vol. 280. — P. 110—118.

- [Kuhn, 2002] *Kuhn T.* Water vapor continuum: absorption measurements at 350 GHz and model calculations / T. Kuhn, A. Bauer, M. Godon, S. Buehler, K. Kunzi // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2002. — Vol. 74. — P. 545—562.
- [Kuyanov-Prozument, 2010] *Kuyanov-Prozument K.* Spectrum and infrared intensities of OH-stretching bands of water dimers / K. Kuyanov-Prozument, M. Y. Choi, A. F. Vilesov // *J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 132. — Art. 014304.
- [Lamont, 1948] *Lamont H. R. L.* Atmospheric absorption of microwaves // *Phys. Rev.* — 1948. — Vol. 74. — P. 353.
- [Lance, 1997] *Lance B.* On the Speed-Dependent Hard Collision Lineshape Models : Application to C<sub>2</sub>H perturbed by Xe / B. Lance, G. Blanquet, J. Walrand, J. Bouanich // *J. Mol. Spectrosc.* — 1997. — Vol. 185. — P. 262—271.
- [Lawrence, 2011] *Lawrence R.* Initial flight test results of differential absorption barometric radar for remote sensing of sea surface air pressure / R. Lawrence, B. Lin, S. Harrah, Y. Hu, P. Hunt, C. Lipp // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2011. — Vol. 112. — P. 247—253.
- [Leforestier, 2010] *Leforestier C.* Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption. II. Dimers and collision-induced absorption / C. Leforestier, R. H. Tipping, Q. Ma // *J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 132. — Art. 164302.
- [Leforestier, 2012] *Leforestier C.* Spectra of water dimer from a new *ab initio* potential with flexible monomers / C. Leforestier, K. Szalewicz, A. van der Avoird // *J. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 137. — Art. 014305.
- [Leforestier, 2014] *Leforestier C.* Water dimer equilibrium constant calculation: a quantum formulation including metastable states // *J. Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 140. — Art. 074106.
- [Leslie, 2004] *Leslie R. V.* NPOESS Aircraft Sounder Testbed-Microwave: observations of clouds and precipitation at 54, 118, 183, and 425 GHz // *IEEE Trans. Geosci. Rem. Sens.* — 2004. — Vol. 42, № 10. — P. 2240—2247.
- [Leung, 1989] *Leung H. O.* Microwave spectrum and molecular structure of the N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O complex / H. O. Leung, M. D. Marshall, R. D. Suenram, F. J. Lovas // *J. Chem. Phys.* — 1989. — Vol. 90. — P. 700—712.
- [Liebe, 1975] *Liebe H. J.* Pressure-scanning mm-wave dispersion spectrometer // *Rev. Sci. Instrum.* — 1975. — Vol. 46, iss. 7. — P. 817—825.
- [Liebe, 1969] *Liebe H. J.* Dispersion studies of the 22 GHz water vapor line shape : I. The Lorentzian behavior / H. J. Liebe, M. C. Thompson, T. A. Dillon // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1969. — Vol. 9. — P. 31—47.

- [Liebe, 1977] *Liebe H. J.* Atmospheric oxygen microwave spectrum – experiment versus theory / H. J. Liebe, G. G. Gimmestad, J. D. Hopponen // *IEEE Trans. Antennas and Propagation.* — 1977. — Vol. 25, № 3. — P. 327—335.
- [Liebe, 1983] *Liebe H. J.* Atmospheric EHF window transparencies near 35, 90, 140, and 220 GHz // *IEEE Trans. Antennas and Propagation.* — 1983. — Vol. 31, № 1. — P. 127—135.
- [Liebe, 1984-1] *Liebe H. J.* The atmospheric water vapor continuum below 300 GHz // *Int. J. Infrared. Millim. Waves.* — 1984. — Vol. 5, № 2. — P. 207—227.
- [Liebe, 1984-2] *Liebe H. J.* Test of wall coatings for controlled moist air experiments / H. J. Liebe, V. L. Wolfe, D. A. Howe // *Rev. Sci. Instrum.* — 1984. — Vol. 55, № 10. — P. 1702—1705.
- [Liebe, 1987] *Liebe H. J.* Millimeter-wave properties of the atmosphere : Laboratory studies and propagation modeling / H. J. Liebe, D. H. Layton ; Institute for Telecommunication Sciences. — Boulder, 1987. — NTIA Report 87-224.
- [Liebe, 1989] *Liebe H. J.* MPM – an atmospheric millimeter-wave propagation model // *Int. J. Infrared Millim. Waves.* — 1989. — Vol. 10, № 6. — P. 631—650.
- [Liebe, 1991-1] *Liebe H. J.* The atmospheric 60-GHz oxygen spectrum: modeling and laboratory measurements / H. J. Liebe, G. A. Hufford, R. O. De Bolt ; Institute for Telecommunication Sciences. — Boulder, 1991. — NITA Report 91-272.
- [Liebe, 1992] *Liebe H. J.* Atmospheric 60 GHz oxygen spectrum: new laboratory measurement and line parameters / H. J. Liebe, P. W. Rosenkranz, G. A. Hufford // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1992. — Vol. 48, № 5/6. — P. 629—643.
- [Liebe, 1993] *Liebe H. J.* Propagation modeling of moist air and suspended water/ice particles at frequencies below 1000 GHz / H. J. Liebe, G. A. Hufford, M. G. Cotton // *AGARD Conf. Proc.* — 1993. — Vol. 542. — P. 3.1—3.10.
- [Lichtenstein, 1966] *Lichtenstein M.* Millimeter wave rotational transitions and the Stark effect of the water molecule / M. Lichtenstein, V. E. Derk, J. J. Gallagher // *J. Mol. Spectrosc.* — 1966. — Vol. 20. — P. 391—401.
- [Llewellyn-Jones, 1978] *Llewellyn-Jones D. T.* Absorption by water vapour at  $7.1\text{ cm}^{-1}$  and its temperature dependence / D. T. Llewellyn-Jones, R. J. Knight, H. A. Gebbie // *Nature.* — 1978. — Vol. 274, № 5674. — P. 876—878.
- [Lodi, 2011] *Lodi L.* A global, high accuracy *ab initio* dipole moment surface for the electronic ground state of the water molecule / L. Lodi, J. Tennyson, O. L. Polyansky // *J. Chem. Phys.* — 2011. — Vol. 135, № 3. — Art. 034113.
- [Lorentz, 1906] *Lorentz H. A.* Absorption and emission lines of gases // *Proc. Amst. Acad. Sci.* — 1906. — Vol. 8. — P. 591—611.

