

Федеральный исследовательский центр
«Институт прикладной физики РАН»



М. Ю. Третьяков

**Высокоточная
резонаторная спектроскопия
атмосферных газов
в миллиметровом
и субмиллиметровом
диапазонах длин волн**

Нижний Новгород
ИПФ РАН
2016

УДК 535.243
ББК 2623в672

Т66

Издано по решению Редакционно-издательского совета
Федерального исследовательского центра
«Институт прикладной физики РАН»

Р е ц е н з е н т ы

доктор физико-математических наук **А. А. Вигасин**,
доктор физико-математических наук **Л. А. Сурин**

Т66 **Третьяков, Михаил Юрьевич**

Высокоточная резонаторная спектроскопия атмосферных газов в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн / М. Ю. Третьяков ; Федер. агентство научн. орг., Федер. исслед. центр «Институт прикладной физики». — Нижний Новгород : ИПФ РАН, 2016. — 320 с.

ISBN 978-5-8048-0117-6

Книга посвящена одному из наиболее эффективных методов получения спектроскопических параметров, характеризующих поглощение микроволнового излучения земной атмосферой. Даются основные понятия молекулярной газовой спектроскопии, необходимые для моделирования такого поглощения. Разбираются физические механизмы, определяющие форму профиля молекулярных линий и приводящие к нерезонансному поглощению. Подробно представлена техника резонаторной спектроскопии, показаны ее преимущества по сравнению с другими экспериментальными методами. Приводятся примеры реализации резонаторных спектрометров и методик измерения. Дан исторический обзор наиболее известных исследований параметров атмосферного поглощения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн.

Книга предназначена для специалистов в области спектроскопии, физики атмосферы, молекулярной физики, радиофизики и техники миллиметровых и субмиллиметровых волн, а также может служить учебным пособием для преподавателей, студентов и аспирантов соответствующих специализированных курсов.

УДК 551.5:533
ББК 2623в672

ISBN 978-5-8048-0117-6

. © Третьяков М. Ю., 2016.

© ФИЦ «Институт прикладной физики РАН», 2016.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
Почему атмосфера	7
Что может спектроскопия	8
Почему нужна высокая точность	10
Почему миллиметры и субмиллиметры	11
Почему резонатор	11
Развитие резонаторной спектроскопии	13
Структура книги	14
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ	
АТМОСФЕРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ	15
1.1. Коэффициент поглощения	15
1.2. Резонансные линии	18
1.2.1. Диаграмма спектра.....	19
Вращение молекул.....	19
Колебания в молекулах	28
Инверсионное движение	32
1.2.2. Форма молекулярных спектральных линий	35
Радиационное уширение	37
Доплеровское уширение	39
Столкновительное уширение.....	40
Совместное действие механизмов уширения.....	44
Форма линии за рамками приближения Фойгта	46
Зависимость столкновительной релаксации от скорости.....	46
Упругие столкновения, изменяющие направление движения	47
Столкновительная связь молекулярных линий.....	50
1.2.3. Параметры резонансных линий в газовых смесях	53
1.2.4. Температурные зависимости столкновительных параметров.....	54
1.2.5. Особенности формы широких атмосферных линий	56
1.2.6. Особенности широкодиапазонного моделирования спектров	58
1.3. Нерезонансное поглощение	61
1.3.1. Эмпирическое описание континуума.....	63

1.3.2. Бимолекулярное поглощение как результат столкновительного взаимодействия	65
Что происходит при соударениях молекул	67
Вириальное уравнение состояния газа и димеризация молекул	71
Столкновительное взаимодействие молекул в газовых смесях.....	77
Нужно ли учитывать тройные молекулы.....	77
1.3.3. Принципы моделирования спектра бимолекулярного поглощения....	78
Поглощение, связанное со свободными парами молекул	78
Поглощение стабильными димерами	80
Димер воды и его спектр	80
Гетеродимеры	88
Поглощение, связанное с метастабильными димерами	90
 Глава 2. РЕЗОНАТОРНЫЙ СПЕКТРОМЕТР	92
2.1. Принцип действия	92
2.2. Основные элементы резонаторного спектрометра	97
2.2.1. Измерительный резонатор	97
Устойчивость резонатора.....	97
Потери на отражение	99
Потери на связь	100
Дифракционные потери	104
2.2.2. Источник возбуждающего резонатор излучения	105
Лампы обратной волны	106
Фазовая автоподстройка частоты	109
Супергетеродинное детектирование биений	111
Спектральные характеристики.....	112
Сканирование частоты.....	114
Сканирование без фазовых скачков	115
Частотная манипуляция.....	116
2.2.3. Волноводный тракт.....	117
2.2.4. Смесители-умножители для систем ФАПЧ	120
2.2.5. Система регистрации отклика резонатора и определения его параметров	124
Детектирование отклика резонатора.....	125
Анализ формы сигнала отклика резонатора	126
2.3. Как регистрировать спектр газа.....	130
2.4. Пример реализации резонаторного спектрометра	137
2.4.1. Особенности построения.....	137
2.4.2. ФАПЧ лампы обратной волны	139
2.4.3. Волноводный тракт.....	140
2.4.4. Возможности спектрометра в сравнении с аналогами	143

FASSST-спектрометр	144
Спектрометр Ганса Либе	151
Лильский спектрометр	154
2.4.5. Перспективы развития	157
Сокращение потерь времени при переключениях частоты излучения.....	157
Повышение скорости сканирования	158
Повышение чистоты спектра излучения	161
 Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АТМОСФЕРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ	163
3.1. Атмосферные линии	165
3.1.1. Спектр водяного пара	166
Экспериментальные исследования.....	170
22-ГГц линия	170
183-ГГц линия	173
325-ГГц линия	179
380-ГГц и 448-ГГц линии	180
Сравнение с другими методами	183
3.1.2. Спектр кислорода.....	192
Экспериментальные исследования.....	200
60-ГГц полоса	200
118-ГГц линия	214
Первый вращательный триплет	224
3.2. Атмосферный континуум.....	228
3.2.1. Количественные характеристики континуума	230
Континуум, связанный с влажностью.....	231
«Сухой» континуум	239
3.2.2. Природа континуума	245
Спектральные проявления стабильных димеров воды.....	245
Вклад дальних крыльев резонансных линий.....	256
 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	266
 ПРИЛОЖЕНИЯ	268
<i>Приложение 1</i>	268
1.1. Усреднение темпа столкновительной релаксации по относительным и абсолютным скоростям молекул-поглотителей	268
1.2. Как могут вести себя дальние крылья резонансных линий.....	269
1.3. Связь коэффициентов вириального уравнения состояния газа с константами равновесия K_2 , K_3 и b_0	273

1.4. Эмпирическая параметризация второго и третьего вириальных коэффициентов уравнения состояния водяного пара на основе известных термодинамических данных	276
1.5. Оценка исключенного объема водяного пара	277
<i>Приложение 2</i>	280
2.1. Смесители-умножители для систем ФАПЧ ЛОВ.....	280
Проходной гармонический смеситель миллиметрового диапазона	280
Гармонический смеситель субмиллиметрового диапазона.....	284
2.2. Источник питания и управления ЛОВ	285
2.3. Отклик резонатора при быстром цифровом сканировании частоты.....	286
<i>Приложение 3.</i> Некоторые параметры атмосферных линий	290
ЛИТЕРАТУРА	293

ВВЕДЕНИЕ

Почему атмосфера

Познание окружающего мира неразрывно следует за развитием цивилизации. На начальном этапе основным движущим факторам 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 вселенских масштабах, природными (столкновение с метеоритом, извержение вулкана) или рукотворными (ядерный конфликт, техногенная катастрофа) 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 уравновешивает 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 снежный покровы и многое другое. Причем влияют не только сами эти факторы, но и процессы взаимодействия между ними (рис. В.1).

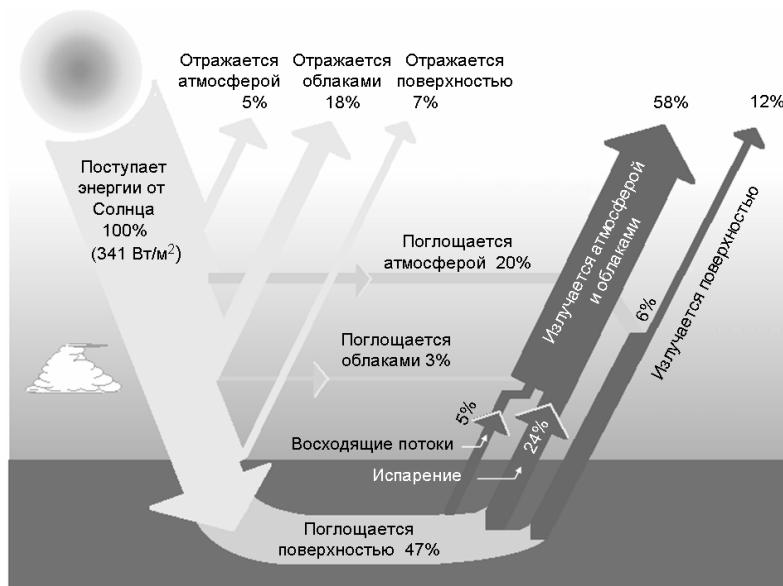


Рис. В.1. Примерный среднегодовой радиационный баланс Земли в 2000—2009 гг. [Trenberth, 2009]. Для исходящего излучения поверхности показана только разность (18 %) между двумя колоссальными потоками — полное излучение поверхности (116 %), приводящее в том числе к нагреву атмосферы, и обратное излучение атмосферы, греющее поверхность (98 %)

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 характеристикой «силы» взаимодействия 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_2O . 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_2 , O_3 , CH_4 , N_2O 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 TRANsmision molecular absorption database) [Rothman, 2013] и GEISA (Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques = Management and Study of Atmospheric Spectroscopic Information) [Jacquinet-Husson, 2009].

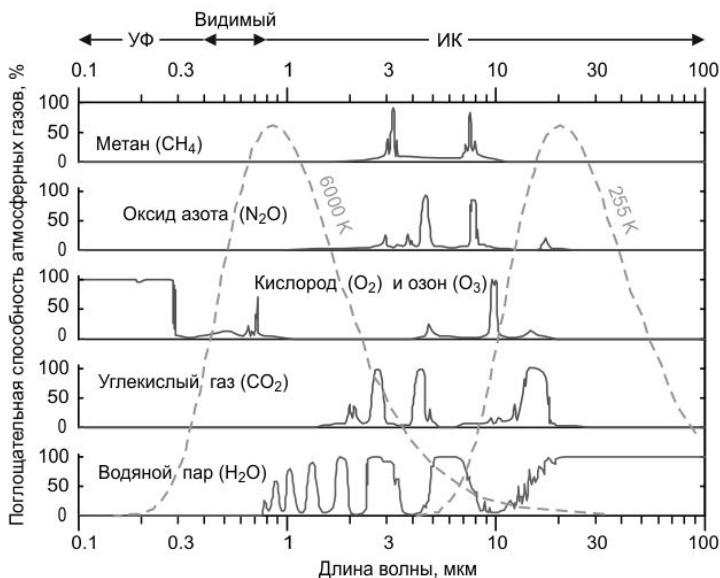
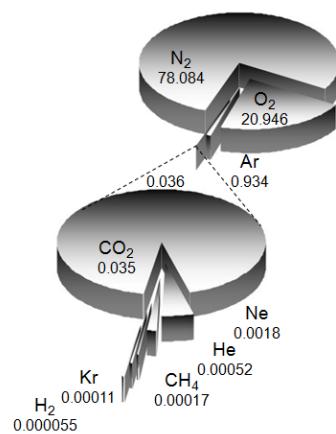


Рис. В.3. Вклад основных парниковых газов в поглощение излучения, прошедшего через атмосферу до поверхности Земли [Peixoto, 1992]. Пунктирные линии — спектральная плотность мощности излучения Солнца (6000 К) и Земли (255 К). Стрелками вверху обозначены примерные границы ультрафиолетового (УФ), видимого 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 (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 очень длинных трассах с очень разными условиями распространения излучения. При расчетах приходится учитывать очень 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.

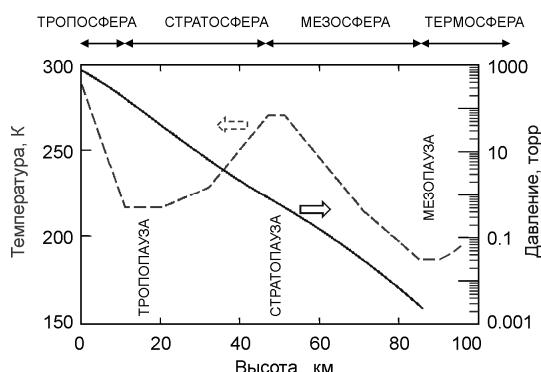


Рис. В.4. Примерные профили давления (сплошная линия, правая шкала) и температуры (пунктирная линия, левая шкала) атмосферы Земли в умеренных широтах (по данным ресурса «Standard Atmosphere calculator and table generator»). Сверху показано деление атмосферы на составляющие ее слои

Почему миллиметры и субмиллиметры

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

В миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах атмосфера намного более прозрачна для излучения, чем в инфракрасном 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 частицек, 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 миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны, 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 миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн.

Следует упомянуть и активно развивающееся в последнее время «теравидение» — получение изображений с помощью излучения терагерцового диапазона частот. А это те же самые субмиллиметровые 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 миллиметровой и субмиллиметровой 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 теоретиче-

ски возможна, но в миллиметровом и субмиллиметровом 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 полуволн 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 источниках 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 миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов 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 миллиметровом и субмиллиметровом 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 полироваными медными стенками, а проблема огромного числа мод, возбуждающихся в таком «объемном» резонаторе, решалась с помощью вентилятора, «перемешивающего» излучение внутри коробки, и большого числа термопар, 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], посвященной 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 D₂O [Benedict, 1970] и N₂O [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 потребовалась точные модели распространения миллиметрового и субмиллиметрового 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 Либе [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 высокочастотная модуляция частоты возбуждающего излучения. Этот подход развивается в нижегородском спектрометре (ИПФ РАН, Нижний Новгород) [Кгурнов, 2000; Третьяков, 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 Университета 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 миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах.

Структура книги

Первая глава фактически является кратким введением в молекулярную газовую спектроскопию, приводятся основные определения, термины и понятия, необходимые для моделирования атмосферного поглощения в миллиметровом и субмиллиметровом 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. В качестве примера реализации рассматривается резонаторный спектрометр, созданный в ИПФ РАН. Его основные параметры сравниваются с аналогичными параметрами лучших из других известных инструментов такого же класса. Третья глава в основном является ретроспективным обзором исследования особенностей атмосферного поглощения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн. Особое внимание уделено информации о спектрах атмосферных газов, которую удавалось получать с помощью резонаторной спектроскопии. 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 в исследования поглощения миллиметровых и субмиллиметровых волн земной атмосферой.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ АТМОСФЕРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

1.1. Коэффициент поглощения

Проблема поглощения солнечного света атмосферным воздухом занимает ученых уже около трех веков. Так, в 20-х годах XVIII века французский ученый Пьер Бугер (Pierre Bouguér, 1698—1758) занимался оценками прозрачности атмосферы путем измерения света от Солнца при разных его высотах. В 1729 году он опубликовал книгу «Опыт о градации света» [Bouguer, 1729], в которой предложил способы измерения ослабления света при прохождении его через атмосферу и первым из известных ученых сформулировал основополагающий закон спектроскопии, который сейчас известен как закон Бугера — Ламберта — Бера.

При количественных измерениях ослабления света или поглощения излучения веществом удобно пользоваться такой характеристикой, которая имеет отношение только к веществу и не зависит ни от свойств излучения, ни от объема взаимодействия. Использующиеся в экспериментах приемники, как правило, регистрируют величину, пропорциональную мощности излучения W , поглощающегося веществом на трассе, имеющей некоторую длину Δl . Поэтому величину поглощения излучения газом можно характеризовать относительным изменением мощности излучения, нормированным на длину трассы взаимодействия:

$$\frac{1}{\Delta l} \frac{\Delta W}{W}.$$

Если волновой фронт излучения можно считать плоским, то в пределе при устремлении длины трассы к нулю эту величину называют *коэффициентом поглощения* (наиболее общим образом 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 α удобнее считать положительной величиной, получаем закон изменения мощности излучения по мере его распространения в среде, который и носит имя Бугера — Ламберта — Бера:

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

где W_0 — начальная мощность, а l — расстояние, пройденное излучением.

В классической электродинамике распространение электромагнитных волн описывается уравнениями Максвелла, из которых следует, что в непроводящей среде, характеризующейся диэлектрической ϵ и магнитной μ проницаемостями, любая декартова составляющая электромагнитного поля E и B должна удовлетворять волновому уравнению

$$\nabla^2 u - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0, \quad (1.3)$$

где постоянная $v = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon}}$ характеризует скорость распространения волны в среде (c — скорость света в вакууме).

Величина $n = \sqrt{\mu\epsilon}$ называется показателем преломления среды и является комплексной величиной:

$$n = n_1 + i n_2. \quad (1.4)$$

Волновое уравнение имеет решение в виде плоской волны

$$u = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t), \quad (1.5)$$

где круговая частота ω и модуль волнового вектора \mathbf{k} связаны соотношением

$$k = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega}{c} n. \quad (1.6)$$

Если волна распространяется лишь в направлении x , то фундаментальным решением будет

$$u(x, t) = A \exp(ikx - i\omega t) + B \exp(-ikx - i\omega t). \quad (1.7)$$

Пользуясь соотношениями (1.4) и (1.6), получаем

$$u(x, t) = \left[A \exp\left(-\frac{\omega}{c} n_2 x\right) \exp\left(i \frac{\omega}{c} n_1 x\right) + B \exp\left(\frac{\omega}{c} n_2 x\right) \exp\left(-i \frac{\omega}{c} n_1 x\right) \right] e^{-i\omega t}, \quad (1.8)$$

откуда видно, что в обычных поглощающих диэлектрических средах ($n_2 > 0$) амплитуда волны экспоненциально уменьшается по мере распространения волны:

$$u(x, t) = A \exp\left(-\frac{\omega}{c} n_2 x\right) \exp\left(-i\omega\left(t + \frac{n_1}{c} x\right)\right). \quad (1.9)$$

Учитывая, что мощность волны пропорциональна квадрату ее амплитуды, и сравнивая вид решения (1.9) с выражением (1.2), получаем для коэффициента поглощения среды

$$\alpha = \frac{2\omega}{c} n_2. \quad (1.10)$$

Для строгого выполнения закона Бугера — Ламберта — Бэра должны быть выполнены следующие условия:

1) Поглощающая среда должна быть однородной во всем объеме взаимодействия.

2) Среда не должна быть мутной, т. е. не должна рассеивать излучение.

3) Излучение должно проходить через среду так, чтобы все его лучи имели одинаковую длину взаимодействия с поглощающей средой.

4) Интенсивность излучения должна быть достаточно малой, чтобы не нарушать термодинамического равновесия среды (в частности, распределение молекул газа по энергиям должно оставаться больцмановским).

5) Излучение должно быть монохроматическим или, по крайней мере, иметь ширину спектра уже, чем характерный масштаб зависимости коэффициента поглощения среды от частоты излучения.

Рассмотрим, каким образом излучение взаимодействует с газами и почему результат взаимодействия зависит от частоты излучения.

Природа этого взаимодействия 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.

Электрический диполь в молекулах возникает из-за того, что различные атомы по-разному притягивают к себе электроны соседних атомов (электроотрицательность атомов), что приводит к неравномерному распределению положительных и отрицательных зарядов в молекуле и в результате к появлению электрического дипольного момента. А наличие спина у ядер и электронов в молекулах или орбитальное вращение неспаренных электронов является эквивалентом магнитного диполя (рис. 1.1).

Таким образом, и электрическая, и магнитная составляющие излучения могут взаимодействовать с молекулами, вызывая изменение ориентации спинов, вращение молекулы как целого, колебания атомов, переходы электронов на более высокие орбитали и пр. Во всех случаях результатом взаимодействия является переход энергии излучения в тот или иной вид внутренней энергии молекулы.

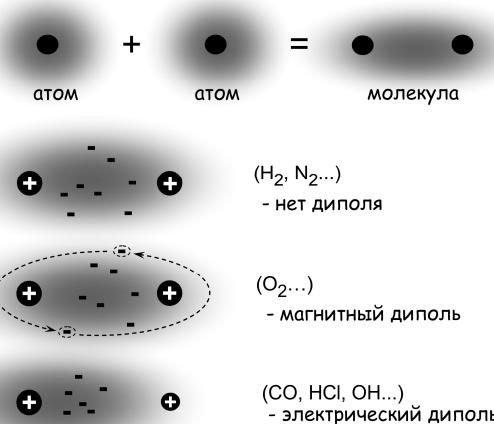


Рис. 1.1. Дипольный момент в двухатомных молекулах

Зависимость взаимодействия от частоты излучения проистекает из квантовой природы света. В каждый момент времени молекула может поглотить только один квант излучения (фотон) и скачком изменить свое состояние, например, начать вращаться или колебаться¹. 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 изменением угловой скорости молекулы (частоты вращения) или частоты колебаний атомов. Нерезонансное поглощение возникает из-за неупругого (т. е. не мгновенного и приводящего к изменениям внутренней энергии) взаимодействия молекул друг с другом. Даже во время соударения, которое можно считать почти упругим с классической точки зрения, одна молекула 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 очень короткого времени и, следовательно, в спектральной области характеризуется очень 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

Рассмотрим, как молекулы могут поглощать излучение и что при этом происходит. Предположим, что газ состоит из гипотетической смеси отдельно взятых неподвижных и не взаимодействующих друг с другом молекул, которые, однако, находятся в состоянии термодинамического равновесия. Спектр такой смеси определяется свойствами отдельных молекул и фактически является диаграммой спек-

¹ Строго говоря, существует вероятность одновременного поглощения молекулой двух или более фотонов (см., например, [Бонч-Бруевич, 1965] и ссылки там). Однако она на много порядков меньше вероятности однофотонных переходов, и в подавляющем большинстве случаев ею можно пренебречь.

тра газа, в которой спектральные линии представляют собой дельта-функции, расположенные на определенных частотах и умноженные на соответствующие амплитуды.

Далее разберем вопросы формы резонансных линий, т. е. как на спектр отдельных молекул влияет движение молекул и почти упругие (не приводящие к слипанию молекул) соударения.

1.2.1. Диаграмма спектра

Детальный разбор классических [Townes, 1955; Gordy, 1984; Герцберг, 1949-1, -2; Ельяшевич, 2001] и современных [Банкер, 2004; Степанов, 2001; Jensen, 2000] методов расчета спектров различных молекул, основанных на численном решении уравнения Шредингера (исходящих из первых принципов), не имеет прямого отношения к данной работе. Целью этого раздела является лишь демонстрация того, что, как и почему надо учитывать при моделировании спектров атмосферного поглощения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн, которые являются областью вращательных спектров молекул.

Вращение молекул

Вращение макроскопических объектов в классической физике описывается с помощью момента импульса (который также называют вращательным или угловым моментом) и кинетической энергии вращения, а существенными параметрами объекта являются значения главных моментов инерции относительно трех взаимно перпендикулярных осей вращения. Это позволяет раскладывать вращение на составляющие относительно этих осей. Аналогичный подход применяется и для расчета вращательных спектров молекул. Этот подход является физически правильным, когда смещения атомов в молекулах относительно их равновесных состояний малы по сравнению с расстояниями между атомами. Главные моменты инерции обычно обозначают в порядке их возрастания через I_A , I_B и I_C . В соответствии со значениями моментов инерции все молекулы можно разделить на группы, которые однозначно связаны с геометрической формой молекул.

1. *Линейные молекулы, у которых все атомы находятся на одной прямой.* Типичными атмосферными представителями являются молекулы двуокиси углерода (CO_2), закиси азота (N_2O) или сероокиси углерода (OCS). Простейшим частным случаем линейных молекул являются двухатомные молекулы, такие как, например, окись углерода (CO), молекулярный кислород (O_2) или азот (N_2). Момент инерции относительно оси линейной молекулы I_A пренебрежимо мал, поскольку он определяется размерами самих атомов, которые малы по сравнению с расстояниями между ними в молекуле, и массой электронов, которая намного меньше массы атомов. Можно утверждать, что линейные молекулы в обычных условиях не врачаются относительно своей оси, поскольку энергия такого вращения многократно превышает среднюю тепловую энергию молекул. Очевидно, что моменты инерции, соответствующие вращению в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, проходящих через ось молекулы I_B и I_C , равны между собой. Поэтому можно считать, что в линейных молекулах $I_B = I_C$, $I_A = 0$.

2. *Симметричные волчки, у которых два момента инерции равны между собой, а третий отличен от них и отличен от нуля.* Типичными представителями явля-

ются, например, молекулы аммиака (NH_3) и метил фторида (CH_3F). Такие молекулы имеют ось симметрии, при вращении вокруг которой они напоминают волчки, что и дает название группе. Очевидно, что и в этом случае моменты инерции, соответствующие вращению в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, проходящих через ось симметрии молекулы, равны между собой. Если эти моменты инерции больше, чем момент инерции относительно оси симметрии ($I_B = I_C > I_A$), то волчок называют сплюснутым, а если меньше ($I_A = I_B < I_C$), то вытянутым. В соответствии с этим молекула аммиака является сплюснутым, а молекула метил фторида — вытянутым волчком.

3. *Сферические волчки, у которых все три момента инерции равны между собой ($I_A = I_B = I_C$)*. В качестве примера можно привести молекулу метана (CH_4), имеющую форму тетраэдра.

4. *Асимметричные волчки, у которых все три момента инерции различны ($I_A \neq I_B \neq I_C$)*. Таких молекул большинство. Типичные атмосферные представители — это молекула воды (H_2O), двуокись азота (NO_2), озон (O_3), двуокись серы (SO_2), сероводород (H_2S).

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

Предположим сначала, что атомы жестко связаны друг с другом (рис. 1.2), т. е. используем приближение жесткого волчка.

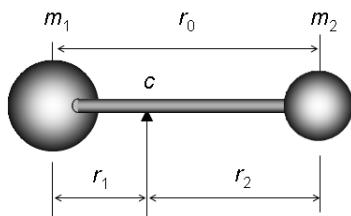


Рис. 1.2. Жесткая двухатомная молекула. m_1 , m_2 и r_1 , r_2 — соответственно массы атомов и их расстояния от положения центра масс (c), r_0 — длина связи

Главная ось вращения такой молекулы проходит перпендикулярно ее оси через центр масс, положение которого определяется из условия равновесия (равенства вращательных моментов):

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 . \quad (1.11)$$

А момент инерции относительно этой оси находится как

$$I_C = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu \cdot r_0^2 , \quad (1.12)$$

где μ — приведенная масса атомов.

Классический угловой момент \mathbf{J} при вращении такой системы с угловой скоростью ω_r составляет

$$\mathbf{J} = I_C \boldsymbol{\omega}_r , \quad (1.13)$$

а кинетическая энергия вращения такой системы

$$E = \frac{I_C \omega_r^2}{2} = \frac{\mathbf{J}^2}{2 I_C} . \quad (1.14)$$

В соответствии с постулатами квантовой механики величина квадрата углового момента квантуется, т. е. может принимать только дискретные значения, которые для взаимодействия диполя с полем пропорциональны квадрату постоянной Планка \hbar :

$$\mathbf{J}^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (1.15)$$

Число J называют *вращательным квантовым числом*. Абсолютная величина вектора углового момента при больших значениях J составляет целое число постоянных Планка:

$$|\mathbf{J}| \approx J\hbar,$$

поэтому угловой момент часто представляют как вектор длиной $J\hbar$.

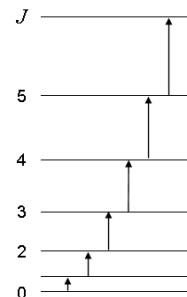
Зависимость кинетической энергии от вращательного квантового числа получается подстановкой (1.15) в (1.14):

$$E = hBJ(J+1), \quad (1.16)$$

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

Точно такое выражение для энергии вращения двухатомной молекулы может быть строго выведено из решения уравнения Шредингера (см., например, [Townes, 1955]). Из него следует квантование вращательной энергии. Значения энергии определяют положения вращательных *энергетических уровней* (стационарных состояний), которые принято изображать в виде диаграммы (рис. 1.3).

Рис. 1.3. Диаграмма вращательных энергетических уровней двухатомной молекулы. Стрелками показаны разрешенные переходы с поглощением фотона



Молекула может взаимодействовать с излучением, поглотить фотон и перейти с одного вращательного уровня на другой только в том случае, если у нее имеется постоянный электрический или магнитный момент. Очевидно, что при поглощении необходимо выполнение закона сохранения энергии, т. е. изменение энергии молекулы должно равняться энергии поглощенного фотона:

$$\Delta E = h\nu. \quad (1.17)$$

Более того, поскольку в результате взаимодействия с полем изменяется вращательное состояние молекулы, т. е. изменяется ее угловой момент, законы сохранения требуют соответствующего изменения углового момента у поля. Однако плоская электромагнитная волна не имеет определенного момента количества движения. Для решения проблемы поле раскладывают по *мультипольным волнам* (или просто по мультиполюм) (см., например, [Ландау, 1989-1; Ишханов, 1979]). Отдельные члены этого разложения соответствуют фотонам с определенными значениями уг-

лового момента, которые могут поглощаться молекулами. Самый основной член этого разложения — дипольные волны. В подавляющем большинстве случаев всеми остальными членами разложения по мультипольям при исследовании спектров молекул можно пренебречь (*дипольное приближение*). Фотоны при этом могут находиться в двух состояниях, соответствующих проекциям их спина (углового момента) на направление распространения, равным $+\hbar$ и $-\hbar$ (в классической электродинамике этому соответствует правая и левая круговая поляризация электромагнитной волны). Поэтому молекула, поглотившая фотон, может изменить свой полный угловой момент тоже только на \hbar . Это означает, что вращательное квантовое число при каждом акте взаимодействия молекулы-диполя с излучением может изменяться только на единицу:

$$\Delta J = \pm 1. \quad (1.18)$$

Это соотношение называют *правилом отбора* дипольных переходов. Правила отбора так же следуют из решения уравнения Шредингера. Они определяют уровни энергии молекулы, между которыми разрешены переходы при ее взаимодействии с полем. Все остальные переходы запрещены. Для вращательного спектра полярной двухатомной молекулы разрешенными являются переходы только на соседние уровни. Знак плюс соответствует поглощению фотона молекулой, а минус — испусканию фотона. Переходы с поглощением фотона показаны на диаграмме рис. 1.3 стрелками.

Если в соотношение (1.17), воспользовавшись правилом отбора (1.18), подставить значения энергий уровней из (1.16), получится выражение для частот, на которых молекула может поглощать излучение:

$$v = 2B(J+1). \quad (1.19)$$

Это и есть частоты линий вращательного спектра, на которых будет происходить резонансное взаимодействие излучения с жесткой двухатомной молекулой. Из выражения (1.19) следует, что линии такого спектра расположены на одинаковом расстоянии друг от друга, равном $2B$. Такой спектр называют *эквидистантным*.

В реальности атомы в молекуле связаны не жестко, поэтому при вращении молекулы расстояние между ними будет увеличиваться из-за центробежного растяжения, которое будет тем больше, чем больше скорость вращения или величина J . При небольшом растяжении можно считать, что происходит упругая деформация молекулы. Тогда в соответствии с классической физикой, увеличение момента инерции I_C и связанное с этим уменьшение вращательной постоянной B должны быть пропорциональны квадрату угловой скорости или квадрату углового момента (1.14), т. е. в соответствии с (1.15) вращательная постоянная в состоянии J может быть записана как

$$B_J = B - DJ(J+1), \quad (1.20)$$

где D — константа линейного центробежного растяжения.

Подставляя это выражение в (1.16), получаем энергии уровней

$$E = hBJ(J+1) - hDJ^2(J+1)^2, \quad (1.21)$$

а проделывая такие же преобразования, как при выводе выражения (1.19), получаем частоты вращательного спектра нежесткой молекулы:

$$v = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3. \quad (1.22)$$

Для большинства молекул константа D очень мала и не превышает $10^{-4}B$. Поэтому вращательный спектр двухатомных молекул является почти эквидистантным, но его линии постепенно сближаются друг с другом с ростом J .

Еще более точное выражение для частот линий может быть получено, если учесть нелинейность центробежного растяжения, или, что то же самое, ангармоничность силового поля молекулы. Это делается с помощью еще одной малой молекулярной константы H , величина которой зависит от геометрии молекулы (см., например, [Gordy, 1984]). При этом для энергии уровней получаем

$$E = hBJ(J+1) - hDJ^2(J+1)^2 + hHJ^3(J+1)^3, \quad (1.23)$$

а для частот:

$$\nu = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 + H(J+1)^3 \left[(J+2)^3 - J^3 \right]. \quad (1.24)$$

Выражение (1.23) является фактически разложением энергии в ряд по степеням $J(J+1)$, который при необходимости может быть расширен на любое число членов. Следует помнить, что все остальные константы этого ряда не имеют такого прямого физического смысла, как начальные. Значения молекулярных констант определяют по наилучшему согласию с экспериментально измеренными частотами линий. Например, частоты линий вращательного спектра молекулы окиси углерода CO, соответствующие всем известным к настоящему времени точным измерениям, могут быть рассчитаны по трем константам: $B = 57,635968019(28)$ ГГц, $D = 0,18350489(16)$ МГц, $H = 0,17168(10)$ Гц [Winnewisser, 1997]. Неопределенность значений констант, связанная с погрешностью измерений, указана в скобках в единицах последней значащей цифры.

Рассмотрим теперь, от чего зависит амплитуда спектральных линий, т. е. чем определяется величина коэффициента поглощения газа на резонансных частотах. Очевидно, что поглощаемая газом мощность излучения равна энергии поглощенных квантов в единицу времени, которая равна числу квантов, поглощаемых в единицу времени, умноженному на энергию одного кванта (для определенности будем считать, что происходит вращательный переход с уровня a на уровень b):

$$\Delta E = N_q \cdot h\nu_{ab}. \quad (1.25)$$

Число поглощаемых квантов равно числу молекул, способных поглотить квант, умноженному на вероятность поглощения:

$$N_q = N_{ab} P_{ab}. \quad (1.26)$$

Если вещество находится в состоянии термодинамического равновесия с полем, то число молекул, находящихся на уровне a (заселенность энергетического уровня), определяется распределением Больцмана:

$$N_a = N \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1.27)$$

где N — общее число молекул, E_a — энергия нижнего уровня перехода, k — постоянная Больцмана, а T — температура газа.