- [Ma, 2008] *Ma Q.* Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption. I. Far wings of allowed lines / Q. Ma, R. H. Tipping, C. Leforestier // *J. Chem. Phys.* — 2008. — Vol. 128. — Art. 124313.
- [Ma, 2014] *Ma Q.* Effects on calculated half-widths and shifts from the line coupling for asymmetric-top molecules / Q. Ma, C. Boulet, R. H. Tipping // *J. Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 140. — Art. 244301.
- [Makarov, 2008] *Makarov D. S.* Collisional parameters of the 118 GHz oxygen line: temperature dependence / D. S. Makarov, I. A. Koval, M. A. Koshelev, V. V. Parshin, M. Yu. Tretyakov // *J. Mol. Spectrosc.* — 2008. — Vol. 252. — P. 242—243.
- [Makarov, 2011] *Makarov D. S.* 60-GHz oxygen band: precise experimental profiles and extended absorption modeling in a wide temperature range / D. S. Makarov, M. Yu. Tretyakov, P. W. Rosenkranz // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2011. — Vol. 112. — P. 1420—1428.
- [Makarov, 2013] *Makarov D. S.* Line mixing in the 60-GHz atmospheric oxygen band : Comparison of the MPM and ECS model / D. S. Makarov, M. Yu. Tretyakov, C. Boulet // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2013. — Vol. 124. — P. 1—10.
- [Makarov, 2014] *Makarov D. S.* Femtosecond laser comb based subterahertz synthesizer / D. S. Makarov, M. Yu. Tretyakov, A. P. Shkaev, A. M. Kiselev, A. N. Stepanov, V. V. Parshin // *Appl. Phys. Lett.* — 2014. — Vol. 105. — Art. 063502.
- [Manabe, 1989] *Manabe T.* Moist-air attenuation at 96 GHz over a 21-km line-of-sight path / T. Manabe, R. O. Debolt, H. J. Liebe // *IEEE Trans. Anten. Propag.* — 1989. — Vol. 37, № 2. — P. 262—266.
- [Maryott, 1955] *Maryott A. A.* Microwave absorption in compressed oxygen / A. A. Maryott, G. B. Birnbaum // *Phys. Rev.* — 1955. — Vol. 99, № 6. — P. 1886.
- [Maryott, 1960] *Maryott A. A.* Microwave absorption in compressed oxygen / A. A. Maryott, G. B. Birnbaum // *J. Chem. Phys.* — 1960. — Vol. 32. — P. 686—691.
- [McKnight, 1968] *McKnight J. S.* Measurement of the submillimeter-wave rotational transition of oxygen at 242 kMc/sec / J. S. McKnight, W. Gordy // *Phys. Rev. Lett.* — 1968. — Vol. 21, № 27. — P. 1787—1789.
- [Meeks, 1963] *Meeks M. L.* The microwave spectrum of oxygen in the Earth's atmosphere / M. L. Meeks, A. E. Lilley // *J. Geophys. Res.* — 1963. — Vol. 68, № 6. — P. 1683—1703.
- [Meshkov, 2005] *Meshkov A. I.* Broadband absolute absorption measurements of atmospheric continua with millimeter wave cavity ringdown spectroscopy / A. I. Meshkov, F. C. De Lucia // *Rev. Sci. Instrum.* — 2005. — Vol. 76. — Art. 083103.

- [Meshkov, 2007] *Meshkov A. I.* Laboratory measurements of dry air atmospheric absorption with a millimeter wave cavity ringdown spectrometer / A. I. Meshkov, F. C. De Lucia // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2007. — Vol. 108. — P. 256—276.
- [Millo, 2009] *Millo J.* Ultra-low-noise microwave extraction from fiber-based optical frequency comb / J. Millo, R. Boudot, M. Lours, P. Y. Bourgeois, A. N. Luiten, Y. Le Coq, Y. Kersalé, G. Santarelli // *Optics Lett.* — 2009. — Vol. 34. — P. 3707—3709.
- [Mingelgrin, 1972] *Mingelgrin U.* Microwave spectrum of compressed O<sub>2</sub>-foreign gas mixtures in the 48–81 GHz region / U. Mingelgrin, R. G. Gordon, L. Frenkel, T. E. Sullivan // *J. Chem. Phys.* — 1972. — Vol. 57, iss. 7. — P. 2923—2931.
- [Mizushima, 1954] *Mizushima M.* Microwave Spectrum of O<sub>2</sub> / M. Mizushima, R. M. Hill // *Phys. Rev.* — 1954. — Vol. 93, № 4. — P. 745—748.
- [Mlawer, 2012] *Mlawer E. J.* Development and recent evaluation of the MT-CKD model of continuum absorption / E. J. Mlawer, V. H. Payne, J.-L. Moncet, J. S. Delamere, M. J. Alvarado, D. C. Tobin // *Philos. Trans. R. Soc. A.* — 2012. — Vol. 370. — P. 2520—2556.
- [Moudens, 2009] *Moudens A.* Direct absorption spectroscopy of water clusters formed in a continuous slit nozzle expansion / A. Moudens, R. Georges, M. Goubet, J. Makarewicz, S. E. Lokshtanov, A. A. Vigasin // *J. Chem. Phys.* — 2009. — Vol. 131. — Art. 204312.
- [Mouret, 2009] *Mouret G.* THz photomixing synthesizer based on a fiber frequency comb / G. Mouret, F. Hindle, A. Cuisset, C. Yang, R. Bocquet, M. Lours, D. Rovera // *Opt. Express.* — 2009. — Vol. 17. — Art. 22031.
- [Ngo, 2013] *Ngo N. H.* An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes / N. H. Ngo, D. Lisak, H. Tran, J.-M. Hartmann // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2013. — Vol. 129. — P. 89—100.
- [Nelkin, 1964] *Nelkin M.* Simple binary collision model for Van Hove's  $G_s(r, t)$  / M. Nelkin, A. Ghatak // *Phys. Rev. A.* — 1964. — Vol. 135. — P. 4—9.
- [Occelli, 1991] *Occelli R.* Submillimetric and millimetric collision-induced absorption spectra in compressed gaseous nitrogen using very low-frequency optical source / R. Occelli, H. Chaaban, J. M. Moynault, R. Coulon, A. Balsamo // *Can. J. Phys.* — 1991. — Vol. 69. — P. 1264—1272.
- [Odintsova, 2013] *Odintsova T. A.* Evidence of true bound and metastable dimers and trimers presence in high temperature water vapor spectra / T. A. Odintsova, M. Yu. Tretyakov // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2013. — Vol. 20. — P. 134—137.
- [Odintsova, 2014] *Odintsova T. A.* The water dimer millimeter-wave spectrum at ambient conditions : A simple model for practical purposes / T. A. Odintsova, M. Yu. Tretyakov,