Нужно учесть, что под действием резонансного поля молекулы, находящиеся на нижнем уровне a , будут поглощать фотоны и переходить на верхний уровень b ,

а молекулы, находящиеся на уровне b , будут в то же время испускать фотоны, неотличимые от фотонов поля, и переходить на уровень a . Ниже будет показано, что процесс этот для миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн равновероятен. Это значит, что результирующее уменьшение числа фотонов поля, которое и отражает, с точки зрения внешнего наблюдателя, число молекул, способных поглотить фотон, и характеризует поглощаемую газом мощность излучения, будет пропорционально разности заселенностей уровней a и b :

$$N_a - N_b = N_a \left(1 - \exp \left(-\frac{E_b - E_a}{kT} \right) \right) = N_a \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar v_{ab}}{kT} \right) \right). \quad (1.28)$$

Следует учесть, что молекулы, находящиеся в разных состояниях, могут иметь одинаковые энергии. Такие состояния называются *вырожденными*. Число состояний, имеющих одинаковую энергию, называют степенью вырождения. К таким состояниям относятся, в частности, вращательные состояния молекул с разными проекциями полного углового момента при отсутствии постоянного внешнего поля. В соответствии с правилами квантования проекция полного углового момента такой системы может иметь значения, равные целому числу постоянных Планка:

$$J_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.29)$$

Следовательно, в молекуле с угловым моментом, характеризующимся вращательным квантовым числом J , m может принимать значения от $-J$ до $+J$, т. е. всего $(2J + 1)$ значение. В данном вращательном состоянии может быть именно столько проекций полного углового момента на любое выбранное направление, и именно этому равна степень *вращательного вырождения* данного уровня:

$$g_J = 2J + 1. \quad (1.30)$$

При наложении поля энергия молекул, имеющих одинаковый полный угловой момент, будет зависеть от величины его проекции на направление поля. Поэтому энергия их J -го уровня будет разной. Вырождение снимается. Говорят, что уровень расщепляется при наложении поля.

Полное число всевозможных состояний молекулы называют статистической суммой Z и находят как

$$Z = \sum_i g_i \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right). \quad (1.31)$$

С учетом этого заселенность уровня a составляет

$$N_a = N \frac{g_a}{Z} \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right). \quad (1.32)$$

Таким образом, общее число молекул, способных внести вклад в поглощение фотонов поля, может быть найдено как

$$N_{ab} = N \frac{g_a}{Z} \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right) \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar v_{ab}}{kT} \right) \right). \quad (1.33)$$

Вероятность поглощения резонансного фотона молекулой p_{ab} связана с двумя факторами. Первый — это плотность энергии излучения $\rho(v_{ab})$, которая является произведением числа фотонов в единице объема на энергию фотона. Чем больше

фотонов, тем больше вероятность «столкновения» молекулы с фотоном и его поглощения. Второй — это величина, связанная с дипольным моментом молекулы. Ее называют *коэффициентом Эйнштейна* для вынужденных переходов B_{ab} . Чем больше дипольный момент, тем сильнее взаимодействие и, следовательно, выше вероятность перехода. При вращательных переходах дипольный момент играет роль «ручки», за которую поле раскручивает молекулу. Наиболее наглядно это проявляется для двухатомных молекул, имеющих, фактически, одну ось вращения, перпендикулярную оси молекулы, и дипольный момент, направленный вдоль оси молекулы. В более сложных молекулах, имеющих различные моменты инерции относительно двух и более главных осей вращения, для возбуждения определенного типа вращения важна величина не дипольного момента, а его проекции на ось, перпендикулярную оси этого вращения. Например, в молекулах типа симметричного волчка при возбуждении вращения относительно оси перпендикулярной оси симметрии молекулы влияет полная величина дипольного момента (в таких молекулах он всегда ориентирован вдоль оси симметрии), и вероятность переходов, соответствующих такому раскручиванию молекулы, велика. Вращение относительно оси симметрии возбудить полем невозможно, поскольку величина проекции дипольного момента на перпендикулярное к этой оси направление равна нулю. Несмотря на то что уровни энергии, соответствующие такому вращению, не только существуют, но и заселены благодаря столкновениям между молекулами, переходы между ними под действием поля не происходят, поскольку их вероятность равна нулю. Величина проекции для каждого конкретного случая может быть оценена из чисто геометрических соображений. Учитывать надо не только ориентацию дипольного момента относительно осей молекулы, но и распределение ориентации диполей в пространстве. Для вращающихся молекул в электромагнитном поле это распределение не является однородным, поскольку должно выполняться условие (1.29). В квантовой механике эквивалентом проекции дипольного момента служит модуль матричного элемента дипольного момента перехода $|\mu_{ab}|$, который определяется как абсолютная величина вектора дипольного момента молекулы μ , усредненная по начальному и конечному состоянию:

$$\mu_{ab} = \mu_{ba} = \langle \Psi_a | \mu | \Psi_b \rangle, \quad (1.34)$$

где Ψ_a и Ψ_b — волновые функции состояний a и b . Вероятность перехода пропорциональна квадрату этой величины.

Эквивалентность проекции матричному элементу можно легко продемонстрировать на примере простейшего случая двухатомных молекул, возбуждаемых линейно поляризованным излучением. Напомним, что в этом случае дипольный момент направлен вдоль оси межатомной связи и перпендикулярен вектору углового момента молекулы. Отметим, что на эффективность взаимодействия молекулы с полем влияет только величина проекции, а не ее знак (или «фаза» матричного элемента). Это значит, что, оценивая среднюю величину проекции дипольного момента, можно рассматривать только одну четверть даже не пространственной сферы, а координатной плоскости. Предположим, что мы хотим возбудить в газе переход с одного из высоких вращательных уровней на следующий. Это значит, что J велико, и соответственно велико число проекций углового момента молекулы на ось, перпендикулярную плоскости поляризации. Очевидно, что в этом случае дипольный момент молекул в среднем ориентирован под 45° к плоскости поляризации,

а величина квадрата проекции составляет $\mu^2/2$. Для сравнения, точное выражение, получающееся для квадрата матричного элемента перехода $J \rightarrow J + 1$ двухатомных молекул, при учете всевозможных ориентаций имеет следующий вид [Townes, 1955]:

$$|\mu_{ab}|^2 = \mu^2 \frac{J+1}{2J+1}, \quad (1.35)$$

который хорошо согласуется с качественной оценкой, приведенной выше.

Таким образом, вероятность поглощения молекулой фотона с резонансной частотой ν_{ab} записывается как

$$P_{a \rightarrow b} = \rho(\nu_{ab}) B_{ab} = \rho(\nu_{ab}) \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mu_{ab}|^2. \quad (1.36)$$

В общем случае вероятность излучения фотона молекулой под действием резонансного поля больше вероятности поглощения на величину вероятности спонтанного излучения:

$$P_{b \rightarrow a} = \rho(\nu_{ab}) B_{ab} + A_{ba}, \quad (1.37)$$

где A_{ba} является коэффициентом Эйнштейна для спонтанного излучения, который связан с коэффициентом вынужденных переходов ($B_{ab} = B_{a \rightarrow b} = B_{b \rightarrow a}$) как

$$A_{ba} = B_{ab} \frac{8\pi h \nu_{ab}^3}{c^3}, \quad (1.38)$$

где c — скорость распространения излучения.

В видимом диапазоне спонтанное излучение требует столь же тщательного учета, как и вынужденное, однако, уменьшаясь пропорционально кубу частоты, вероятность таких переходов в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн становится пренебрежимо малой величиной, поэтому можно считать, что

$$P_{ab} = P_{a \rightarrow b} = P_{b \rightarrow a}. \quad (1.39)$$

Если считать, что излучение взаимодействует с газом в ячейке достаточно малой длины Δl с поперечным сечением S , то для концентрации молекул n и плотности энергии излучения ρ справедливы следующие соотношения:

$$n = \frac{N}{S\Delta l}, \quad \rho(\nu_{ab}) = \frac{W}{Sc}. \quad (1.40)$$

Тогда для коэффициента поглощения на резонансных частотах, соответствующих вращательному спектру, путем несложных преобразований получаем

$$\alpha_{ab} = \frac{1}{\Delta l} \frac{\Delta W}{W} = \frac{8\pi^3 \nu_{ab}}{3hc} |\mu_{ab}|^2 n \frac{g_a}{Z} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{ab}}{kT}\right)\right). \quad (1.41)$$

Это выражение является общим для молекул всех типов и, более того, справедливо не только для вращательных, но и для всех других типов электродипольных переходов [Perin, 2000]. Оно определяет интенсивность молекулярной спектральной линии.

Выражение (1.41) можно упростить с учетом того, что для вращательных переходов энергия кванта $h\nu$ практически всегда много меньше kT , что позволяет вос-

пользоваться разложением соответствующей экспоненты в ряд по степеням малости и пренебречь несущественными членами.

Для вращательных спектров двухатомных молекул возможно и дальнейшее упрощение. Пренебрежение практически незаселенными в обычных условиях колебательными состояниями позволяет записать статистическую сумму в виде

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{hBJ(J+1)}{kT}\right). \quad (1.42)$$

Для большинства молекул при нормальных условиях $hB \ll kT$. Поэтому суммирование может быть заменено интегралом, который берется аналитически:

$$Z \approx \int_0^{\infty} (2t+1) \exp\left(-\frac{hBt(t+1)}{kT}\right) dt = \frac{kT}{hB}. \quad (1.43)$$

Учитывая также выражение (1.35) для матричного элемента дипольного момента, получаем

$$\alpha_J = n \frac{8\pi^3 v_0^2 hB}{3c(kT)^2} \mu^2 (J+1) \exp\left(-\frac{hBJ(J+1)}{kT}\right), \quad (1.44)$$

где v_0 — частота перехода.

В более общем случае расчет статистической суммы аналитическими методами невозможен. Для решения практических задач можно воспользоваться полуэмпирическим подходом, применяемым в большинстве спектроскопических баз данных, 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, например, в работе [Gamache, 2000]. В большинстве случаев, за исключением тяжелых молекул со многими колебательными степенями свободы, погрешность аппроксимации составляет менее 1 %.

Выражения (1.42) и (1.44) позволяют по известным значениям молекулярных констант B , D и H построить диаграммы вращательных спектров большинства полярных двухатомных молекул. В качестве примера на рис. 1.4, *a* представлена диаграмма спектра окиси углерода. Вращательный спектр линейных молекул выглядит точно так же.

Спектр симметричных волчков, с одной стороны, усложняется тем, что для них фактически появляется еще одна главная ось вращения. Это требует для описания уровней энергии и спектра молекулы 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 . С другой стороны, спектр несколько упрощается, так как в таких молекулах возможны переходы только $J, K \rightarrow J + 1, K$, т. е. $\Delta K = 0$, что связано с упоминавшейся выше невозможностью раскрутить молекулу резонансным полем относительно оси симметрии. Поэтому можно сказать, что спектр таких молекул (рис. 1.4, *b*) состоит из серий переходов, каждая из которых соответствует определенному значению K и по своему виду практически ничем не отличается от серии линий вращательного спектра двухатомных молекул.

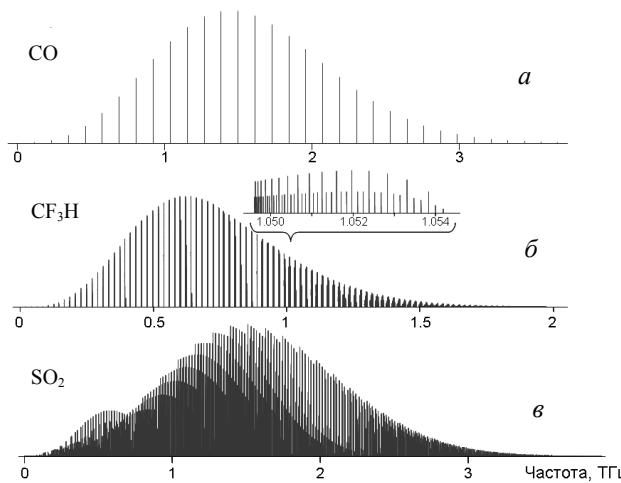


Рис. 1.4. Диаграммы вращательного спектра линейной молекулы CO (a), молекулы типа симметричного волчка CF₃H (б) (на вставке показана K-структура одного из вращательных переходов) и асимметричного волчка SO₂ (в) при комнатной температуре

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, похожие на серии линий двухатомной молекулы, каждая из которых соответствует определенному типу вращения (рис. 1.4, в).

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, соответствующей энергии периодического растяжения и сжатия связи с определенной частотой, зависящей от масс атомов и упругости связи.

Для двухатомных молекул возможен всего один тип колебаний, соответствующий периодическому изменению длины связи. Тут тоже можно провести аналогию с классическим гармоническим осциллятором. Сила связи F , действующая на атомы при небольшом отклонении от их равновесного положения, подчиняется закону Гука

$$F = -\kappa(r - r_e), \quad (1.45)$$

где r — межъядерное расстояние, r_e — равновесное расстояние, или длина связи, а κ является силовой постоянной связи, которая соответствует классическому коэффициенту упругости. Запасенная (потенциальная) энергия представляет собой параболу:

$$E = \frac{\kappa}{2}(r - r_e)^2. \quad (1.46)$$

Частота колебаний, которую называют *фундаментальной частотой*, соответствует выражению

$$\nu_V = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}, \quad (1.47)$$

где μ — приведенная масса из выражения (1.12). В отличие от классики колебательная энергия гармонического осциллятора в квантовой механике может принимать только дискретные значения, соответствующие колебательным энергетическим уровням, которые характеризуются колебательным квантовым числом V :

$$E_V = \hbar \nu_V \left(V + \frac{1}{2} \right), \quad V = 0, 1, 2 \dots \quad (1.48)$$

Состояние, в котором колебания отсутствуют ($V = 0$), называют *основным*. Частоты разрешенных ($\Delta V = \pm 1$) переходов между колебательными уровнями, соответствующие закону сохранения энергии, при взаимодействии такой системы с излучением в точности совпадают с классическим аналогом:

$$\nu = \frac{E_{V+1} - E_V}{\hbar} = \nu_{V+1}. \quad (1.49)$$

В действительности потенциальная энергия двухатомной молекулы похожа на энергию гармонического осциллятора только вблизи состояния равновесия (рис. 1.5).

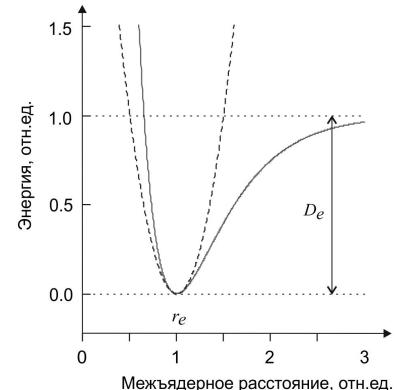


Рис. 1.5. Внутренняя потенциальная энергия двухатомной молекулы (сплошная линия) и потенциальная энергия гармонического осциллятора (пунктирная линия) в зависимости от межъядерного расстояния

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 (D_e).

Колебательную энергию реальных двухатомных молекул можно представить в виде ряда:

$$\frac{E_V}{\hbar} = \nu_V \left(V + \frac{1}{2} \right) - \nu_V x \left(V + \frac{1}{2} \right)^2 + \nu_V y \left(V + \frac{1}{2} \right)^3 - \nu_V z \left(V + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots, \quad (1.50)$$

где x, y, z являются константами ангармоничности. Из-за ангармоничности разрешены переходы молекулы с любого на любой колебательные уровни энергии. Вклад ангармоничности при небольших колебательных возмущениях не велик для всех молекул, поэтому для частот колебательных переходов выполняется приблизительное выражение:

$$v \approx v_V \cdot V, \quad V = 1, 2, 3\dots, \quad (1.51)$$

из которого следует, что поле может возбуждать колебания длины связи в молекуле как на фундаментальной частоте ($V=1$), так и на ее гармониках или обертонах ($V=2, 3, 4\dots$).

Более сложные молекулы имеют несколько фундаментальных частот ($v_1, v_2, v_3 \dots$). Их число в общем виде определяют следующим образом. Нелинейная молекула, состоящая из N атомов, имеет $3N$ степеней свободы. Три из них соответствуют поступательному движению молекулы как целого. Еще три — вращению молекулы. Остальные $3N - 6$ соответствуют различным фундаментальным колебаниям. Для линейных и в том числе двухатомных молекул все так же, кроме того, что они имеют только две вращательные степени свободы и, следовательно, $3N - 5$ фундаментальных колебаний. Колебания, направленные вдоль осей связей, называют *валентными*. Их число соответствует числу связей и равно $N - 1$. Остальные $2N - 5$ различных колебаний для нелинейных и $2N - 4$ для линейных молекул соответствуют изменению углов между связями и называются *деформационными*. Каждое фундаментальное колебание характеризуется своим колебательным квантовым числом ($V_1, V_2, V_3\dots$). Фундаментальные колебания могут быть возбуждены одновременно в любой комбинации друг с другом и их обертонами. Колебательное состояние молекулы характеризуется набором значений соответствующих колебательных квантовых чисел.

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 миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах. Это связано с высокой чувствительностью спектрометров, что позволяет наблюдать линии, соответствующие чисто вращательным переходам в молекулах, находящихся в возбужденных колебательных состояниях. Колебания возбуждаются за счет соударений молекул при тепловом движении.

Для простоты опять рассмотрим двухатомную молекулу. Колеблющаяся 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 (рис. 1.5) 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. Значительно изменяется только интенсивность линий. Это связано с меньшей заселенностью возбужденных колебательно-враща-

тельных 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 соответствующих линий основного состояния. Эта величина находится из распределения Больцмана:

$$\frac{N_V}{N_0} = \exp\left(-\frac{\hbar v_V V}{kT}\right), \quad (1.52)$$

где произведение $v_V V$ — частота колебаний.

Продемонстрируем проявление колебательных состояний во вращательных спектрах газов в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн на примере молекулы сероокиси углерода (OCS). Эта молекула, как и все линейные молекулы, имеет четыре фундаментальных колебания. Два из них — валентные. Они соответствуют симметричному (обе связи растягиваются или сжимаются одновременно) и антисимметричному (одна связь растягивается, а другая при этом сжимается и наоборот) колебаниям. Два других — деформационные. Они происходят в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, когда молекула как бы ломается в месте положения среднего атома и изгибаются без изменения длин связей. Очевидно, что если молекула не вращается, то оба эти колебания происходят с одинаковой энергией и частотой, т. е. являются вырожденными. Поэтому такие молекулы имеют только три фундаментальные частоты, а их колебательное состояние характеризуется тремя квантовыми числами. Вращение молекулы в той же плоскости, в которой происходят колебания, приводит к появлению силы Кориолиса, величина которой зависит от скорости вращения. Это взаимодействие колебаний и вращения изменяет энергию состояния. Вращение во взаимно перпендикулярной плоскости происходит независимо от колебаний, т. е. вырождение изгибных колебаний снимается при вращении. Это означает, что для характеристики колебательного состояния молекулы нужно еще указывать, в какой из двух плоскостей происходят колебания.

На рис. 1.6 представлены основанные на экспериментальных данных диаграммы вращательного спектра сероокиси углерода (OCS) [Буренин, 1979], соответствующие последовательному десятикратному растягиванию шкалы по вертикали. Видно, что при каждом масштабировании (эквивалентно повышению чувствительности спектрометра) становятся заметными все большее число характерных серий спектральных линий. Этот процесс обнаружения большего количества линий при повышении чувствительности можно продолжать (мысленно освободившись от технических ограничений) довольно долго. Естественным пределом является обнаружение линий вращательного спектра высоковозбужденного колебательного состояния, энергия которого достаточна для разрыва внутримолекулярной связи. Такое возбуждение приведет к диссоциации молекулы.

Часть из наблюдаемых серий (причем весьма значительная) возникает благодаря существованию различных стабильных изотопов атомов, входящих в состав молекулы. Однаковые молекулы с различными комбинациями изотопов атомов в соответствии с номенклатурой Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry) называют *изотопологами*. Небольшое изменение масс ядер приводит к небольшому изменению молекулярных констант, поэтому соответствующие изотопологам серии линий

не накладываются друг на друга. Относительные количества изотопологов в обычных условиях и соответствующие им соотношения между интенсивностями серий линий определяются как произведения естественных распространеностей изотопов атомов. Для OCS наиболее распространенным (93,719 %) является изотополог $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$. Именно его вращательный спектр доминирует на верхней диаграмме рис. 1.6. А уже следующая по интенсивности серия линий принадлежит чисто вращательным переходам молекул в возбужденном столкновениями изгибном колебательном состоянии V_2 .

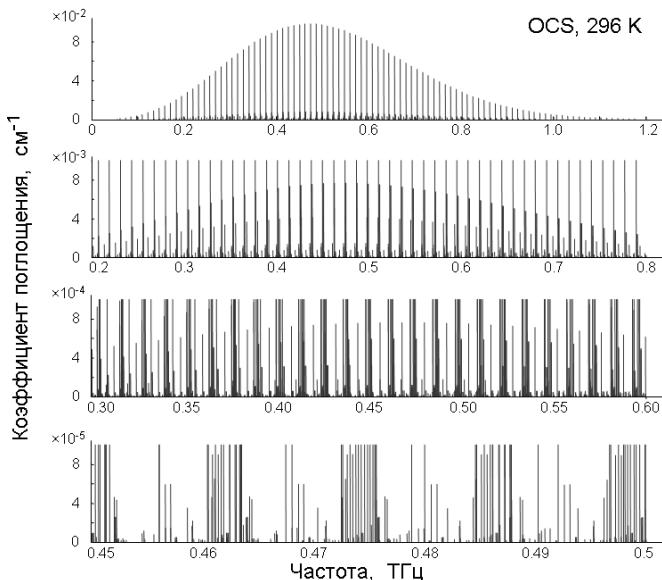


Рис. 1.6. Диаграмма вращательного спектра молекулы OCS при комнатной температуре при последовательном (сверху вниз) десятикратном растягивании вертикальной и двукратном растягивании горизонтальной шкалы

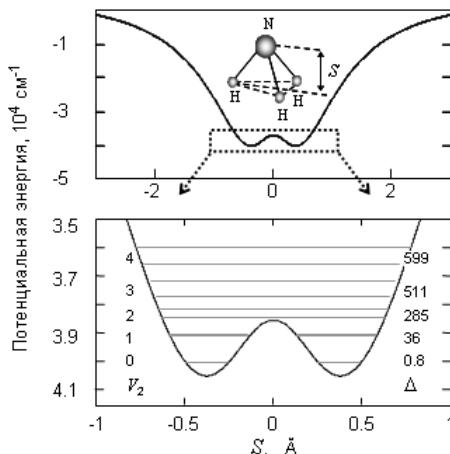
Таким образом, линии вращательного спектра даже таких простых молекул в обычных условиях, могут быть найдены при достаточной чувствительности спектрометра в любой части миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн.

Инверсионное движение

Для полноты картины следует упомянуть существование еще одного типа движения атомов в молекулах, который напоминает колебания, но не имеет классического аналога. Наглядная интерпретация этого движения сталкивается с трудностями, которые будут продемонстрированы ниже. Речь идет об *инверсионном движении*, связанном с туннелированием. Классический пример — молекула аммиака (NH_3), которая является сплющенным симметричным волчком. Атом азота находится довольно близко к плоскости атомов водорода. Внутренняя энергия молекулы, находящейся в основном колебательном состоянии, слишком мала для того, чтобы азот мог попасть в плоскость водородов. Этому препятствует пик потенци-

альной энергии (рис. 1.7). Тем не менее все выглядит так, будто атом азота переходит через плоскость водородов и молекула «выворачивается наизнанку».

Рис. 1.7. Функция внутренней потенциальной энергии молекулы амиака в зависимости от расстояния между атомом азота и плоскостью атомов водорода. Внизу приведена нижняя часть потенциала, показаны положения и величина инверсионного расщепления Δ основного и нескольких первых возбужденных колебательных уровней (зонтическое движение)



Переход называют туннелированием, поскольку для преодоления потенциального барьера атому азота надо «проделать в нем туннель». Такое движение очень похоже на «зонтическое» колебание v_2 , при котором атом N симметрично колебается относительно плоскости расположения атомов H так, что меняются углы N—H—связей, но не меняются их длины. Энергия колебаний такого типа может быть значительно выше высоты потенциального барьера, и в полном соответствии с классическим осциллятором атом азота будет оказываться то слева, то справа от плоскости атомов водорода. Фундаментальная частота¹ такого колебания $\sim 932 \text{ см}^{-1}$ более чем в 1000 раз превосходит частоту *инверсионных переходов*, соответствующих тому, что каждый колебательно-вращательный энергетический уровень (включая уровни, расположенные выше барьера) расщепляется на два подуровня из-за наличия потенциального барьера (см. рис. 1.7). Величина расщепления зависит от энергии уровня. Какому движению соответствуют эти переходы? Предположим, что переход с нижнего на верхний инверсионный уровень соответствует возбуждению периодического инверсионного движения с частотой, равной частоте перехода (по аналогии с тем, как в молекулах при поглощении соответствующего кванта возникают колебания). Амиак, являясь симметричным волчком, имеет дипольный момент, направленный вдоль оси движения атома азота при инверсии. Если инверсионного движения нет, то в соответствии с классической физикой молекула будет взаимодействовать с постоянным градиентным электрическим полем, втягиваясь в область более сильного поля. При возбуждении периодического инверсионного движения средний дипольный момент стремится к нулю и взаимодействия с полем нет. Это свойство молекул амиака было понято и использовано Ч. Таунсом (C. H. Townes) при создании в 1953 году первого молекулярного мазера, за что в 1964 году ему была присуждена Нобелевская премия. Молекулярный пучок проpusкался через область постоянного градиентного электрического поля. Невозбуж-

¹ Частота в спектроскопии часто выражается не в герцах, а в обратных сантиметрах, что соответствует значению λ^{-1} , где λ — соответствующая длина волны в сантиметрах.

денные молекулы, находившиеся на нижнем уровне, вылетали из пучка, а подверженные инверсионному движению продолжали двигаться прямо, попадали в резонатор и когерентно излучали. Мазер заработал. Более того, зависимость частоты инверсионного перехода от вращательных квантовых чисел [Townes, 1955] соответствует предполагаемому движению. Чем выше скорость вращения молекулы относительно своей оси (рост J при $K = 0$), тем более сплюснутым становится волчок из-за действия центробежных сил и тем проще азоту пройти через барьер. Частота инверсионного перехода действительно растет. При повышении скорости вращения молекулы относительно оси перпендикулярной к оси симметрии (рост J при $K=J$) центробежные силы, наоборот, оттягивают азот от плоскости водородов и затрудняют инверсию. Частота инверсионного перехода уменьшается. Все это подтверждает справедливость рассуждений. Однако, если проанализировать *волновые функции*¹, соответствующие инверсионным уровням (см., например, рис. 25.6 из книги [Papoušek, 1982]), то оказывается, что и в верхнем, и в нижнем состоянии вероятность обнаружить атом азота слева или справа от барьера одинакова. Более того, вероятность прохождения через барьер или туннелирование (см., например, [Ландау, 1989-2]) зависит только от энергии уровня и высоты потенциального барьера. Энергия нижнего уровня, так называемая *энергия нулевых колебаний*, которая соответствует $V=0$ в выражении (1.48), согласно современным квантовохимическим расчетам [Huang, 2006], составляет $\sim 7430 \text{ см}^{-1}$ (в том числе $\sim 470 \text{ см}^{-1}$ в зонтичных колебаниях), высота барьера $\sim 1790 \text{ см}^{-1}$. А разность энергии между инверсионными уровнями, на которых работает аммиачный лазер, составляет всего $\sim 0,8 \text{ см}^{-1}$. Соответствующее изменение вероятности туннелирования пренебрежимо мало.

Отсюда вытекает принципиальная разница между колебательным и инверсионным движением. Молекулу можно регулярным образом перевести из основного колебательного состояния в возбужденное и обратно, т. е. можно заставить молекулу колебаться и можно остановить эти колебания, а инверсионное движение происходит всегда, независимо, в каком состоянии находится молекула, и даже если она ни с чем не взаимодействует. Колебательное состояние может быть возбуждено на гармониках фундаментальной частоты, а инверсионное движение в каждом состоянии молекулы может происходить только на одной частоте. Частоту инверсии можно повысить или понизить, переводя молекулу в состояние, энергетический уровень которого расположен соответственно ближе или дальше по отношению к вершине пика потенциального барьера. Это не входит в противоречие с рассмотренной выше зависимостью частоты инверсионного перехода от вращательного состояния, поскольку рост J при $K = 0$ соответствует росту, а при $K = J$ — уменьшению вращательной энергии. Состояния молекулы с атомом N слева или справа от плоскости H энергетически идентичны. Возбуждая инверсионный переход, мы не возбуждаем инверсионное движение молекулы, а лишь соответствующим образом изменяем его частоту. Получается, что остановить инверсионное движение невозможно. Но мазер все-таки работает...

¹ Волновая функция используется в квантовой механике для описания состояния системы. Она является функцией координат системы и сама по себе физического смысла не имеет, но квадрат ее модуля интерпретируется как плотность вероятности обнаружить систему в заданной точке конфигурационного пространства системы.

1.2.2. Форма молекулярных спектральных линий

Вопрос формы молекулярной спектральной линии, соответствующей переходу молекулы с уровня a на уровень b , может быть сформулирован следующим образом: будет ли газ, состоящий из таких молекул, поглощать излучение при отстройках его частоты вверх или вниз от резонансной частоты перехода? Поскольку ответ на этот вопрос, очевидно, положительный, то суть его сводится к уточнению, в каком интервале частот происходит поглощение (какая ширина у спектральной линии) и как поглощаемая мощность зависит от величины отстройки (какая форма у спектральной линии).

Форму линии поглощения удобно отделить от ее интегральной интенсивности, физический смысл которой станет ясен немного ниже. Интегральная интенсивность спектральных линий (1.41) 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 v_0 может быть представлен в виде произведения интегральной интенсивности α_{ab} на частотно-зависящее распределение интенсивности или функцию формы (иногда называемую *профилем* или *контуром*) линии $I(v, v_0)$, имеющую единичную площадь:

$$\alpha_{line}(v) = \alpha_{ab} \cdot I(v, v_0), \quad \int_{-\infty}^{+\infty} I(v, v_0) dv = 1. \quad (1.53)$$

Отметим, что из выражений (1.53) следует важный для практических применений вывод: интегральная интенсивность линии α_{ab} — это площадь, ограниченная контуром линии:

$$\alpha_{ab} = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_{line}(v) dv. \quad (1.54)$$

Именно это и отражает суть рассматриваемого термина. Интегральную интенсивность удобно нормировать на концентрацию молекул:

$$S_{ab} = \frac{\alpha_{ab}}{n}. \quad (1.55)$$

Нормированные интегральные интенсивности линий при фиксированной температуре табулируются в базах спектроскопических данных. Соотношения (1.54) — (1.55) позволяют при известной концентрации молекул определять интенсивность линии в чистом газе или, наоборот, определять концентрацию поглощающего газа в смеси с другими газами, при численном интегрировании экспериментальной записи линии с известной (или заранее измеренной) интенсивностью, принадлежащей поглощающему газу. Вид функции $I(v, v_0)$ при этом не имеет значения. Бесконечные пределы интегрирования справедливы, если в спектре имеется всего одна линия. В реальности интегрирование производят по всему диапазону частот, в котором поглощение в линии превосходит шум эксперимента. При этом следует учитывать

возможный вклад других линий и нерезонансного поглощения. В случае «густых» спектров удобно пользоваться понятием *сечение поглощения* в заданном диапазоне частот, которое является интегральной интенсивностью спектра в этом диапазоне, нормированной на концентрацию.

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 и испускают фотоны, неотличимые от фотонов поля. Например, при возбуждении линейно поляризованным резонансным излучением колебательного движения в гипотетическом газе неподвижных полярных двухатомных молекул электрические дипольные моменты всех молекул будут выстраиваться по направлению вектора электрического поля и совершать колебания с той же фазой, что и колебания электрического поля. Приложение резонансного поля, соответствующего вращательному переходу молекул, приведет к возникновению прецессии вектора углового момента молекул синхронно с фазой электрической составляющей поля. Чтобы форма резонансной линии, наблюдаемой как изменение коэффициента поглощения газа, при сканировании частоты слабоинтенсивного (не нарушающего термодинамическое равновесие газа) 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 случайному возмущению [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 одного осциллятора при всех возможных интервалах времени (см. теорему Винера — Хинчина [Wiener, 1930; Khintchine, 1934]).

Радиационное уширение

Резонансная частота перехода соответствует закону сохранения энергии:

$$E_a - E_b = h\nu_0. \quad (1.56)$$

Это не означает, что спектральная линия может быть представлена с помощью дельта-функции на частоте ν_0 , поскольку точность, с которой могут быть определены значения энергий уровней, ограничена *принципом неопределенности*. Неопределенность энергии δE связана с продолжительностью нахождения молекулы в данном состоянии или, как говорят, с временем жизни данного энергетического состояния Δt как

$$\Delta t \cdot \delta E \approx \hbar. \quad (1.57)$$

Соответствующая неопределенность частоты, характеризующая диапазон, в пределах которого молекула будет поглощать излучение, и фактически являющаяся шириной резонансной линии, может быть найдена из (1.56) и (1.57) как

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\Delta t_a} + \frac{1}{2\pi\Delta t_b}, \quad (1.58)$$

где Δt_a и Δt_b — время жизни молекулы на уровнях a и b .

Даже если молекула неподвижна и полностью изолирована от взаимодействия с полем и с другими молекулами, время ее жизни на уровне энергии конечно и определяется вероятностью спонтанных переходов на более низкие уровни:

$$\Delta t_a = \frac{1}{\sum_k A_{ak}}. \quad (1.59)$$

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, широкодиапазонного солнечного излучения) ширина линии такого газа будет аналогичным образом определяться временем жизни молекулы на уровнях перехода, связанным с вероятностью вынужденных переходов на другие уровни:

$$\Delta t_a = \frac{1}{\sum_k p(\nu_{ak}) B_{ak}}, \quad (1.60)$$

а соответствующий механизм уширения называют *радиационным*.

Форму линии в газе в условиях естественного или радиационного уширения легко определить из качественных рассуждений, используя временной подход.

Пусть в начальный момент времени после выключения резонансного поля имеется ансамбль из N двухуровневых молекул, находящихся в верхнем состоянии a . За интервал времени dt их число уменьшится на величину

$$-dN = A_{ab} N dt, \quad (1.61)$$

где A_{ab} — вероятность спонтанного перехода. Отсюда следует, что число таких молекул изменяется со временем как

$$N(t) = N_0 \exp(-A_{ab}t). \quad (1.62)$$

Соответственно будет уменьшаться во времени и амплитуда $P(t)$ излучения (когерентных колебаний) ансамбля осцилляторов на частоте $v_{ab} = v_0 = \omega_0/2\pi$:

$$P(t) = P_0 \exp(-A_{ab}t) \exp(i\omega_0 t). \quad (1.63)$$

Этот процесс в точности соответствует затуханию колебаний гармонического осциллятора с декрементом затухания $1/A_{ab}$. Его спектр определяется интегралом Фурье, который, опуская несущественные амплитудные множители, запишем как

$$P(\omega) \propto \int_0^{\infty} \exp(-A_{ab}t) \exp(i\omega t) \exp(-i\omega_0 t) dt = \frac{1}{i(\omega - \omega_0) - A_{ab}}, \quad (1.64)$$

а энергетический спектр этого процесса, который и определяет форму линии,

$$|P(\omega)|^2 \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 - A_{ab}^2}, \quad (1.65)$$

является хорошо известным *контуром Лоренца*. Переходя к линейной частоте ($v = \omega/2\pi$) и выполняя нормировку (1.53), получим форму естественно- или радиационно-уширенной линии:

$$I_R(v, v_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta v_R}{(v - v_0)^2 + \Delta v_R^2}. \quad (1.66)$$

Ширина такой линии характеризуется величиной $\Delta v_R = \frac{A_{ab}}{2\pi}$, являющейся половиной ширины контура на половине его максимальной амплитуды (рис. 1.8).