- A. F. Krupnov, C. Leforestier // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2014. — Vol. 140. — P. 75—80.
- [Odintsova, 2016] *Odintsova T. A.* Water vapor continuum in the range of rotational spectrum of H<sub>2</sub>O molecule: new experimental data and their comparative analysis / T. A. Odintsova, M. Yu. Tretyakov, O. Pirali, P. Roy // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2017. — Vol. 187. — P. 116—123.
- [Odutola, 1980] *Odutola J. A.* Partially deuterated water dimers: microwave spectra and structure / J. A. Odutola, T. R. Dyke // *J. Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 72, iss. 9. — P. 5062—5070.
- [Pumphrey, 2000] *Pumphrey H. C.* Instrumental and spectral parameters: their effect on and measurement by microwave limb sounding of the atmosphere / H. C. Pumphrey, S. Bühler // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2000. — Vol. 64. — P. 421—437.
- [Pardo, 1998] *Pardo J. R.* Remote sensing of the mesospheric temperature profile from close-to-nadir observations : Discussion about the capabilities of the 57.5–62.5 GHz frequency band and the 118.75 GHz single O<sub>2</sub> line / J. R. Pardo, M. Gérin, C. Prigent, J. Cernicharo, G. Rochard, P. Brunel // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1998. — Vol. 60, № 4. — P. 559—571.
- [Parshin, 2013] *Parshin V. V.* Modern resonator spectroscopy at submillimeter wavelengths / V. V. Parshin, M. Yu. Tretyakov, M. A. Koshelev, E. A. Serov // *IEEE Sensors Journal.* — 2013. — Vol. 13, № 1. — P. 18—23.
- [Payan, 2005] *Payan S.* A review of remote sensing techniques and related spectroscopy problems / S. Payan, J. De La Noe, A. Hauchecorne, C. Camy-Peyret // *CR Physique.* — 2005. — Vol. 6. — P. 825—835.
- [Payne, 2008] *Payne V. H.* Air-broadened half-widths of the 22- and 183-GHz water-vapor lines / V. H. Payne, J. S. Delamere, K. E. Cady-Pereira, R. R. Gamache, J.-L. Moncet, E. J. Mlawer, S. A. Clough // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing.* — 2008. — Vol. 46, № 11. — P. 3601—3617.
- [Payne, 2011] *Payne V. H.* Water vapor continuum absorption in the microwave / V. H. Payne, E. J. Mlawer, K. E. Cady-Pereira, J.-L. Moncet // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing.* — 2011. — Vol. 49, № 6. — P. 2194—2208.
- [Pearson, 1969] *Pearson J. E.* Water vapour absorption near a wavelength of 0.79 mm / J. E. Pearson, D. T. Llewellyn-Jones, R. J. Knight // *Infrared Physics.* — 1969. — Vol. 9. — P. 53—58.
- [Pearson, 1970] *Pearson R.* Microwave spectrum and molecular parameters for <sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>16</sup>O / R. Pearson, T. Sullivan, L. Frenkel // *J. Mol. Spectrosc.* — 1970. — Vol. 34. — P. 440—449.
- [Peixoto, 1992] *Peixoto J. P.* *Physics of Climate* / J. P. Peixoto, A. H. Oort. — N. Y. : American Institute of Physics, 1992. — 520 p.



- [Perin, 2001] *Perin A.* Review on the Existing Spectroscopic Databases for Atmospheric Applications // Spectroscopy from Space / J. Demaison et al. (eds). — Kluwer Academic Publishers, 2001. — Vol. II, № 20. — P. 235—258. — (NATO Science Series).
- [Peter, 1955] *Peter M.* Phase stabilization of microwave oscillators / M. Peter, M. W. P. Strandberg // Proc. IRE. — 1955. — Vol. 43, iss. 7. — P. 869—873.
- [Peterson, 1984] *Peterson K. I.* Structure and internal rotation of H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>, HDO–CO<sub>2</sub>, and D<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> van der Waals complexes / K. I. Peterson, W. Klemperer // J. Chem. Phys. — 1984. — Vol. 80. — P. 2439—2445.
- [Pickett, 1980-1] *Pickett H. M.* Effects of velocity averaging on the shapes of absorption lines // J. Chem. Phys. — 1980. — Vol. 73. — Art. 6090.
- [Pickett, 1980-2] *Pickett H. M.* Determination of collisional linewidths and shifts by a convolution method // Applied Optics. — 1980. — Vol. 19, № 16. — P. 2745—2749.
- [Pickett, 1981] *Pickett H. M.* Pressure broadening and its implications for cosmic background measurements / H. M. Pickett, E. A. Cohen, D. E. Brinza // The Astrophysical Journal. — 1981. — Vol. 248. — P. L49—L51.
- [Pine, 1999] *Pine A. S.* Asymmetries and correlations in speed-dependent Dicke-narrowed line shapes of argon-broadened HF // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 1999. — Vol. 62. — P. 397—423.
- [Pine, 2001] *Pine A.* Multispectrum fits of Ar-broadened HF with a generalized asymmetric lineshape : Effects of correlation, hardness, speed dependence, and collision duration / A. Pine, R. Ciurylo // J. Mol. Spectrosc. — 2001. — Vol. 208. — P. 180—187.
- [Podobedov, 2008] *Podobedov V. B.* New measurements of the water vapor continuum in the region from 0.3 to 2.7 THz / V. B. Podobedov, D. F. Plusquellic, K. E. Siegrist, G. T. Fraser, Q. Ma, R. H. Tipping // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2008. — Vol. 109. — P. 458—467.
- [Polyansky, 2013] *Polyansky O. L.* Calculation of rotation-vibration energy levels of the water molecule with near-experimental accuracy based on an *ab initio* potential energy surface / O. L. Polyansky, R. I. Ovsyannikov, A. A. Kyuberis, L. Lodi, J. Tennyson, N. F. Zobov // J. Chem. Phys. A. — 2013. — Vol. 117, iss. 39. — P. 9633—9643.
- [Potapov, 2014] *Potapov A.* High-resolution jet spectroscopy of weakly bound binary complexes involving water / A. Potapov, P. Asselin // International Reviews in Physical Chemistry. — 2014. — Vol. 33, iss. 2. — P. 275—300.
- [Polyansky, 2015] *Polyansky O. L.* High-accuracy CO<sub>2</sub> line intensities determined from theory and experiment / O. L. Polyansky, K. Bielska, M. Ghysels, L. Lodi, N. F. Zobov, J. T. Hodges, J. Tennyson // Phys. Rev. Lett. — 2015. — Vol. 114. — Art. 243001.

- [Ptashnik, 2011] *Ptashnik I. V.* Water vapour self-continuum and water dimers : 1. Analysis of recent work / I. V. Ptashnik, K. P. Shine, A. A. Vigasin // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2011. — Vol. 112. — P. 1286—1303.
- [Pugliano, 1993] *Pugliano N.* Vibrational and  $K_a'$  dependencies of the multidimensional tunneling dynamics in the  $82.6\text{ cm}^{-1}$  intermolecular vibration of the water dimer- $d_4$  / N. Pugliano, J. D. Cruzan, J. G. Loeser, R. A. Saykally // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98. — P. 6600—6617.
- [Read, 1988] *Read W. G.* The measurement of absolute absorption of millimeter radiation in gases : The absorption of CO and O<sub>2</sub> / W. G. Read, K. W. Hillig, E. A. Cohen, H. M. Pickett // *IEEE Trans. Anten. Propagat.* — 1988. — Vol. 36, iss. 8. — P. 1136—1143.
- [Reber, 1972] *Reber E. E.* Absorption of the 4- to 6-millimeter wavelength band in the atmosphere // *Journal of Geophysical Research.* — 1972. — Vol. 77, № 21. — P. 3831—3845.
- [Reimer, 1984] *Reimer J. R.* The structure and vibrational spectra of small clusters of water molecules / J. R. Reimer, R. O. Watts // *Chem. Phys.* — 1984. — Vol. 85. — P. 83—112.
- [Rezgui, 1995] *Rezgui N. D.* Quantitative millimetre wave spectrometry. Part I: Design and implementation of a tracked millimetre wave confocal Fabry–Perot cavity spectrometer for gas analysis / N. D. Rezgui, J. Allen, J. G. Baker, J. F. Alder // *Analytica Chimica Acta.* — 1995. — Vol. 311. — P. 99—108.
- [Robinson, 2003] *Robinson T. W.* High level *ab initio* studies of the low-lying excited states in the H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub> complex / T. W. Robinson, H. G. Kjaergaard // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 119. — P. 3717—3720.
- [Rocher, 2011] *Rocher-Casterline B. E.* Determination of the bond dissociation energy ( $D_0$ ) of the water dimer, (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, by velocity map imaging / B. E. Rocher-Casterline, L. C. Ch'ng, A. K. Mollner, H. Reisler // *J. Chem. Phys.* — 2011. — Vol. 134. — Art. 211101.
- [Rohart, 1994] *Rohart F.* Speed dependence of rotational relaxation induced by foreign gas collisions : Studies on CH<sub>3</sub>F by millimeter wave coherent transients / F. Rohart, H. Mäder, H.-W. Nicolaisen // *J. Chem. Phys.* — 1994. — Vol. 101, iss. 8. — P. 6475—6486.
- [Rosenkranz, 1975] *Rosenkranz P. W.* Shape of the 5 mm oxygen band in the atmosphere // *IEEE Trans. Anten. Propagat.* — 1975. — Vol. 23, iss. 4. — P. 498—506.
- [Rosenkranz, 1987] *Rosenkranz P. W.* Pressure broadening of rotational bands. II. Water vapor from 300 to 1100  $\text{cm}^{-1}$  // *J. Chem. Phys.* — 1987. — Vol. 87. — P. 163—170.
- [Rosenkranz, 1998] *Rosenkranz P. W.* Water vapor microwave continuum absorption : A comparison of measurements and models // *Radio Science.* — 1998. — Vol. 33, № 4. — P. 919—928.

- [Rosenkranz, 1999] *Rosenkranz P. W.* Correction to “Water vapor microwave continuum absorption : A comparison of measurements and models” // *Radio Science*. — 1999. — Vol. 34, № 4. — P. 1025.
- [Rothman, 2009] *Rothman L. S.* The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database / L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. — 2009. — Vol. 110. — P. 533—572.
- [Rothman, 2013] *Rothman L. S.* The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database / L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. — 2013. — Vol. 130. — P. 4—50.
- [Rubens, 1898] *Rubens H.* Beobachtungen über Absorption und Emission von Wasserdampf und Kohlensäure im ultraroten Spectrum / H. Rubens, E. Aschkinass // *Ann. Phys.* — 1898. — Vol. 300, № 3. — S. 584—601.
- [Rusk, 1965] *Rusk J. R.* Temperature and Zeeman measurements on the 1.64-mm H<sub>2</sub>O absorption line // *J. Chem. Phys.* — 1965. — Vol. 43, № 8. — P. 2919—2920.
- [Sabu, 2005] *Sabu A.* Theoretical study of O<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O : Potential energy surface, molecular vibrations, and equilibrium constant at atmospheric temperatures / A. Sabu, S. Kondo, R. Saito, Y. Kasai, K. Hashimoto // *J. Phys. Chem. A*. — 2005. — Vol. 109. — P. 1836—1842.
- [Samoska, 2011] *Samoska L. A.* An overview of solid-state integrated circuit amplifiers in the submillimeter-wave and THz regime // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* — 2011. — Vol. 1, iss. 1. — P. 9—24.
- [Saykally, 2013] *Saykally R. J.* Viewpoint : Simplest water cluster leaves behind its spectral fingerprint // *Physics*. — 2013. — Vol. 6. — Art. 22.
- [Serov, 2014] *Serov E. A.* Rotationally resolved water dimer spectra in atmospheric air and pure water vapour in the 188–258 GHz range / E. A. Serov, M. A. Koshelev, T. A. Odintsova, V. V. Parshin, M. Yu. Tretyakov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 16. — P. 26221—26233.
- [Serov, 2017] *Serov E. A.* On the origin of the water vapor continuum absorption within rotational and fundamental vibrational bands / E.A. Serov, T.A. Odintsova, M.Yu. Tretyakov, V.E. Semenov // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. — 2017. — Vol. 193. — P. 1—12.
- [Schlapp, 1937] *Schlapp R.* Fine structure in the  $^3\Sigma$  ground state of the oxygen molecule, and the rotational intensity distribution in the atmospheric oxygen band // *Phys. Rev.* — 1937. — Vol. 51, № 3. — P. 342—345.
- [Schulten, 1965] *Schulten G.* II. Anwendungen der dielektrischen Leitung // *Philips' Technische Rundschau*. — 1965. — V. 26, № 1/2. — S. 33—40.