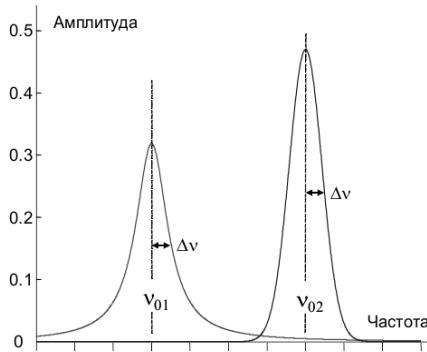


Рис. 1.8. Лоренцевский (слева, на частоте v_{01}) и доплеровский (справа, на частоте v_{02}) контуры единичной площади при одинаковой ширине Δv

В общем случае ширину естественно- или радиационно-уширенной линии можно характеризовать эффективным временем жизни молекулы-осциллятора:

$$\Delta t_{ab} = \frac{\Delta t_a \Delta t_b}{\Delta t_a + \Delta t_b}, \quad (1.67)$$

тогда (1.58) преобразуется в

$$\Delta v_R = \frac{1}{2\pi \Delta t_{ab}}. \quad (1.68)$$

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. Именно эти механизмы и определяют ширину и форму практических всех наблюдаемых резонансных молекулярных линий.

Доплеровское уширение

Если неподвижная молекула поглощала излучение на частоте $v_0 = v_{ab}$, то частота излучения, поглощаемого молекулой, имеющей проекцию скорости v на направление распространения излучения, будет отличаться от v_0 на величину доплеровского сдвига:

$$v = v_0 \left(1 - \frac{v}{v_\phi} \right), \quad (1.69)$$

где v_ϕ — фазовая скорость распространения излучения, которую практически всегда можно считать равной скорости света. В условиях термодинамического равновесия молекулы равновероятно движутся во всех направлениях, а число их в обычных условиях очень велико, поэтому вместо поглощения на резонансной частоте v_0 будет наблюдаться сплошное поглощение с распределением интенсивности $I(v)$ в некоторой области спектра вблизи v_0 . При этом вероятность поглощения излучения в интервале частот dv вблизи частоты v равна вероятности обнаружения молекул, имеющих проекцию скорости v на направление распространения излучения в интервале скоростей dv , которая определяется распределением Максвелла:

$$I(v) dv = M(v) dv = M(v(v)) \frac{dv(v)}{dv} dv, \quad (1.70)$$

$$M(v) = \frac{1}{v_0 \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{v^2}{v_0^2}\right), \quad v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{M}},$$

где v_0 — наиболее вероятная скорость движения молекулы массой M при температуре T .

Если $v(v)$ выразить из (1.69) и подставить в (1.70), то для $I(v)$ можно получить

$$I(v) = \frac{c}{v_0 v_0 \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{c^2}{v_0^2} \left(\frac{v - v_0}{v_0}\right)^2\right]. \quad (1.71)$$

Это функция Гаусса, удовлетворяющая условию нормировки (1.49), половина ширины которой на уровне $1/e$ от максимума характеризуется величиной

$$D = v_0 \frac{v_0}{c} = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{M}}. \quad (1.72)$$

Таким образом, если в газе, находящемся в термодинамическом равновесии, соударения молекул настолько редкие, что ими можно пренебречь, то форма линии (которую при этом называют *доплеровским контуром*) имеет вид (см. рис. 1.8)

$$I_D(v, v_0) = \frac{1}{D\sqrt{\pi}} \exp \left[-\left(\frac{v-v_0}{D} \right)^2 \right]. \quad (1.73)$$

Для удобства оценок ширину доплеровского контура можно характеризовать, по аналогии с лоренцевым, значением полуширины на уровне половины амплитуды:

$$\Delta v_D = D\sqrt{\ln 2} = \frac{v_0}{c} \sqrt{\ln 2 \frac{2kT}{M}}. \quad (1.74)$$

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

Столкновительное уширение

Столкновительное взаимодействие молекул является фундаментальным физическим механизмом, определяющим и термодинамические свойства газов, и форму их спектров, и поэтому стало темой большого числа монографий и сборников (см., например, [Каплан, 1982; Samy-Reyret, 2003; Hartmann, 2008]) и непрерывно появляющихся научных статей. Обзор современных высокоточных методов расчета формы спектральной линии в условиях столкновительного взаимодействия молекул представлен в работе [May, 2013]. Мы же 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 классической молекулярной физике молекулы считаются твердыми, не притягивающимися друг к другу шариками, двигающимися с одинаковой (средней тепловой) скоростью. Их столкновения характеризуют эффективным *сечением взаимодействия* σ и длиной свободного пробега L_F . Сечение взаимодействия является площадью круга-мишени. Если другая молекула попадает в этот круг, происходит соударение. *Длиной свободного пробега* называют расстояние, пролетев которое молекулы сталкиваются с вероятностью, равной единице. Связь сечения взаимодействия с длиной свободного пробега выводится следующим образом (см., например, [Матвеев, 1981]). При нормальном падении бесконечно малой частицы на площадь S вероятность P_c ее столкновения с шариками (или нормально расположеннымими мишенями с площадью σ) при условии, что она пролетает длину L , равна отношению суммарной площади, перекрываемой мишенями, к площади S . В объеме LS число мишеней равно nLS , а их суммарная площадь $\Sigma = \sigma nL S$, поэтому

$$P_c = \frac{\Sigma}{S} = \sigma n L. \quad (1.75)$$

По определению длины свободного пробега $L = L_F$ при $P = 1$, т. е.

$$L_F = \frac{1}{n\sigma}. \quad (1.76)$$

Связь сечения взаимодействия с радиусом молекулы-шарика r находится из тех соображений, что если все молекулы неподвижны, то падающая на них такая же молекула, пройдя расстояние L , столкнется со всеми молекулами, центры которых находятся в круглом цилиндре с радиусом основания $2r$ и высотой L (рис. 1.9). Чис-

ло молекул в цилиндре составляет $n4\pi r^2 L$. Очевидно, что средняя длина свободного пробега равна высоте цилиндра, в котором находится только одна молекула:

$$L_F = \frac{1}{n4\pi r^2}. \quad (1.77)$$

Сравнивая полученное выражение с (1.76), получаем, что радиус жесткой молекулы-шарика равен половине радиуса сечения столкновительного взаимодействия.

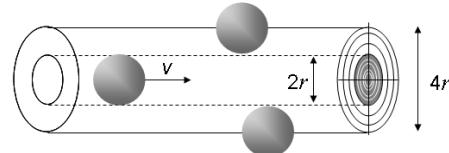


Рис. 1.9. Сечение столкновительного взаимодействия и размер молекул-шаров

Среднее время между соударениями Δt_c определяется как отношение длины свободного пробега к средней относительной тепловой скорости молекул v_r . Поскольку все направления движения молекул равновероятны, то можно считать, что две любые сталкивающиеся молекулы в среднем двигаются перпендикулярно друг другу. Следовательно, скорость их относительного движения в $\sqrt{2}$ раз больше средней тепловой скорости, и

$$\Delta t_c = \frac{L_F}{v_r} = \frac{1}{n\sigma v_r} = \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{\pi M}{16kT}}. \quad (1.78)$$

В квантовой механике соударение молекул обычно рассматривают как процесс сближения, при котором поле, образованное зарядами одной молекулы, начинает взаимодействовать с полем другой молекулы, что вызывает возмущение их энергетических состояний. Наиболее сильное возмущение возникает в том случае, если скорости относительного поступательного движения молекул при столкновениях близки к скоростям их колебательного или вращательного движения. При этом взаимодействие близко к статическому и происходит на значительных расстояниях между молекулами. В обычных условиях сильное взаимодействие наиболее часто реализуется для вращательного движения. Следовательно, наиболее вероятный эффект соударений состоит в возмущении вращательных состояний молекул.

В нормальных условиях практически все газы можно считать почти идеальными. Это значит, что можно сделать несколько допущений, позволяющих значительно 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 (парных или бинарных) 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 мо-

лекул эффективно взаимодействует друг с другом, т. е. время между соударениями много больше продолжительности соударений. При этом соударения можно считать мгновенными.

Поскольку молекулы имеют большое число внутренних степеней свободы, то в рамках этих приближений соударения могут быть поделены на два типа.

1) Неупругие соударения, когда внутренняя энергия молекулы, взаимодействующей с резонансным полем, изменяется за счет поступательной энергии сталкивающейся пары. Это означает, что молекула безызлучательным образом переходит на другой уровень энергии. Говорят, что произошла *столкновительная релаксация* возбужденного состояния молекулы. В терминах временного подхода к анализу формы линий результатом такого столкновения является укорочение времени взаимодействия молекулы с полем. При этом справедливы все рассуждения, сделанные при выводе формы радиационно-уширенной линии (1.66).

2) Упругие, или адиабатические, соударения, когда внутренняя энергия молекул не изменяется и после соударения они остаются в том же энергетическом состоянии. Во время взаимодействия частота вращения или колебания молекул изменяется пропорционально силе взаимодействия. Это приводит к тому, что после соударения молекула будет иметь дополнительный набег фазы вращения или колебания. В ударном приближении это означает, что фаза скачком изменилась на произвольную величину.

Для оценки соотношения между упругими и неупругими соударениями можно воспользоваться рассуждениями [Townes, 1955] о том, сколько энергии необходимо затратить на такое изменение фазы $\Delta\phi$, при котором цуги колебаний молекулы до и после соударения можно рассматривать как независимые. Изменение на величину более 1 радиана считается достаточным. Такое изменение фазы при упругом соударении продолжительностью t' означает, что:

$$\Delta\phi = \omega' t' = 2\pi v' t' \geq 1, \text{ или } v' \geq \frac{1}{2\pi t'},$$

где v' — характерное изменение частоты, которое можно приблизительно оценить через энергию взаимодействия W' , как $hv' = W'$. Длительность соударения можно оценить как время пролета молекулой расстояния, равного размеру молекулы. Размеры молекул составляют несколько ангстрем, а средняя тепловая скорость в обычных условиях — несколько сотен метров в секунду. Следовательно, $t' \sim 10^{-13}$ с, а $1/(2\pi t') \sim 6$ ТГц, что для большинства молекул больше частот вращательных переходов. Следовательно, энергия, необходимая для заметного изменения фазы в таких случаях, оказывается больше энергии, необходимой для перехода молекулы на соседний вращательный уровень. Переходу также способствует то, что изменение энергии взаимодействия происходит за время меньше, чем период вращения или сравнимое с ним. Это значит, что в спектре взаимодействия будет присутствовать и резонансная частота перехода. Еще одним способствующим переходу фактором является то, что энергия поступательного движения молекул $3kT/2$ в типичных для атмосферы условиях тоже больше энергии перехода. Все это позволяет сделать вывод, что доля упругих соударений в обычных условиях невелика и что в результате большинства соударений происходит изменение вращательных состояний молекул.

Таким образом, в обычных условиях самым главным фактором, влияющим на форму наблюдаемых линий, является связанное со столкновениями уменьшение

времени жизни молекулы в резонансном с полем состоянии. Следовательно, по аналогии с радиационным уширением нормированная на площадь форма столкновительно-уширенной линии должна с хорошей степенью точности соответствовать выражению

$$I_c(v, v_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta v_c}{(v - v_0)^2 + \Delta v_c^2}, \quad \Delta v_c = \frac{1}{2\pi\Delta t_c}, \quad (1.79)$$

где Δt_c — среднее время между соударениями.

Отметим, что подстановка такой формы линии в выражения (1.53) и (1.54) позволяет получить очень простое выражение для интегральной интенсивности:

$$\alpha_{ab} = \pi \cdot \alpha_{line}(v_0) \cdot \Delta v_c, \quad (1.80)$$

которое удобно использовать для экспериментального определения интегральной интенсивности столкновительно-уширенных линий.

Энергия столкновительного взаимодействия и, следовательно, результат взаимодействия зависят не только от распределения зарядов в молекулах и их относительных скоростей, но и от расстояния наименьшего сближения при сохранении прямолинейности траектории b_p , которое еще иногда называют *прицельным расстоянием* (рис. 1.10).

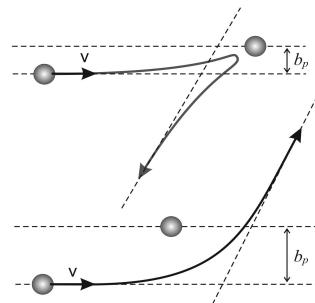


Рис. 1.10. Примерный вид траекторий движения молекул при соударениях

Эффективное сечение столкновения можно записать в виде [Townes, 1955]

$$\sigma = \int_0^\infty 2\pi b_p \cdot S(b_p) db_p, \quad (1.81)$$

где множитель $2\pi b_p db_p$ пропорционален вероятности столкновения при движении с прицельным расстоянием b_p , а $S(b_p)$ является весовым фактором, характеризующим степень возмущения состояния молекулы таким соударением. При малых прицельных расстояниях $S(b_p) = 1$, что означает, что любое такое столкновение приводит к изменению состояния молекулы и, следовательно, дает вклад в уширение линии. При больших прицельных расстояниях $S(b_p)$ пропорционален вероятности столкновительного перехода молекулы в другие состояния. Вероятность перехода тем меньше, чем больше b_p и чем быстрее уменьшается с расстоянием сила взаимодействия между молекулами.

Столкновения «на расстоянии», которые не изменяют состояния молекулы, приводят во время взаимодействия к упоминавшимся выше изменениям фазы вращения или колебания молекул. Если провести фурье-анализ соответствующих волновых пакетов (цугов колебаний), то окажется, что фазовые сдвиги, возникающие в результате таких соударений, приводят к небольшому, но все же заметному

сдвигу частоты наблюдаемой линии. Знак сдвига может быть как положительным, так и отрицательным. Это, как и величина сдвига, зависит не только от конкретного перехода молекулы, но и от партнера по соударению. Происхождение сдвига частоты можно также понять из классических рассуждений. Помещение врачающегося диполя в неоднородное электрическое поле приведет к изменению скорости вращения, которое будет тем больше, чем больше амплитуда поля и чем меньше энергия вращения. Взаимодействие с полем приводит к изменению энергии вращения. Аналогичный эффект возникает при попадании молекулы в электрическое поле партнера по соударению. Вращательные энергетические уровни молекулы-диполя сдвигаются, причем величина сдвига зависит от энергии уровня, а значит, изменяются и частоты вращательных переходов.

Сдвиг частоты линии давлением 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 . Такой же вывод следует из классического выражения для среднего времени между соударениями (1.78). 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:

$$\gamma_c = \frac{\Delta v_c}{p}, \quad \delta_c = \frac{v_c - v_0}{p}, \quad (1.82)$$

где γ_c и δ_c — параметры столкновительного уширения и сдвига соответственно, а v_c — частота центра наблюдаемой линии. Не смещенные давлением частоты линий вместе с соответствующими параметрами сдвига и уширения табулируются в базах спектроскопических данных. Таким образом, ширина и частота центра наблюдаемой линии, являющиеся параметрами формы линии, считаются функциями давления:

$$\Delta v_c = \gamma_c p, \quad v_c = v_0 + \delta_c p. \quad (1.83)$$

Совместное действие механизмов уширения

В реальных газах все основные механизмы уширения действуют одновременно. Естественное и радиационное уширение выделены тем, что они никак не связаны со столкновительным и доплеровским уширением. Естественное, радиационное и столкновительное уширения линий похожи тем, что во всех случаях происходит укорочение времени жизни молекулы в возбужденном состоянии. Поэтому проявлением их совместного действия будет то, что ширина наблюдаемого лоренцева контура линии является суммой естественной, радиационной и столкновительной составляющих:

$$\Delta v_L = \Delta v_R + \Delta v_c. \quad (1.84)$$

Чтобы понять результат совместного действия радиационного и доплеровского уширения, надо представить движение затухающих осцилляторов. В этом случае для получения формы линии надо складывать с весом, соответствующим максвелловскому распределению, не сдвинутые на доплеровскую поправку дельта-функци-

ции, а лоренцевы контуры с одинаковой радиационной шириной. Такое суммирование, переходящее в пределе в интегрирование, фактически является сверткой доплеровского (гауссова) и радиационного (лоренцева) контуров:

$$I(v, v_0) = \int I_D(t, v_0) I_R(v-t, v_0) dt. \quad (1.85)$$

Соответствующую форму линии называют *контуром Фойгта* (Voigt), который при удовлетворении условия нормировки (1.53) имеет вид

$$I_V(v, v_0) = \frac{y}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt, \quad (1.86)$$

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 излучения, будут больше уширены столкновениями, чем такие же линии медленных молекул. Тем не менее в среднем все двигающиеся молекулы сталкиваются через одинаковое время, задаваемое выражением (1.78) и связанное со средней относительной скоростью движения. Профиль линии в газе складывается из контуров линий групп молекул, двигающихся одинаковым образом. Распределение молекул по относительным скоростям почти симметрично относительно наиболее вероятной скорости. Все это вместе взятое приведет к усреднению более и менее уширенных контуров групп молекул относительно среднего для всех молекул уширения. 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. Таким образом, контур Фойгта является универсальной функцией, наиболее часто применяемой для описания формы резонансных молекулярных линий. Отличие реальной линии от контура Фойгта проявляется только в тех случаях, когда отношение сигнала к шуму на экспериментальной записи достаточно велико (10^2 — 10^3 и более). При этом расчетный и экспериментальный контуры практически совпадают, а отличие заметно лишь по форме разности между ними (рис. 1.11). Реальная линия несколько уже и несколько выше, чем соответствующей ей контур Фойгта.

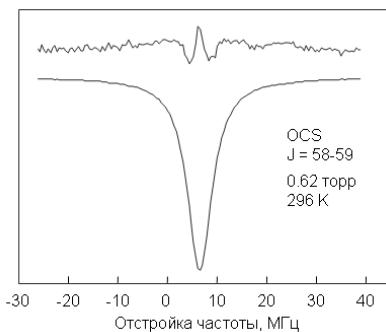


Рис. 1.11. Экспериментальная запись линии чисто вращательного перехода молекулы сероокиси углерода [Koshelev, 2012]. Вверху — увеличенная в 20 раз разность наблюдаемого профиля и контура Фойгта, которая наилучшим образом соответствует наблюдаемому. Отстройка частоты показана от 716,560 ГГц

Форма линии за рамками приближения Фойгта

При обсуждении тонких эффектов, влияющих на форму молекулярной линии, часто пользуются понятием темпа столкновительной релаксации молекул Γ , которое характеризует время распада наведенной в газе поляризации (или время затухания когерентного излучения молекул) $\tau = 1/\Gamma$ и однозначно связано со столкновительной шириной линии $\Delta v_c = \Gamma/2\pi$. Выделяют два принципиально разных механизма, приводящих к отличию формы наблюдаемых 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 Γ от средней относительной скорости молекул v_r .

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

$$\Gamma_0 = \langle \Gamma(v_r) \rangle = \int_0^{\infty} \Gamma(v_r) f(v_r) dv_r, \quad (1.87)$$

где $f(v_r)$ — распределение Максвелла.

Если бы $f(v_r)$ была симметрична относительно наиболее вероятной скорости, а Γ линейно зависела от v_r , то наблюдаемая форма линии в точности бы соответствовала лоренцевой (фойгтовой), при выводе которой предполагалось, что все молекулы движутся с одинаковой средней скоростью. В этом случае вклады групп молекул, двигающихся с определенными отстройками вверх от средней скорости и формирующие более широкие контуры поглощения, будут в точности компенсироваться вкладами групп молекул, двигающихся с такими же по величине отстройками, но вниз от средней скорости и формирующие более узкие контуры. В качестве примера реальных зависимостей на рис. 1.12 приведен результат численных теоретических расчетов зависимости $\Gamma/(2\pi r)$ от v_r для линии одного из вращательных переходов молекулы сероокиси углерода (OCS). На этом же рисунке приведен вид функции $f(v_r)$ для молекул OCS.

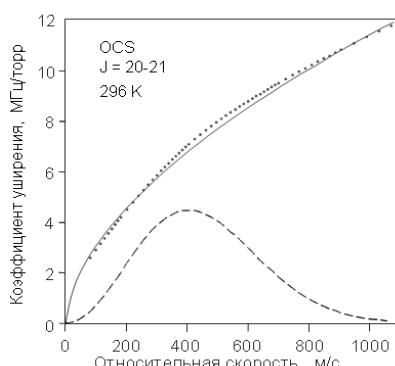


Рис. 1.12. Зависимость параметра столкновительной релаксации линии $J = 20—21$ молекулы OCS от средней относительной скорости в случае самоширеия [Koshelev, 2012]. Сплошная линия является результатом аппроксимации теоретически рассчитанных точек функцией (1.88). Пунктирная линия — максвелловское распределение молекул по относительным скоростям

Видно, что крутизна зависимости $\Gamma(v_r)$ для реальной линии OCS гораздо больше, чем для лоренцевой линии. Это означает, что для получения лоренцевой линии необходимо использовать молекулы с одинаковой средней скоростью, что не соответствует реальности. Вместо этого молекулы движутся с различными скоростями, что приводит к тому, что некоторые из них движутся быстрее средней скорости, а другие — медленнее. Это создает дополнительные контуры поглощения, которые не компенсируются, что приводит к уширению линии. Таким образом, реальная линия OCS имеет более широкий контур поглощения, чем лоренцевая линия, что и отражено в ее форме.

значительно изменяется в пределах ширины функции распределения, уменьшаясь с ростом скорости. Это приводит к тому, что реальная линия оказывается несколько уже и выше, чем соответствующий контур Лоренца (Фойгта).

Для моделирования формы линии этот эффект может быть учтен различными способами. Наиболее часто используют упрощенный вид потенциала взаимодействия молекул (см. далее раздел 1.3.2), имеющего только дальнодействующую составляющую $V(r) \sim r^{-q}$, где r — это межмолекулярное расстояние, а $q = 3, 4, 5\dots$ в зависимости от того, какой тип взаимодействия преобладает в рассматриваемом газе (диполь-дипольное, диполь-квадрупольное, квадруполь-квадрупольное и т. д.). При этом зависимость $\Gamma(v_r)$ имеет простой вид:

$$\Gamma(v_r) = \Gamma(\bar{v}_r) \cdot \left(\frac{v_r}{\bar{v}_r} \right)^a, \quad a = \frac{q-3}{q-1}, \quad (1.88)$$

(\bar{v}_r — средняя относительная скорость, а a или q считается эмпирическим параметром модели, отвечающим за учет эффекта), имеющий аналитическое выражение через гипергеометрическую функцию [Bergman, 1972; Pickett, 1980-1].

Можно строго показать (приложение 1.1), что усреднение темпа столкновительной релаксации по относительным скоростям дает в точности такой же результат, как усреднение по скоростям молекул, поглащающих излучение:

$$\langle \Gamma(v_r) \rangle = \langle \Gamma(v) \rangle. \quad (1.89)$$

Это позволяет использовать (1.88) для расчета Γ_0 с помощью (1.87).

Более простым способом учета зависимости скорости релаксации молекул от их скоростей является использование квадратичной аппроксимации этой зависимости в виде [Rohart, 1994]

$$\Gamma(v) = \Gamma_0 + \Gamma_2 \left[\left(\frac{v}{v_0} \right)^2 - \frac{3}{2} \right], \quad (1.90)$$

где v_0 — наиболее вероятная скорость молекул, а Γ_2 — эмпирический параметр, отвечающий за зависимость темпа релаксации молекул от скоростей их движения.

Двигающаяся молекула, поглащающая излучение, находится в несущемся ей навстречу потоке других молекул. Скорость этого потока и все связанные с этим движением следствия, включая столкновительную релаксацию, зависят только от собственной скорости молекулы в неподвижной системе координат. Поэтому этот эффект иногда называют «эффектом ветра» [Раутиан, 2001].

Упругие столкновения, изменяющие направление движения

Второй эффект, влияющий на форму молекулярной линии, связан с упругими соударениями, при которых молекула, взаимодействующая с излучением, не меняет своего внутреннего состояния и фазу осцилляций (сохраняет когерентность с полем). Как уже обсуждалось в разд. 1.2.2, доля таких соударений для обычных газов в обычных условиях невелика, тем не менее очевидно, что соударения приводят к изменениям вектора скорости. Получается, что во время взаимодействия с излучением движение молекулы происходит в ограниченной области пространства, что по статистике всегда приводит к уменьшению проекции ее скорости на направление распространения излучения. В пределе скорость молекулы может уменьшиться от

средней тепловой скорости до скорости диффузии. Уменьшение скорости приводит к уменьшению эффекта Доплера. Если давление газа таково, что длина свободного пробега молекул становится менее длины волны излучения, то молекула после столкновения продолжает оставаться в той же фазе взаимодействия с полем. В этих условиях упругие соударения не приводят к распаду когерентности (синхронность молекул-осцилляторов). Это значит, что спектральная линия, соответствующая таким молекулам, будет более узкой, чем для молекул, испытывающих неупругие соударения. Чем слабее столкновительная релаксация, тем сильнее будет проявляться эффект сужения. Эффект был впервые рассмотрен Дикке [Dicke, 1953] и поэтому часто называется *эффектом сужения Дикке*.

При моделировании формы линии с учетом эффекта Дикке необходимо принимать во внимание силу соударения, т. е. его эффективность по отношению к изменению вектора скорости взаимодействующей с полем молекулы.

В модели сильных (или жестких) соударений предполагается, что скорости молекулы до и после соударения не коррелируют и лишь следуют распределению Maxwella, т. е. молекула полностью «теряет память» о своей первоначальной скорости (при этом сохраняя когерентность с полем) после каждого соударения. Этот подход использовался в работах Раутиана и Собельмана [Раутиан, 1966], а также Нелкина и Гатака [Nelkin, 1964]. Гипотеза слабых (или мягких) столкновений предполагает, что для полной потери памяти о начальной скорости молекула должна испытать много соударений. Соответствующая модель формы линии разработана в работе Галатри [Galatry, 1961]. Несмотря на то что эти 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 Γ_0 включают в себя параметр сужения, характеризующий частоту упругих соударений, изменяющих вектор скорости $\beta_{\text{опт}}$, который часто называют *темпом оптической диффузии*. Он имеет отношение исключительно к тем молекулам, которые испытывают изменения вектора скорости, но при этом сохраняют когерентность по отношению к излучению.

Оптическая диффузия отличается от газокинетической диффузии, темп которой определяют как

$$\beta_{\text{кин}} = \frac{kT}{MD}, \quad (1.91)$$

где D — коэффициент диффузии массы поглощающих молекул в окружающем их газе. Период времени, соответствующий темпу газокинетической диффузии ($1/\beta_{\text{кин}}$), является временем, за которое молекула теряет память о своей начальной скорости.

Поскольку $1/\Gamma_0$ — это среднее время, за которое молекула теряет память о когерентности с полем, то очевидно, что Γ_0 не может быть намного больше $\beta_{\text{кин}}$. Это подтверждается многочисленными исследованиями: [Rohart, 2007; D'Eu, 2002; DeVizia, 2011; Colmont, 2001; Tran, 2007; Hartmann, 2008]. Поскольку в каждый момент времени только часть молекул испытывает упругие столкновения, то $\beta_{\text{опт}}$ должно всегда быть меньше $\beta_{\text{кин}}$, а отношение $\beta_{\text{опт}}/\beta_{\text{кин}}$ должно быть тем меньше, чем больше $\Gamma_0/\beta_{\text{кин}}$.

Поскольку сужение Дикке происходит лишь за счет искажения формы дифракции уширенной линии, то очевидно, что эффект проявляется лишь при довольно

низких давлениях, когда столкновительная ширина линии Δv_c менее или порядка ее доплеровской ширины Δv_D . В этих условиях оба механизма сужения (эффект ветра и эффект Дикке) действуют в газах одновременно и проявляются очень похожим образом, поэтому чрезвычайно трудно определить их индивидуальный вклад в форму экспериментальной линии, даже если она зарегистрирована при большом отношении сигнала к шуму.

Отметим, что создание модели, одновременно учитывающей действие обоих механизмов сужения в приближении их статистической независимости, не является проблемой (см., например, [Ciurylo, 1997] и [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 корреляцию обоих механизмов, в результате чего в соответствующих моделях формы линии, кроме усложнения выражений, появляется еще один варьируемый параметр (см., например, [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. Более подробный обзор многочисленных моделей формы резонансных молекулярных линий, учитывающих эффекты Дикке и ветра, а также корреляцию между ними, включая математические выражения, необходимые для анализа наблюдаемых профилей, можно найти в монографии [Hartmann, 2008] и приведенных там ссылках.

В условиях значительно преобладающего столкновительного уширения ($\Delta v_c \gg \Delta v_D$) можно пренебречь не только сужением Дикке, но и доплеровским уширением линии, поэтому единственным известным механизмом, приводящим к отличию наблюдаемых изолированных резонансных линий от классического 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, необходимой для многих спектроскопических приложений, привела к разработке универсальной модели, детальное описание которой представлено в работе [Ngo, 2013]. Модель может быть выражена в достаточно простой математической форме с использованием стандартных функций, что обеспечивает скорость численных расчетов, сравнимую с той, которая достигается при применении профиля Фойгта. Зануление параметров модели, отвечающих за тот или иной механизм сужения, позволяет редуцировать ее к более простым формам, не учитывающим соответствующие механизмы при анализе наблюдаемых линий. 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]. Это означает, что в ближайшем будущем параметры оптической диффузии, параметры зависимости столкновительной релаксации от скорости и параметры корреляции будут табулироваться в спектроскопических базах данных вместе с другими параметрами линий молекул атмосферных газов.

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, но если их результатирующий наблюдаемый профиль поглощения в точности соответствует сумме контуров отдельных линий, то эти линии являются изолированными.

Отличие между изолированными и неизолированными линиями возникает из-за возможности столкновительного перехода взаимодействующей с полем молекулы в такие состояния, в которых она по-прежнему может взаимодействовать с полем.

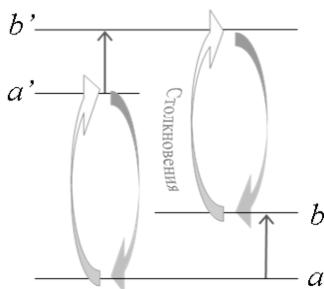
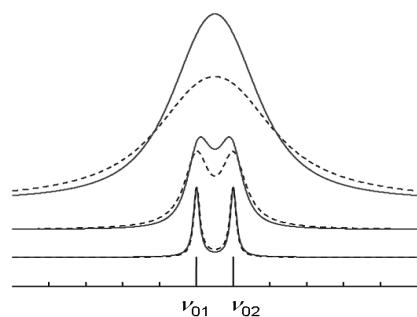


Рис. 1.13. Пример пары столкновительно-связанных молекулярных переходов. Вертикальными стрелками показаны разрешенные переходы между энергетическими уровнями. Фигурными стрелками обозначены переходы, которые могут происходить в результате столкновений молекул между собой

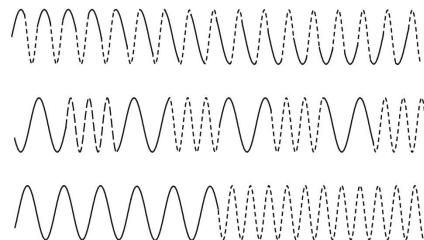
В качестве примера рассмотрим две пары энергетических уровней, между которыми могут происходить разрешенные правилами отбора излучательные (с испусканием или поглощением кванта) и безызлучательные (в результате соударений) переходы, как показано на рис. 1.13. Частоты излучательных переходов могут различаться друг от друга настолько, что при низких давлениях контуры соответствующих линий не перекрываются и линии оказываются изолированными (рис. 1.14). Напомним, что вид диаграмм уровней (см. рис. 1.13) изменяется в зависимости от частоты межмолекулярных соударений: чем выше частота соударений (больше давление), тем больше неопределенность энергии каждого уровня, т. е. уровни становятся шире (1.57). С ростом давления наступает момент, когда уровни становятся настолько широкими, что кванты со средней частотой излучательных переходов могут равновероятно поглощаться обоими переходами. При этом возбуждение молекулы с уровня a на уровень b может происходить двумя путями: 1) поглощение кванта v_{ab} , 2) столкновительный переход на уровень a' , поглощение кванта $v_{a'b'} = v_{ab}$, сопровождающееся переходом на уровень b' , с последующим столкновительным переходом на уровень b . То есть молекулы, находящиеся на уровне a , могут вносить вклад в поглощение излучения с частотой $v_{a'b'}$ благодаря столкновительному взаимодействию с окружающими молекулами. Аналогичная ситуация для молекул, находящихся на уровне a' : они таким же образом могут влиять на поглощение квантов v_{ab} . Излучательные переходы $a \rightarrow b$ и $a' \rightarrow b'$ в таких условиях не могут считаться изолированными, поскольку между уровнями переходов происходит обмен заселенностями, которые, как было показано в разд. 1.2.1, непосредственно связаны с интенсивностью линий поглощения.

Рис. 1.14. Изменение профиля поглощения столкновительно-связанных (сплошные линии) и изолированных (пунктирные) линий дублета при последовательном 4-кратном увеличении давления



Простое качественное объяснение результата интерференции пары столкновительно-связанных переходов дано в работе [Тонков, 2000] на примере двухчастотного осциллятора, частоты которого переключаются с одной на другую в результате внешнего воздействия (соударения), а амплитуда и фаза колебаний не меняются (рис. 1.15). При редких переключениях, когда время между столкновениями много больше периода колебаний, спектр колебаний соответствует двум перекрывающимся линиям на частотах, соответствующих частотам осциллятора. Когда частота столкновений становится больше частоты осцилляций, две синусоиды вырождаются в периодическую функцию, частота которой равна средней частоте двух исходных колебаний. Дальнейший рост частоты соударений приводит к улучшению гармоничности колебаний на средней частоте, т. е. к сужению спектра.

Рис. 1.15. Колебания двухчастотного осциллятора без скачков фазы при переключениях при последовательном (снизу вверх) 4-кратном увеличении частоты столкновений (ν_{01} — сплошные линии, ν_{02} — пунктир)



Спектральная интенсивность «перекачивается» из периферии спектрального кластера (в данном случае дублета линий) в его центр. Эффект начинает проявляться при перекрывании линий. Даже если столкновительно-связанные линии *разрешаются* (т. е. по форме кластера можно сказать, сколько в нем линий), поглощение между ними больше, а на внешних крыльях меньше, чем для изолированных линий (средняя пара кривых на рис. 1.14). Этот эффект называют столкновительной связью, спектральным обменом или эффектом интерференции линий.

Очевидно, что линии поглощения различных молекул или изотопологов интерферировать не будут.

Для проявления эффекта принципиально выполнение условия «разрешенности» столкновительных переходов $a \rightarrow a'$ и $b \rightarrow b'$, т. е. соответствующие им излучательные переходы должны быть разрешены правилами отбора.

Вопросы изменения внутреннего состояния молекул при соударениях детально рассматривались в цикле работ Такэши Ока [Oka, 1966, 1967, 1968; Lees, 1968; Daly, 1970], где было экспериментально продемонстрировано, что в газе полярных

молекул столкновительно-индуцированные переходы преимущественным образом происходят с соблюдением правил отбора для дипольных излучательных переходов. Именно по этой причине не интерферируют между собой линии K -мультиплетов симметричных волчков, даже если условия эксперимента таковы, что все линии мультиплета сливаются в одну [Третьяков, 2008]. Это происходит из-за малой вероятности столкновительных переходов между различными K -подуровнями в пределах каждого J -состояния [Oka, 1968]. Не будут интерферировать в обычных условиях и оказавшиеся рядом по частоте вращательные линии, принадлежащие, например, различным колебательным состояниям. Схема уровней при этом в точности соответствует рис. 1.13, и все переходы разрешены правилами отбора. Однако вероятность столкновительного перехода молекулы в возбужденное колебательное состояние и обратно ничтожно мала из-за того, что средняя энергия теплового движения намного меньше энергии колебаний.