- [Schulten, 1966] *Schulten G.* Resonators for mm waves and their use for the observation of gas resonances // *Frequenz.* — 1966. — Vol. 20. — P. 10—22.
- [Schulze, 1963] *Schulze A. E.* Shape, intensity and pressure broadening of the 2.53-millimetre wavelength oxygen absorption line / A. E. Schulze, C. W. Tolbert // *Nature.* — 1963. — Vol. 200, № 4908. — P. 747—750.
- [Scribano, 2006] *Scribano Y.* Water dimers in the atmosphere. III. Equilibrium constant from a flexible potential / Y. Scribano, N. Goldman, R. J. Saykally, C. Leforestier // *J. Phys. Chem. A.* — 2006. — Vol. 110. — P. 5411—5419.
- [Scribano, 2007] *Scribano Y.* Contribution of water dimer absorption to the millimeter and far infrared atmospheric water continuum / Y. Scribano, C. Leforestier // *J. Chem. Phys.* — 2007. — Vol. 126. — Art. 234301.
- [Setzer, 1977] *Setzer B. J.* Pressure broadening measurements of the 118.750 GHz oxygen transition / B. J. Setzer, H. M. Pickett // *J. Chem. Phys.* — 1977. — Vol. 67. — P. 340—343.
- [Shine, 2012] *Shine K. P.* The water vapour continuum: brief history and recent developments / K. P. Shine, I. V. Ptashnik, G. Rädcl // *Surveys in Geophysics.* — 2012. — Vol. 33, № 3/4. — P. 535—555.
- [Shine, 2016] *Shine K. P.* The water vapour continuum in near-infrared windows. Current understanding and prospects for its inclusion in spectroscopic databases / K. P. Shine, A. Campargue, D. Mondelain, R. A. McPheat, I. V. Ptashnik, D. Weidmann // *J. Mol. Spectrosc.* — 2016. — Vol. 327. — P. 193—208.
- [Shurakov, 2016] *Shurakov A.* Superconducting hot-electron bolometer: from the discovery of hot-electron phenomena to practical applications / A. Shurakov, Y. Lobanov, G. Goltsman // *Superconductor Science and Technology.* — 2016. — Vol. 29, iss. 2. — Art. 194303.
- [Silveira, 2010] *Silveira F. E. M.* Hagen–Rubens relation beyond far-infrared region / F. E. M. Silveira, S. M. Kurbart // *Europhysics Letters.* — 2010. — Vol. 90. — Art. 44004.
- [Slocum, 2015] *Slocum D. M.* High-resolution water vapor spectrum and line shape analysis in the Terahertz region / D. M. Slocum, R. H. Giles, T. M. Goyette // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2015. — Vol. 159. — P. 69—79.
- [Smith, 1981] *Smith E. W.* Absorption and dispersion in the O<sub>2</sub> microwave spectrum at atmospheric pressures // *J. Chem. Phys.* — 1981. — Vol. 74, iss. 12. — P. 6658—6673.
- [Song, 2008] *Song H.-J.* Broadband-frequency-tunable sub-Terahertz wave generation using an optical comb, AWGs, optical switches, and a uni-traveling carrier photodiode for spectroscopic applications / H.-J. Song, N. Shimizu, T. Furuta, K. Suizu, H. Ito // *J. Lightwave Technol.* — 2008. — Vol. 26. — P. 2521—2530.

- [Stafford, 1963] *Stafford L. F.* Shapes of oxygen absorption lines in the microwave frequency region / L. F. Stafford, C. W. Tolbert // *J. Geophys. Res.* — 1963. — Vol. 68, № 11. — P. 3431—3435.
- [Steinbach, 1973] *Steinbach W.* Millimeter and submillimeter-wave spectrum of  $^{18}\text{O}_2$  / W. Steinbach, W. Gordy // *Phys. Rev. A.* — 1973. — Vol. 8, № 4. — P. 1753—1758.
- [Storgyn, 1959] *Storgyn D. E.* Contribution of bound, metastable, and free molecules to the second virial coefficient and some properties of double molecules / D. E. Storgyn, J. O. Hirschfelder // *J. Chem. Phys.* — 1959. — Vol. 31. — P. 1531—1545.
- [Svishchev, 1998] *Svishchev I. M.* Van der Waals complexes of water with oxygen and nitrogen : Infrared spectra and atmospheric implications / I. M. Svishchev, R. J. Boyd // *J. Phys. Chem. A.* — 1998. — Vol. 102. — P. 7294—7296.
- [Tennyson, 2014] *Tennyson J.* Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions / J. Tennyson, P. F. Bernath, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, D. Lisak, O. V. Naumenko, L. S. Rothman, H. Tran, N. F. Zobov, J. Buldyreva, C. D. Boone, M. D. De Vizia, L. Gianfrani, J.-M. Hartmann, R. McPheat, D. Weidmann, J. Murray, N. H. Ngo, O. L. Polyansky // *Pure Appl. Chem.* — 2014. — Vol. 86, iss. 12. — P. 1931—1943.
- [Tinkham, 1955] *Tinkham M.* Line breadths in the microwave magnetic resonance spectrum of oxygen / M. Tinkham, M. P. Strandberg // *Phys. Rev.* — 1955. — Vol. 99, № 2. — P. 537—539.
- [Toth, 1998] *Toth R. A.* Self-broadened widths and frequency shifts of water vapor lines between 590 and 2400  $\text{cm}^{-1}$  / R. A. Toth, L. R. Brown, C. Plymate // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1998. — Vol. 59, № 6. — P. 529—562.
- [Toth, 2003] *Toth R. A.* Oxygen broadening parameters of water vapor: 1212–2136  $\text{cm}^{-1}$  / R. A. Toth, L. R. Brown // *J. Mol. Spectrosc.* — 2003. — Vol. 218. — P. 135—150.
- [Toth, 2005] *Toth R. A.* Measurements and analysis (using empirical functions for widths) of air- and self-broadening parameters of  $\text{H}_2\text{O}$  // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2005. — Vol. 94. — P. 1—50.
- [Toth, 2006] *Toth R. A.* Air-broadening of  $\text{H}_2\text{O}$  as a function of temperature: 696–2163  $\text{cm}^{-1}$  / R. A. Toth, L. R. Brown, M. A. H. Smith, V. M. Devic, D. C. Benner, M. Dulick // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2006. — Vol. 101. — P. 339—366.
- [Townes, 1955] *Townes C. H.* Microwave spectroscopy / C. H. Townes, A. Schawlow. — N. Y. : McGraw-Hill, 1955. — 699 p. ; перевод: Таунс Ч. Радиоспектроскопия / Ч. Таунс, А. Шавлов. — М. : ИЛ, 1959. — 736 с.