Примером интерферирующих линий атмосферных молекул в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн является 60-ГГц полоса кислорода, образованная линиями «тонкой структуры» вращательных переходов молекулы кислорода [Van Vleck, 1947]. Тонкая структура обусловлена тем, что молекула кислорода в основном электронном состоянии обладает спином, равным единице. Поэтому по правилу сложения квантованных вращательных моментов полный угловой момент молекулы при каждом фиксированном значении ее орбитального момента (характеризующего вращение молекулы относительно центра масс) может иметь только три значения, соответствующие трем возможным ориентациям вектора спина по отношению к орбитальному моменту молекулы. Это приводит к тому, что каждый вращательный энергетический уровень молекулы расщеплен на три подуровня. Переходы между этими подуровнями образуют при атмосферном давлении полосу слившихся линий с центром вблизи 60 ГГц. Поскольку переходы с изменением орбитального момента молекулы являются разрешенными, то все линии тонкой структуры оказываются столкновительно связанными друг с другом, а наблюдаемый профиль полосы поглощения сильно отличается от суммы профилей входящих в нее линий (рис. 1.16).

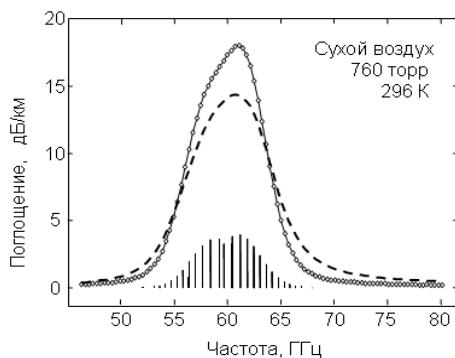


Рис. 1.16. Профиль 60-ГГц полосы поглощения кислорода в сухом воздухе. Точки — данные измерений, сплошная линия — расчет с учетом эффекта интерференции линий [Макаров, 2013]. Пунктирная линия — тот же спектр, рассчитанный как сумма линий без учета интерференции. Вертикальные линии — положения и относительные амплитуды линий, составляющих полосу

Из столкновительной природы эффекта следует, что его проявление тем больше, чем выше давление газа. В работе [Rosenkranz, 1975] было показано, что если связь линий относительно слабая (это выполняется для линий O_2 при давлениях вплоть до атмосферного), то в первом приближении по давлению влияние спек-

трального обмена на профиль неизолированной столкновительно-уширенной спектральной линии может быть учтено с помощью линейно зависящего от давления параметра Y :

$$I_c(v, v_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta v_c + Y \cdot (v - v_0)}{(v - v_0)^2 + \Delta v_c^2}, \quad Y = y \cdot p, \quad (1.92)$$

где y — коэффициент интерференции, являющийся табулируемой величиной для каждой спектральной линии. Это выражение в несколько более общей форме используется для учета столкновительной связи линий во всех современных моделях распространения излучения в атмосфере.

Аналогичное, немного более сложное, аналитическое выражение для формы линии, учитывающее проявление эффекта во втором порядке по давлению, было получено в работе [Smith, 1981]. Известны еще более сложные модели, учитывающие интерференцию линий, которые основаны не на разложении в ряд, а на прямом численном решении фундаментальных уравнений, описывающих столкновительное взаимодействие молекул. С ними можно познакомиться в монографии [Hartmann, 2008] и приведенных там ссылках.

Учет эффекта спектрального обмена на форму 60-ГГц полосы поглощения кислорода будет более подробно рассмотрен в разд. 3.1.2.

1.2.3. Параметры резонансных линий в газовых смесях

При анализе формы столкновительно-уширенных атмосферных линий приходится учитывать то, что атмосфера представляет собой смесь самых разных газов. Среднее относительное количество ее наиболее распространенных составляющих приведено во введении на рис. В.2.

Молекулы, которые поглощают излучение, давая вклад в спектральную линию, называются *поглотителями*. Молекулы, которые сталкиваются с поглотителями, вызывая уширение наблюданной линии, называются *буферными*. Если буферные и поглощающие молекулы принадлежат одному и тому же газу, то говорят, что экспериментальная линия исследуется в условиях *самоуширения*. В противном случае речь идет об уширении буферными (иногда говорят «сторонними») газами.

Каждая газовая составляющая дает свой вклад в столкновительные параметры исследуемой атмосферной линии. Если условия наблюдения таковы, что при каждом соударении молекула «имеет дело» лишь с одним партнером (выполняется приближение двойных соударений), то, например, для ширины Δv_c и сдвига центральной частоты $v_c - v_0$ в рамках ударного приближения справедливы соотношения

$$\begin{aligned} \Delta v_c &= \sum_i \gamma_i p_i, \\ v_c - v_0 &= \sum_i \delta_i p_i, \end{aligned} \quad (1.93)$$

где γ_i, δ_i — параметры столкновительного уширения и сдвига исследуемой линии i -й компонентой газовой смеси, p_i — парциальное давление i -й 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:

$$\Delta v_c = \gamma_w p_w + \gamma_{air} p_{air}, \quad (1.94)$$

$$v_c - v_0 = \delta_w p_w + \delta_{air} p_{air},$$

где γ_w , γ_{air} и δ_w , δ_{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 (поглощающего газа) и воздуха (буферного газа) соответственно.

Параметры столкновительного уширения и сдвига воздухом для линий атмосферных газов табулируются в спектроскопических базах данных. Поскольку основной вклад в уширение и сдвиг линий воздухом вносят азот и кислород (все остальные молекулы сухого воздуха составляют менее 1 % его состава), то для определения величин γ_{air} и δ_{air} часто используют соотношения

$$\gamma_{air} = 0,79\gamma_{N_2} + 0,21\gamma_{O_2}, \quad (1.95)$$

$$\delta_{air} = 0,79\delta_{N_2} + 0,21\delta_{O_2},$$

где γ_{O_2} , γ_{N_2} и δ_{O_2} , δ_{N_2} — параметры уширения и сдвига линии воды давлением азота и кислорода соответственно. Систематическая погрешность, которая может возникать при использовании выражения (1.95), будет разной для разных линий. В качестве примера приведем оценку этой погрешности для 183-ГГц диагностической атмосферной линии водяного пара, которую можно сделать, пользуясь высокоточными экспериментальными результатами работы [Golybiatnikov, 2005] и известными концентрациями газовых составляющих земной атмосферы. Принимая за нулевую ошибку параметра уширения линии воздухом, посчитанного по модели ($0,78084 N_2 + 0,209476 O_2 + 0,00934 Ar + 0,000314 CO_2 + 0,00003 Ne$), получаем, что относительная систематическая ошибка уширения, рассчитанного по упрощенной модели ($0,781 N_2 + 0,209 O_2 + 0,0096 Ar + 0,0004 CO_2$) составляет $+0,012\%$. Применение модели ($0,78 N_2 + 0,21 O_2 + 0,01 Ar$) дает ошибку $-0,07\%$, а наиболее часто используемая модель ($0,79 N_2 + 0,21 O_2$), соответствующая (1.95), переоценивает уширение на $0,5\%$.

1.2.4. Температурные зависимости столкновительных параметров

Очевидно, что количественное проявление любого столкновительного эффекта в форме линии зависит от частоты соударений. В идеальном равновесном газе при фиксированном давлении частота межмолекулярных соударений линейно зависит от двух факторов: от концентрации молекул и от скорости их движения. Концентрация обратно пропорциональна температуре газа ($\sim T^{-1}$), а скорость прямо пропорциональна квадратному корню из температуры ($\sim T^{0.5}$). Частота соударений, таким образом, оказывается пропорциональной $T^{-0.5}$.

Столкновение молекул реальных газов напоминает быстрое сближение двух весьма динамичных систем, состоящих из множества разноименно заряженных час-

тиц. При этом результат столкновения зависит и от прицельного расстояния, и от взаимной ориентации систем-молекул, и от их внутреннего энергетического состояния, которое у партнеров по соударению чаще всего оказывается разным. Кроме того, многообразие энергетических состояний может значительно изменяться в зависимости от температуры. Это приводит к рассмотренной в разд. 1.2.2 зависимости сечения столкновительного взаимодействия молекул от скорости молекулы-поглотителя. То есть при одной и той же частоте соударений сечение взаимодействия будет различным не только для разных состояний молекулы, но и для разных температур. При этом показатель степени температурной зависимости столкновительных параметров может существенно отличаться от классического газокинетического значения $-0,5$. Так, например, для линий молекулы воды в основном колебательном состоянии в диапазоне частот до 3 ТГц степень температурной зависимости параметра уширения давлением воздуха меняется от $-0,21$ до $-0,83$, составляя в среднем $-0,57$ [Rothman, 2013].

При моделировании поглощения для учета температурной зависимости столкновительных параметров пользуются степенными функциями, которые, например, для уширения и сдвига выглядят следующим образом:

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_\gamma},$$

$$\delta(T) = \delta(T_0) \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_\delta}, \quad (1.96)$$

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

Показатели степени температурной зависимости для удобства считаются положительными. Такие функции являются простейшими аппроксимациями реальных зависимостей вблизи T_0 . Наибольшее количество экспериментальных данных о параметрах линий получено в некотором интервале вблизи комнатной температуры. Этим объясняется то, что в большинстве моделей распространения $T_0 = 300$ К. Теоретический анализ того, насколько точна такая аппроксимация при различных отстройках от T_0 , можно найти в работе [Gamache, 2009], в которой рассматривалось уширение вращательных линий водяного пара воздухом. Было показано, что выражение (1.96) неплохо работает при отстройках от T_0 на 30—50 К, что в большинстве случаев является достаточным для атмосферных приложений спектроскопии.

Следует учитывать, что столкновительные параметры линий и их температурные показатели различны для разных уширяющих газов и меняются от линии к линии, даже если эти линии соответствуют переходам одной и той же поглащающей молекулы.

Отметим, что температурные зависимости сдвигов частот линий давлением практически не исследовались. Поэтому при необходимости оценки параметра n_δ можно воспользоваться приближенными теоретическими рассуждениями, приведенными в работе [Pickett, 1980-1]. Они основаны на том, что зависимость сечения взаимодействия от скорости можно в первом приближении аппроксимировать степенной функцией, а температурная зависимость тепловой скорости известна. При этом учитывается лишь скорость сближения молекул, но не учитываются изменения их ориентации во время взаимодействия. В этих приближениях получается, что

температурная зависимость параметра сдвига связана с температурной зависимостью уширения как $n_\delta \sim 1,5n_\gamma + 0,25$, т. е. сдвиг должен иметь несколько более сильную температурную зависимость, чем уширение. Например, если n_γ находится в пределах 0,6—0,8, то n_δ должен быть в интервале 1,15—1,45. Учитывая качественный характер такого подхода и отсутствие соответствующих экспериментальных данных, можно считать, что температурная зависимость параметра сдвига должна быть не меньше, чем температурная зависимость параметра уширения, и использовать n_γ для оценки неизвестной n_δ .

Температурная зависимость интенсивности линий любых молекул полностью определяется заселеностями нижнего и верхнего уровней перехода (разд. 1.2.1). При этом можно выделить общие для всех молекул определяемые фактором Больцмана зависимости интенсивности от энергии нижнего уровня и от разности заселенностей верхнего и нижнего уровней, которая фактически определяется энергией кванта поглощаемого излучения. Несколько разными для молекул разных типов оказываются температурные зависимости статистических сумм (см., например, [Townes, 1955]). С учетом этого, а также пренебрегая небольшой долей молекул, находящихся в возбужденных колебательных состояниях, что является достаточно хорошим приближением для подавляющего большинства атмосферных молекул при атмосферных температурах, и пользуясь тем, что в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах $h\nu \ll kT$, из выражения (1.41) получим для интенсивности линий следующее выражение:

$$S_{ab}(T) = S_{ab}(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^x \exp \left(\frac{E_a}{kT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right), \quad (1.97)$$

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 (1.79) впервые была выведена Лоренцем [Lorentz, 1906], считавшим, что после соударения молекулы распределены по состояниям случайным образом. Форма Лоренца справедлива в ударном приближении $\Delta v_c \ll v_0$.

Более точное выражение, лучше подходящее для анализа широких атмосферных линий в длинноволновой части спектра электромагнитного излучения, включающей в себя миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны волн, было получено Ван Флеком и Вайскопфом [Van Vleck, 1945]. Они отметили, что для линий, у которых $\Delta v_c \sim v_0$, вклад резонанса на отрицательной частоте ($-v_0$), получающийся из решения уравнения гармонического осциллятора с затуханием, не является пренебрежимо малым. Таким образом, более корректным профилем столкновительно-уширенной линии является выражение

$$I_c^{FL}(v, v_0) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Delta v_c}{(v - v_0)^2 + \Delta v_c^2} - \frac{\Delta v_c}{(v + v_0)^2 + \Delta v_c^2} \right), \quad (1.98)$$

которое обычно называют *полным лоренцевым профилем*.

Кроме того Ван Флек и Вайскопф предположили, что после каждого соударения распределение молекул соответствует больцмановскому. Их результирующий профиль линии, удовлетворяющий условию нормировки (1.53), отличается от контура Лоренца в основном множителем v/v_0 :

$$I_c^{VW}(v, v_0) = \frac{1}{\pi v_0} \left(\frac{\Delta v_c}{(v - v_0)^2 + \Delta v_c^2} + \frac{\Delta v_c}{(v + v_0)^2 + \Delta v_c^2} \right). \quad (1.99)$$

При моделировании профиля широких линий следует также учитывать то, что энергию кванта излучения hv_0 , которая входит в табулированную интегральную интенсивность линии (1.41), нельзя считать постоянной, поскольку частота излучения в пределах контура линии изменяется заметным образом. Поэтому в зависимости коэффициента поглощения от частоты (1.53) также появляется множитель v/v_0 :

$$\alpha_{line}(v) = \alpha_{ab} \frac{v}{v_0} I(v, v_0). \quad (1.100)$$

Упомянем также профиль линии, получающийся из газокинетического уравнения:

$$I_c^G(v, v_0) = \frac{1}{\pi} \frac{4v^2 \Delta v_c}{(v^2 - v_0^2)^2 + 4v^2 \Delta v_c^2}. \quad (1.101)$$

Этот профиль был выведен Гросом [Gross, 1955] в ударном приближении для линий чисто вращательного спектра, для которых энергия поглощаемого кванта излучения мала по сравнению с тепловой энергией, и в нем автоматически учитывался дополнительный частотный множитель (1.100). Профиль Гросса часто применялся для моделирования формы атмосферных линий миллиметрового диапазона длин волн, пока анализ точных экспериментальных данных не продемонстрировал очевидные преимущества профиля Ван Флека — Вайскопфа [Hill, 1986] (см. далее разд. 3.1.2).

Более общий случай формы линии был предложен Ван Флеком и Хубером [Van Vleck, 1977]. Они показали, что при выводе формы линии недостаточно учитывать больцмановское распределение молекул и соблюдение баланса между поглощающими и испускаемыми в единицу времени квантами излучения. Необходимыми условиями также являются:

а) соблюдение соотношений между действительной и мнимой частями показателя преломления газа (соотношения Крамерса — Кронига);

б) выполнение так называемого «правила сумм», суть которого сводится к тому, что при столкновении молекула может перейти только на существующие энергетические уровни;

в) нагретый газ в равновесных условиях должен излучать в соответствии с формулой Планка для излучения черного тела.

Полученное в результате выражение является универсальным для всех диапазонов электромагнитного излучения, автоматически преобразуясь из формы Ван Флека — Вайскопфа при $hv \ll kT$ в лоренцеву при $hv \gg kT$ благодаря функции

$$R(v) = \frac{v}{v_0} \frac{\tanh(hv/kT)}{\tanh(hv_0/kT)}, \quad (1.102)$$

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

$$\alpha_{line}(v) = \alpha_{ab} R(v) \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Delta v_c}{(v - v_0)^2 + \Delta v_c^2} + \frac{\Delta v_c}{(v + v_0)^2 + \Delta v_c^2} \right). \quad (1.103)$$

1.2.6. Особенности широкодиапазонного моделирования спектров

На рис. 1.17 приведен результат моделирования поглощения излучения в изолированной резонансной линии с помощью различных профилей. Заложенные в модели параметры примерно соответствуют параметрам гипотетической линии водяного пара на частоте 1500 ГГц, исследуемой в атмосфере при нормальных условиях. Условные обозначения профилей: Ван Флека — Вайскопфа (1.99) — VVW, сплошная линия; «усеченная» форма Ван Флека — Вайскопфа (1.105) — VVW^{cut}, точечная линия; Лоренца (1.79) — L, пунктирная линия; и форма Гросса (1.101) — GR, штрихпунктирная линия (она совпадает с профилем Лоренца в полной форме (1.98)). Во всех профилях учтено соотношение (1.100). По шкале абсцисс отложена безразмерная относительная частота v/v_0 , а по шкале ординат — приведенное поглощение $\alpha(v)/\alpha(v_0)$.