- [Trenberth, 2009] *Trenberth K. E.* Earth's global energy budget / K. E. Trenberth, J. T. Fasullo, J. Kiehl // *Bulletin of the American Meteorological Society*. — 2009. — Vol. 90, № 3. — P. 311—324.
- [Tretyakov, 2001] *Tretyakov M. Yu.* Real atmosphere laboratory measurement of the 118-GHz oxygen line: shape, shift, and broadening of the line / M. Yu. Tretyakov, V. V. Parshin, V. N. Shanin, S. E. Myasnikova, M. A. Koshelev, A. F. Krupnov // *J. Mol. Spectrosc.* — 2001. — Vol. 208, № 1. — P. 110—112.
- [Tretyakov, 2003] *Tretyakov M. Yu.* Studies of 183 GHz water line: broadening and shifting by air, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> and integral intensity measurements / M. Yu. Tretyakov, V. V. Parshin, M. A. Koshelev, V. N. Shanin, S. E. Myasnikova, A. F. Krupnov // *J. Mol. Spectrosc.* — 2003. — Vol. 218. — P. 239—245.
- [Tretyakov, 2004] *Tretyakov M. Yu.* Experimental study of line mixing coefficient for 118.75 oxygen line / M. Yu. Tretyakov, G. Yu. Golubiatnikov, V. V. Parshin, M. A. Koshelev, S. E. Myasnikova, A. F. Krupnov, P. W. Rosenkranz // *J. Mol. Spectrosc.* — 2004. — Vol. 223. — P. 31—38.
- [Tretyakov, 2005] *Tretyakov M. Yu.* 60-GHz oxygen band: precise broadening and central frequencies of fine structure lines, absolute absorption profile at atmospheric pressure, revision of mixing coefficients / M. Yu. Tretyakov, M. A. Koshelev, V. V. Dorovskikh, D. S. Makarov, P. W. Rosenkranz // *J. Mol. Spectrosc.* — 2005. — Vol. 231. — P. 1—14.
- [Tretyakov, 2006] *Tretyakov M. Yu.* Extension of the range of resonator scanning spectrometer into submillimeter band and some perspectives of its further developments / M. Yu. Tretyakov, V. V. Parshin, M. A. Koshelev, A. P. Shkaev, A. F. Krupnov // *J. Mol. Spectrosc.* — 2006. — Vol. 238. — P. 91—97.
- [Tretyakov, 2007-1] *Tretyakov M. Yu.* Transmission-type harmonic mixers of mm-wave range / M. Yu. Tretyakov, S. E. Tretyakova, E. F. Fedorenko // *Int. J. Infrared Millim. Waves*. — 2007. — Vol. 28. — P. 839—847.
- [Tretyakov, 2007-2] *Tretyakov M. Yu.* Temperature dependence of pressure broadening of 1<sup>-</sup> oxygen line at 118.75 GHz / M. Yu. Tretyakov, M. A. Koshelev, I. A. Koval, V. V. Parshin, L. M. Kukin, L. I. Fedoseev, Yu. A. Dryagin, A. F. Andriyanov // *J. Mol. Spectrosc.* — 2007. — Vol. 241. — P. 109—111.
- [Tretyakov, 2009] *Tretyakov M. Yu.* Resonator spectrometer for precise broadband investigations of atmospheric absorption in discrete lines and water vapor related continuum in millimeter wave range / M. Yu. Tretyakov, A. F. Krupnov, M. A. Koshelev, D. S. Makarov, E. A. Serov, V. V. Parshin // *Rev. Sci. Instrum.* — 2009. — Vol. 80, № 9. — Art. 093106.

- [Tretyakov, 2013-1] *Tretyakov M. Yu.* Resonator spectroscopy of the atmosphere in the 350–500 GHz range / M. Yu. Tretyakov, M. A. Koshelev, I. N. Vilkov, V. V. Parshin, E. A. Serov // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2013. — Vol. 114. — P. 109—121.
- [Tretyakov, 2013-2] *Tretyakov M. Yu.* Observation of the rotationally resolved spectrum of the water dimer at room temperature / M. Yu. Tretyakov, E. A. Serov, M. A. Koshelev, V. V. Parshin, A. F. Krupnov // *Phys. Rev. Letters.* — 2013. — Vol. 110. — Art. 093001.
- [Tretyakov, 2016] *Tretyakov M. Y.* Spectroscopy underlying microwave remote sensing of atmospheric water vapor // *J. Mol. Spectrosc.* — 2016. — Vol. 328. — P. 7—26.
- [Tschumper, 2002] *Tschumper G. S.* Anchoring the water dimer potential energy surface with explicitly correlated computations and focal point analyses / G. S. Tschumper, M. L. Leininger, B. C. Hoffman, E. F. Valeev, H. F. Schaefer, M. Quack // *J. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 116. — P. 690—701.
- [Tvorogov, 1995] *Tvorogov S. D.* Spectral line shape. I. Kinetic equation for arbitrary frequency detunings / S. D. Tvorogov, O. B. Rodimova // *J. Chem. Phys.* — 1995. — Vol. 102, № 22. — P. 8736—8745.
- [Turner, 2009] *Turner D. D.* Modifications to the water vapor continuum in the microwave suggested by ground-based 150-GHz observations / D. D. Turner, M. P. Cadeddu, U. Löhnert, S. Crewell, A. M. Vogelmann // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing.* — 2009. — Vol. 47, № 10. — P. 3326—3337.
- [Vaida, 2000] *Vaida V.* Physicochemical properties of hydrated complexes in the Earth's atmosphere / V. Vaida, J. E. Headrick // *J. Phys. Chem. A.* — 2000. — Vol. 104, № 23. — P. 5401—5412.
- [Valkenburg, 1966] *Valkenburg E. P.* A high-Q Fabry–Perot interferometer for water vapor absorption measurements in the 100 Gc/s to 300 Gc/s frequency range / E. P. Valkenburg, V. E. Derr // *Proc. IEEE.* — 1966. — Vol. 54, № 4. — P. 493—498.
- [Van Vleck, 1934] *Van Vleck J. H.* Magnetic dipole radiation and the atmospheric absorption bands of oxygen // *The Astrophysical Journal.* — 1934. — Vol. 80, № 5. — P. 161—170.
- [Van Vleck, 1945] *Van Vleck J. H.* On the shape of collision-broadened lines / J. H. Van Vleck, V. F. Weisskopf // *Revs. Modern Phys.* — 1945. — Vol. 17. — P. 227—236.
- [Van Vleck, 1947] *Van Vleck J. H.* The absorption of microwaves by oxygen // *Phys. Rev.* — 1947. — Vol. 71, № 7. — P. 413—424.
- [Van Vleck, 1977] *Van Vleck J. H.* Absorption, emission, and linebreadths : A semihistorical perspective / J. H. Van Vleck, D. L. Huber // *Rev. Mod. Phys.* — 1977. — Vol. 49, № 4. — P. 939—959.

- [Vigasin, 1991] *Vigasin A. A.* Bound, metastable and free states of bimolecular complexes // *Infrared Phys.* — 1991. — Vol. 32. — P. 461—470.
- [Vigasin, 1996] *Vigasin A. A.* On the nature of collision-induced absorption in gaseous homonuclear diatomics // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1996. — Vol. 56. — P. 409—422.
- [Vigasin, 2003] *Vigasin A. A.* Bimolecular absorption in atmospheric gases // *Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere* / eds. C. Camy-Peyret, A. A. Vigasin. — Dordrecht : Kluwer Academic, 2003. — P. 23—47. — (NATO ARW Proceedings Series).
- [Vigasin, 2012] *Vigasin A. A.* On the concept of excluded volume for weakly associating gas // *Molecular Physics.* — 2012. — Vol. 110, № 23. — P. 2957—2961.
- [Vigasin, 2014] *Vigasin A. A.* Water vapor continuum : Whether collision-induced absorption is involved? // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2014. — Vol. 148. — P. 58—64.
- [Wagner, 2002] *Wagner W.* The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use / W. Wagner, A. Pruss // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 2002. — Vol. 31. — P. 387—535.
- [Waters, 2006] *Waters J. W.* The Earth Observing System Microwave Limb Sounder (EOS MLS) on the Aura Satellite / J. W. Waters et al. // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing.* — 2006. — Vol. 44, № 5. — P. 1075—1092.
- [West, 1966] *West B. G.* Absorption spectrum of the oxygen molecule in the 55–65-Gc/sec region / B. G. West, M. Mizushima // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 143. — P. 31.
- [Westwater, 1990] *Westwater E. R.* Ground-based radiometric observations of atmospheric emission and attenuation at 20.6, 31.65, and 90.0 GHz : A comparison of measurements and theory / E. R. Westwater, J. B. Snider, M. J. Falls // *IEEE Trans. Anten. Propag.* — 1990. — Vol. 38, № 10. — P. 1569—1580.
- [Wiener, 1930] *Wiener N.* Generalized harmonic analysis // *Acta Mathematica.* — 1930. — Vol. 55. — P. 117—258.
- [Winters, 1964] *Winters B. H.* Line shape in the wing beyond the band head of the 4.3 mkm band of CO<sub>2</sub> / B. H. Winters, S. Silvermans, W. S. Benedicts // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1964. — Vol. 4. — P. 527—537.
- [Yasui, 2011] *Yasui T.* Widely and continuously tunable terahertz synthesizer traceable to a microwave frequency standard / T. Yasui, H. Takahashi, K. Kawamoto, Y. Iwamoto, K. Arai, T. Araki, H. Inaba, K. Minoshima // *Opt. Express.* — 2011. — Vol. 19, № 5. — P. 4428—4437.
- [Young, 1999] *Young B. C.* Visible Lasers with Subhertz Linewidths / B. C. Young, F. C. Cruz, W. M. Itano, J. C. Bergquist // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 82. — Art. 3799.



- [Yu, 1982] *Yu K.* Measurement of permittivity by means of an open resonator. I. Theoretical / K. Yu, A. L. Cullen // Proc. R. Soc. London, Ser. A. — 1982. — Vol. 380. — P. 49—71.
- [Zimmerer, 1961] *Zimmerer R. W.* Precise measurement of the microwave absorption frequencies of the oxygen molecule and the velocity of light / R. W. Zimmerer, M. Mizushima // Phys. Rev. — 1961. — Vol. 121, № 1. — P. 152—155.
- [Zobov, 2011] *Zobov N. F.* First-principles vibration-rotation spectrum of water above dissociation / N. F. Zobov, S. V. Shirin, L. Lodi, B. C. Silva, J. Tennyson, A. G. Csaszar, O. L. Polyansky // Chem. Phys. Lett. — 2011. — Vol. 507. — P. 48—51.

### **Хронологический список основных публикаций автора по теме диссертации**

1. *Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu., Parshin V. V., Shanin V. N., Kirillov M. I.* Precision resonator microwave spectroscopy in millimeter and submillimeter range // Int. J. Infrared Millim. Waves. — 1999. — Vol. 20, iss. 10. — P. 1731—1737.
2. *Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu., Parshin V. V., Shanin V. N., Myasnikova S. E.* Modern millimeterwave resonator spectroscopy of broad lines // J. Mol. Spectrosc. — 2000. — Vol. 202. — P. 107—115.
3. *Tretyakov M. Yu., Parshin V. V., Shanin V. N., Myasnikova S. E., Koshelev M. A., Krupnov A. F.* Real atmosphere laboratory measurement of the 118-GHz oxygen line: shape, shift, and broadening of the line // J. Mol. Spectrosc. — 2001. — Vol. 208, № 1. — P. 110—112.
4. *Tretyakov M. Yu., Parshin V. V., Koshelev M. A., Shanin V. N., Myasnikova S. E., Krupnov A. F.* Studies of 183 GHz water line: broadening and shifting by air, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> and integral intensity measurements // J. Mol. Spectrosc. — 2003. — Vol. 218. — P. 239—245.
5. *Шанин В. Н., Доровских В. В., Третьяков М. Ю., Паршин В. В., Шкаев А. П.* Автоматизированный резонаторный спектрометр миллиметрового диапазона для исследования малого поглощения в газах // Приборы и техника эксперимента. — 2003. — Т. 6. — С. 79—85.
6. *Tretyakov M. Yu., Golubiatnikov G. Yu., Parshin V. V., Koshelev M. A., Myasnikova S. E., Krupnov A. F., Rosenkranz P. W.* Experimental study of line mixing coefficient for 118.75 oxygen line // J. Mol. Spectrosc. — 2004. — Vol. 223. — P. 31—38.
7. *Tretyakov M. Yu., Koshelev M. A., Dorovskikh V. V., Makarov D. S., Rosenkranz P. W.* 60-GHz oxygen band: precise broadening and central frequencies of fine structure lines, absolute absorption profile at atmospheric pressure, revision of mixing coefficients // J. Mol. Spectrosc. — 2005. — Vol. 231. — P. 1—14.

8. *Овсянников Р. И., Третьяков М. Ю.* Определение потерь в резонаторе Фабри — Перо по форме его отклика при быстром сканировании частоты возбуждающего излучения // Радиотехника и электроника. — 2005. — Т. 50, № 12. — С. 1—9.
9. *Tretyakov M. Yu., Parshin V. V., Koshelev M. A., Shkaev A. P., Krupnov A. F.* Extension of the range of resonator scanning spectrometer into submillimeter band and some perspectives of its further developments // *J. Mol. Spectrosc.* — 2006. — Vol. 238. — P. 91—97.
10. *Третьяков М. Ю., Кошелев М. А., Коваль И. А., Паришин В. В., Дрягин Ю. А., Кукин Л. М., Федосеев Л. И.* Континуальное поглощение в смеси водяного пара с азотом в диапазоне 100—210 ГГц // *Оптика атмосферы и океана.* — 2007. — Т. 20, № 2. — С. 101—105.
11. *Belov S. P., Demkin V. M., Zobov N. F., Karyakin E. N., Krupnov A. F., Kozin I. N., Polyansky O. L., Tretyakov M. Yu.* Microwave study of the submillimeter spectrum of the H<sub>2</sub>O—HF dimer // *J. Mol. Spectrosc.* — 2007. — Vol. 241. — P. 124—135.
12. *Koshelev M. A., Tretyakov M. Yu., Golubiatnikov G. Yu., Parshin V. V., Markov V. N., Koval I. A.* Broadening and shifting of the 321-, 325- and 380-GHz lines of water vapor by the pressure of atmospheric gases // *J. Mol. Spectrosc.* — 2007. — Vol. 241. — P. 101—108.
13. *Tretyakov M. Yu., Tretyakova S. E., Fedorenko E. F.* Transmission-type harmonic mixers of mm-wave range / M. Yu. Tretyakov // *Int. J. Infrared Millim. Waves.* — 2007. — Vol. 28. — P. 839—847.
14. *Tretyakov M. Yu., Koshelev M. A., Koval I. A., Parshin V. V., Kukin L. M., Fedoseev L. I., Dryagin Yu. A., Andriyanov A. F.* Temperature dependence of pressure broadening of 1 $\Gamma$  oxygen line at 118.75 GHz // *J. Mol. Spectrosc.* — 2007. — Vol. 241. — P. 109—111.
15. *Третьяков М. Ю., Кошелев М. А., Макаров Д. С., Тонков М. В.* Прецизионные измерения столкновительных параметров спектральных линий с помощью спектрометра с радиоакустическим детектированием поглощения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах // *Приборы и техника эксперимента.* — 2008. — Т. 51, № 1. — С. 87—98.
16. *Makarov D. S., Koval I. A., Koshelev M. A., Parshin V. V., Tretyakov M. Yu.* Collisional parameters of the 118 GHz oxygen line: temperature dependence // *J. Mol. Spectrosc.* — 2008. — Vol. 252. — P. 242—243.
17. *Паришин В. В., Третьяков М. Ю., Кошелев М. А., Серов Е. А.* Аппаратурный комплекс и результаты прецизионных исследований распространения мм- и субмм волн в конденсированных средах и атмосфере // *Изв. вузов. Радиофизика.* — 2009. — Т. 52, № 8. — С. 583—594.
18. *Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu., Leforestier C.* Possibilities of observation of discrete spectrum of water dimer at equilibrium in millimeter-wave band // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2009. — Vol. 110. — P. 427—434.

19. *Tretyakov M. Yu., Krupnov A. F., Koshelev M. A., Makarov D. S., Serov E. A., Parshin V. V.* Resonator spectrometer for precise broadband investigations of atmospheric absorption in discrete lines and water vapor related continuum in millimeter wave range // *Rev. Sci. Instrum.* — 2009. — Vol. 80, № 9. — Art. 093106.
20. *Третьяков М. Ю., Шкаев А. П., Киселев А. М., Бодров С. Б., Андрианов А. В., Макаров Д. С.* Стабилизация частоты излучения первичного источника субтерагерцового диапазона частотной гребенкой фемтосекундного лазера // *Письма в ЖЭТФ.* — 2010. — Т. 91, № 5. — С. 240—243.
21. *Третьяков М. Ю., Серов Е. А., Одинцова Т. А.* Равновесное термодинамическое состояние водяного пара и столкновительное взаимодействие молекул // *Изв. вузов. Радиофизика.* — 2011. — Т. 54, № 10. — С. 778—796.
22. *Koshelev M. A., Serov E. A., Parshin V. V., Tretyakov M. Yu.* Millimeter wave continuum absorption in moist nitrogen at temperatures 261–328 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2011. — Vol. 112. — P. 2704—2712.
23. *Makarov D. S., Tretyakov M. Yu., Rosenkranz P. W.* 60-GHz oxygen band: precise experimental profiles and extended absorption modeling in a wide temperature range // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. Vol. 112. P. 1420—1428.
24. *Koshelev M. A., Tretyakov M. Yu., Rohart F., Bouanich J.-P.* Speed dependence of collisional relaxation in ground vibrational state of OCS : Rotational behavior // *J. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 136. — Art. 124316.
25. *Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu., Belov S. P., Golubiatnikov G. Yu., Parshin V. V., Koshelev M. A., Makarov D. S., Serov E. A.* Accurate broadband rotational BWO-based spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* — 2012. — Vol. 280. — P. 110—118.
26. *Паршин В. В., Серов Е. А., Бубнов Г. М., Вдовин В. Ф., Кошелев М. А., Третьяков М. Ю.* Криогенный резонаторный комплекс // *Изв. вузов. Радиофизика.* — 2013. — Т. 56, № 8/9. — С. 614—621.
27. *Tretyakov M. Yu., Koshelev M. A., Vilkov I. N., Parshin V. V., Serov E. A.* Resonator spectroscopy of the atmosphere in the 350–500 GHz range // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2013. — Vol. 114. — P. 109—121.
28. *Makarov D. S., Tretyakov M. Yu., Boulet C.* Line mixing in the 60-GHz atmospheric oxygen band : Comparison of the MPM and ECS model // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2013. — Vol. 124. — P. 1—10.
29. *Tretyakov M. Yu., Serov E. A., Koshelev M. A., Parshin V. V., Krupnov A. F.* Observation of the rotationally resolved spectrum of the water dimer at room temperature // *Phys. Rev. Letters.* — 2013. — Vol. 110. — Art. 093001.

30. *Odintsova T. A., Tretyakov M. Yu.* Evidence of true bound and metastable dimers and trimers presence in high temperature water vapor spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2013. — Vol. 20. — P. 134—137.

31. *Parshin V. V., Tretyakov M. Yu., Koshelev M. A., Serov E. A.* Modern resonator spectroscopy at submillimeter wavelengths // *IEEE Sensors Journal.* — 2013. — Vol. 13, № 1. — P. 18—23.

32. *Odintsova T. A., Tretyakov M. Yu., Krupnov A. F., Leforestier C.* The water dimer millimeter-wave spectrum at ambient conditions : A simple model for practical purposes // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2014. — Vol. 140. — P. 75—80.

33. *Serov E. A., Koshelev M. A., Odintsova T. A., Parshin V. V., Tretyakov M. Yu.* Rotationally resolved water dimer spectra in atmospheric air and pure water vapour in the 188–258 GHz range // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 16. — P. 26221—26233.

34. *Третьяков М. Ю., Кошелев М. А., Серов Е. А., Паршин В. В., Одинцова Т. А., Бубнов Г. М.* Димер воды и атмосферный континуум // *УФН.* — 2014. — Т. 184, № 11. — С. 1199—1215.

35. *Третьяков М. Ю., Сысоев А. А., Одинцова Т. А., Кюберис А. А.* Столкновительно-индуцированный дипольный момент и континуальное поглощение мм-субмм-волн в водяном паре // *Изв. вузов. Радиофизика.* — 2015. — Т. 58, № 4. — С. 287—303.

36. *Koshelev M. A., Vilkov I. N., Tretyakov M. Yu.* Pressure broadening of oxygen fine structure lines by water // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2015. — Vol. 154. — P. 24—27.

37. *Koshelev M. A., Vilkov I. N., Tretyakov M. Yu.* Collisional broadening of oxygen fine structure lines : The impact of temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2016. — Vol. 169. — P. 91—95.

38. *Tretyakov M. Y.* Spectroscopy underlying microwave remote sensing of atmospheric water vapor // *J. Mol. Spectrosc.* — 2016. — Vol. 328. — P. 7—26.

39. *Odintsova T. A., Tretyakov M. Yu., Piralì O., Roy P.* Water vapor continuum in the range of rotational spectrum of H<sub>2</sub>O molecule: new experimental data and their comparative analysis // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2017. — Vol. 187. — P. 116—123.

40. *Serov E.A., Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Semenov V.E.* Components of the continuum absorption in rotational and fundamental vibrational bands of the H<sub>2</sub>O spectrum // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2017. — Vol. 193. — P. 1—12.

41. *Третьяков М. Ю.* Высокоточная резонаторная спектроскопия атмосферных газов в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн // — Нижний Новгород : ИПФ РАН, 2016. — 320 с. ISBN 978-5-8048-0117-6.