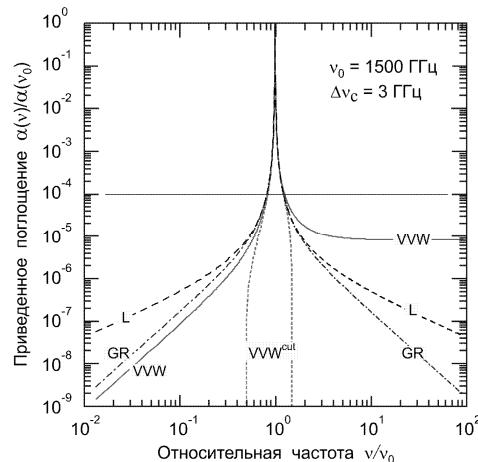


Рис. 1.17. Широкодиапазонное сравнение столкновительных профилей резонансной молекулярной линии поглощения [Liebe, 1984-1]

В пределах примерно 20 % диапазона отстроек частоты от центра линии ($0,8v_0 < v < 1,2v_0$) или пока амплитуда поглощения не станет менее 0,01 % от максимальной (при $\alpha(v) \geq 10^{-4} \alpha(v_0)$) все профили практически совпадают друг с другом. Их существенные различия проявляются лишь в дальних крыльях линии. Так, например, для формы Ван Флека — Вайскопфа (1.99) характерно медленно спадающее и нефизично выходящее на константу высокочастотное крыло и наиболее быстро спадающее, по сравнению с другими рассматриваемыми профилями, низко-

частотное крыло. При отстройке от центра линии в низкочастотную область отличие между профилями Лоренца и Ван Флека — Вайскопфа тоже быстро нарастает и к середине миллиметрового диапазона (100 ГГц, относительная отстройка $\sim 70\%$) достигает почти 10 раз. Это демонстрирует проблему, возникающую при широкодиапазонном моделировании спектров газов. С неизбежностью возникают вопросы об адекватности описания резонансного поглощения той или иной моделью при различных отстройках частоты от центра линии, и при каких отстройках крыло линии следует начинать рассматривать как нерезонансное поглощение.

Вопросы эти прямо связаны с диапазоном применимости ударного приближения, которое использовалось при выводе формы резонансной линии и Лоренцем, и Ван Флеком с Вайскопфом, которые полагали, что соударение (обрыв цуга колебаний молекулы-осциллятора) 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 совершила до того, как она «почувствовала» приближение соседа, соударение с которым заканчивается перезапуском осциллятора. Судить о том, какая будет форма спектральной линии у молекулы-осциллятора с учетом такого воздействия, довольно сложно. Это зависит от многих факторов, включающих параметры соударения (относительная скорость, прицельное расстояние), 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 τ_c . Таким образом, профиль, выведенный в рамках ударного приближения, применим лишь вблизи центра линии и для ее ближних крыльев в диапазоне частот, удовлетворяющих условию

$$|v - v_0| \ll \frac{1}{2\pi\tau_c}. \quad (1.104)$$

Первое свидетельство неудовлетворительности классических форм линий и необходимости корректировки дальних крыльев появилось при анализе экспериментально наблюдаемого поглощения в крыльях полос углекислого газа (см. [Winters, 1964] и ссылки там). 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 (см. приложение 1.2). Учет немгновенности столкновения приводит к тому, что частотная зависимость крыла линии начинает отличаться от лоренцевой $1/v^2$. При этом если воздействие на молекулу-осциллятор нарастает плавно (или, что то же самое, плавно затухает цуг свободных колебаний), то спадание крыла происходит значительно более быстро, вплоть до экспоненциального. А если воздействие имеет осцилляции, связанные, например, с вращением молекул, период которых меньше или сравним с длительностью соударения, то это приведет к некоторому подъему дальнего крыла линии относительно ее лоренцева аналога на частоте от-

стройки, равной частоте осцилляций. Подъем с неизбежностью завершится столь же резким спаданием с ростом отстройки, как и при плавном воздействии. Из этого следует, что начиная с некоторой отстройки частоты от центра крыла линии, рассчитанное в ударном приближении, должно корректироваться, а затем плавно обрываться при отстройке $v \sim (2\pi\tau_c)^{-1}$.

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] простую «усеченную» форму линии, в которой дальние крылья линии обрезаются на частоте отсечки v_{cut} . Чтобы в моделируемом спектре при этом не возникли скачки поглощения, сама линия «осаживается» так, что при отстройках частоты, превышающих частоту отсечки, поглощение в линии считается равным нулю. Например, усеченная форма линии Ван Флека — Вайскопфа имеет следующий вид:

$$I_c^{VW_{cut}}(v, v_0) = \frac{1}{\pi v_0} \left(I_c^{cut}(v, v_0) + I_c^{cut}(v, -v_0) \right),$$

$$I_c^{cut}(v, v_0) = \begin{cases} \frac{\Delta v_c}{(v-v_0)^2 + \Delta v_c^2} - \frac{\Delta v_c}{v_{cut}^2 + \Delta v_c^2}, & \text{если } |v-v_0| \leq v_{cut} \\ 0, & \text{если } |v-v_0| > v_{cut} \end{cases} \quad (1.105)$$

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

Отметим, что усеченные формы линии, строго говоря, не удовлетворяют условию нормировки (1.53). Площадь под усеченной кривой всегда меньше единицы, т. е. соответствующая модель спектра будет систематически недооценивать резонансное поглощение. Для уменьшения этой ошибки величину частоты отсечки увеличивают, насколько это возможно. Так, например, для линий водяного пара в настоящее время в моделях распространения излучения в атмосфере используется $v_{cut} = 25 \text{ см}^{-1}$ (или 750 ГГц) [Clough, 1989; Rosenkranz, 1998]. Это соответствует тому, что двигающаяся со средней тепловой скоростью молекула H_2O при комнатной температуре пролетает расстояние примерно равное $\sim 1,8 \text{ \AA}$. Отметим, что это несколько больше характерного геометрического размера молекулы ($\sim 1,4 \text{ \AA}$), но меньше радиуса исключенного объема ($\sim 2,5 \text{ \AA}$) и значительно меньше радиуса эффективного сечения столкновения, определяемого спектроскопическими методами ($\sim 10 \text{ \AA}$). Это указывает на то, что используемая для частоты отсечки величина может быть несколько завышена.

Применение усеченного профиля (1.105) с такой частотой отсечки при моделировании, например, линии водяного пара в атмосфере приводит к потере около 0,5 % интегральной интенсивности линии. Для одной линии это практически ничего не меняет, но может привести к заметным различиям, например, при моделировании поглощения в колебательно-вращательной полосе спектра.

1.3. Нерезонансное поглощение

Исторически 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. Позднее было установлено, что, составляя менее 0,5 % массы атмосферы, водяной пар отвечает примерно за 70 % поглощаемого атмосферой излучения, оказывая, таким образом, доминирующее влияние на радиационный баланс (см., например, [Kiehl, 1997; Trenberth, 2009] и ссылки там). Более того, оказалось, что водяной пар является основным парниковым газом атмосферы, действующим с положительной обратной связью, задавая погоду и влияя на климат Земли [Held, 2000].

Молекулы воды, составляющие атмосферный водяной пар, поглощают излучение во всех диапазонах от микроволнового до ультрафиолетового и далее. В основном это поглощение связано с соответствующими резонансными спектральными линиями переходами молекул на более высокие вращательные и колебательные энергетические уровни. Эти линии весьма интенсивны из-за того, что молекула воды при малой массе обладает большим постоянным дипольным моментом. А то, что эта молекула является легким и очень нежестким асимметричным волчком, приводит к довольно равномерному распределению ее резонансных линий по всему спектру электромагнитных волн. Тем не менее в спектре поглощения воды можно выделить интенсивные полосы, которые при низкой разрешающей способности напоминают почти периодическую последовательность пиков, размытающуюся с ростом частоты (рис. 1.18). Полосы соответствуют различным колебательным модам молекулы, т. е. движениям ядер, при которых происходит растяжение O—H-связей и изменение углов между ними. Квазипериодичность полос объясняется тем, что частоты двух из трех возможных фундаментальных колебаний близки друг к другу (симметричное $v_1 = 3657 \text{ см}^{-1}$ и антисимметричное $v_3 = 3756 \text{ см}^{-1}$ растяжение O—H-связей), а частота третьего деформационного колебания, соответствующего изменению угла между связями $v_2 = 1595 \text{ см}^{-1}$, имеет приблизительно вдвое меньшую величину. Каждая полоса состоит из тысяч узких в атмосферных условиях индивидуальных резонансных колебательно-вращательных линий.

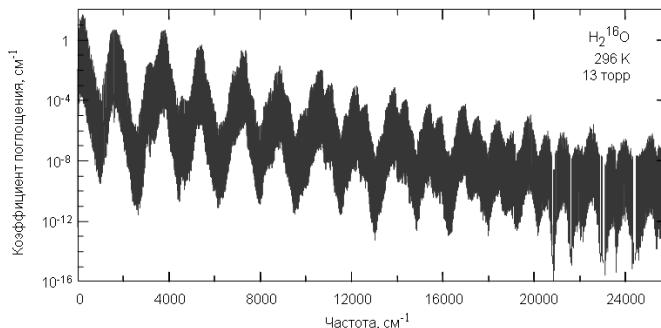


Рис. 1.18. Спектр поглощения водяного пара, рассчитанный по списку линий HITRAN [Rothmann, 2013] для основного изотополога. Провалы в спектре на частотах выше 20000 см^{-1} означают не отсутствие линий в спектре, а отсутствие информации о них в базе данных

Эти полосы наблюдались исследователями еще в конце XIX века (см., например, [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 примерно в то же время и в работах [Elsasser, 1938-1, -2], а несколько позднее, в середине XX века, 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 назвали *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 миллиметровом диапазоне длин волн в так называемых *микроокнах прозрачности* атмосферы вклад континуума может даже превышать вклад резонансных линий до 10 раз.

Расхождения, возникающие между данными наблюдений и моделями при расчете радиационного баланса Земли, являлись одной из основных проблем климатологов на протяжении нескольких десятилетий в конце XX века (см., например, [Ramanathan, 1997]). Оценка «аномального» поглощения солнечного излучения атмосферой, сделанная к концу 90-х годов по данным многих измерений с наземных, бортовых и спутниковых станций, дала огромную по сравнению с требуемой точностью моделирования величину в $25\text{--}30 \text{ Вт}/\text{м}^2$ [Ramanathan, 1997], большая часть которой казалась обусловленной чистой безоблачной атмосферой [Arking, 1996].

Дискуссия о природе континуума началась с момента его обнаружения и не прекращается до настоящего времени (см., например, обзор [Shine, 2012] и ссылки в нем).

Объяснение континуума большим числом неизвестных малоинтенсивных резонансных линий молекулы воды обсуждалось в работах 40-х годов XX века [Strong, 1941; Cowling, 1942]. Полностью исключить такую возможность удалось лишь недавно, когда современные методы глобального расчета колебательно-вращательных спектров из первых принципов (предсказывающие все возможные линии и полосы, которые могут быть по разным причинам пропущены в эксперименте) практически достигли для молекулы воды точности эксперимента [Polyansky, 2012].

Дальние крылья интенсивных резонансных линий в формировании континуума изначально рассматривались как наиболее вероятный механизм его формирования [Elsasser, 1938-1]. Основанием для этого является использование ударного приближения при выводе традиционно применяемых форм линий Лоренца и Ван Флека — Вайскопфа, в котором продолжительность соударения τ_c считается пренебрежимо малой по сравнению со временем между соударениями, и следовательно, эти формы соответствуют реальности лишь при отстройках от центральной частоты линии много меньше, чем $(2\pi\tau_c)^{-1}$ (см. предыдущий раздел). Некоторые выводы о вкладе дальних крыльев резонансных линий могут быть сделаны на основании расчетов поглощения в квазистатическом приближении, когда считается, что при столкновении поглощающая молекула находится в постоянном поле другой молекулы. Это

приближение справедливо лишь для краткого мига во время соударения и, следовательно, позволяет судить о поглощении при отстройках от центральной частоты линии много больших, чем $(2\pi\tau_c)^{-1}$. 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 поглощения внутри полос. Более точная оценка величины вклада крыльев могла бы быть сделана на основании расчетов формы линии из первых принципов. Однако, несмотря на значительный прогресс в этой области, такие расчеты возможны в настоящее время лишь для небольших отстроек частоты от центра линии (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, параметры которых определяются экспериментально. Возникающая при этом проблема состоит в том, что континуум не является измеряемой величиной. Формальным общепринятым в настоящее время определением континуального поглощения является следующая формула:

$$\alpha_{\text{continuum}} = \alpha_{\text{total}} - \sum \alpha_{\text{lines}}. \quad (1.106)$$

Принципиальная особенность этого выражения состоит в том, что в эксперименте измеряется α_{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 начинают играть существенную роль, поскольку это непосредственно влияет на величину получаемого континуума. Заметное влияние на результат оказывает и неопределенность выбора максимальной отстройки частоты, обсуждавшаяся в разд. 1.2.6. Таким образом, полученный континуум оказывается однозначно связанным с моделью резонансного поглощения, применявшейся для его выделения из общего поглощения.

Для параметризации полученного континуума используют различные эмпирические модели. В качестве примера рассмотрим эмпирическую модель, предложенную Либе [Liebe, 1984-1] для моделирования связанного с влажностью атмосферного континуума в миллиметровом диапазоне длин волн. Модель строится из предположения, что континуум обусловлен дальными крыльями высокочастотных резонансных линий водяного пара. В чистом газе коэффициент поглощения в дальнем низкочастотном крыле столкновительно-уширенной линии (см. (1.103)) квадратично зависит от частоты, прямо пропорционален лоренцевой полуширине $\Delta\nu_c$, которая прямо пропорциональна давлению p (1.83), и концентрации молекул n (1.41), которая тоже прямо пропорциональна давлению. Поэтому поглощение можно представить в виде

$$\alpha_c(v, T) = C(T)p^2v^2, \quad (1.107)$$

где C — зависящая от температуры эмпирически определяемая функция.

Моделируя поглощение в смеси двух газов, следует учесть соотношение (1.93):

$$\alpha_c(v, T) = (C_s(T)p_s + C_f(T)p_f) \cdot p_s \cdot v^2, \quad (1.108)$$

где C_s и C_f — эмпирические функции, соответствующие самоуширению и уширению давлением стороннего газа, а p — парциальные давления. Учитывая температурную зависимость уширения (1.96) и интенсивности линий (1.44), а также принимая во внимание, что сторонний газ также может обладать резонансным и континуальным поглощением, получим

$$\alpha_c(v, T) = \left(C_{ss} p_{ss}^2 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{x_{ss}} + C_{fs} p_f p_s \left(\frac{T_0}{T} \right)^{x_{fs}} + C_{ff} p_f^2 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{x_{ff}} \right) \cdot v^2, \quad (1.109)$$

где C и x — эмпирически определяемые коэффициенты. Часть температурной зависимости поглощения, связанную с интенсивностью линий $\alpha \sim T^{-3}$ ((1.44) с учетом $n = p/kT$), часто выделяют отдельным множителем:

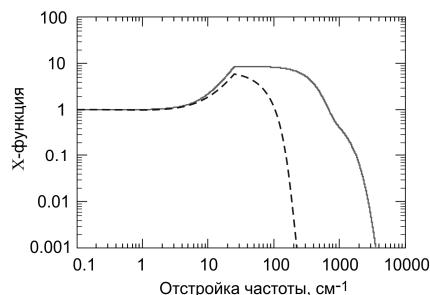
$$\alpha_c(v, T) = \left(C_{ss} p_{ss}^2 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{x_{ss}} + C_{fs} p_f p_s \left(\frac{T_0}{T} \right)^{x_{fs}} + C_{ff} p_f^2 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{x_{ff}} \right) \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^3 \cdot v^2. \quad (1.110)$$

В соответствии с этим выражением в частном случае, относящемся к параметризации континуума в атмосфере, где доминирующее значение имеет поглощение в водяном паре ($s = \text{H}_2\text{O}$, $f = \text{O}_2 + \text{N}_2$), говорят о квадратичной по влажности составляющей континуума, линейной по влажности и не зависящей от влажности компоненте, или о «сухом» континууме.

Второй, наиболее известный в настоящее время подход к эмпирическому описанию континуума также основан на предположении, что континуум обусловлен неизвестным поведением дальних крыльев резонансных линий. Он используется также и в инфракрасной области спектра, где вклад в поглощение могут давать дальние крылья линий, расположенные как выше, так и ниже рассматриваемого диапазона. Подход является логичным развитием применения усеченного контура резонансной линии. Общее поглощение в линии считается суммой усеченного контура (1.105) и скорректированного «пьедестала», оставшегося после усечения лоренцева контура. Для коррекции используется эмпирически подобранный χ -функция, являющаяся функцией отстройки частоты от центра линии [Clough, 1989; Mlawer, 2012]. Функция фактически определяет форму крыльев резонансной линии при отстройке от ее центра порядка частоты отсечки v_{cut} . Функция имеет варьируемые параметры, позволяющие увеличивать или уменьшать скорость спадания крыльев линии с ростом отстройки частоты по сравнению с лоренцевыми крыльями пьедестала (рис. 1.19). Параметры считаются одинаковыми для всех линий. Более подробно с достоинствами и недостатками этого метода можно познакомиться в монографии [Hartmann, 2008]. Отметим, что в настоящее время этот подход является единственным позволяющим учитывать вклад дальних крыльев линий в нерезонансное поглощение внутри колебательно-вращательных полос в спектрах молекул.

Общим недостатком эмпирических моделей является то, что они могут надежно предсказать поглощение лишь в той области параметров, для которой имеются экспериментальные данные. Можно рассчитывать на достаточно хорошую точность предсказания при интерполяции между результатами измерений, но нет никакой гарантии, что эмпирическая модель будет давать правильные результаты при экстраполяции расчетов в непроверенные области.

Рис. 1.19. Эмпирические функции коррекции дальних крыльев резонансных линий водяного пара в случае самоуширения (сплошная линия) и уширения воздухом (пунктир) [Clough, 1989]



Кроме этого, при использовании эмпирической модели континуума необходимо учитывать связь ее коэффициентов с исходной моделью резонансного поглощения. В противном случае, например, уточнение параметров резонансных линий в используемой модели поглощения может привести к ухудшению ее согласия с наблюдаемым общим поглощением. Изменение параметров, ответственных за резонансное поглощение, должно сопровождаться переопределением коэффициентов эмпирического континуума.

Подчеркнем, что все эти проблемы возникают из-за отсутствия адекватных, физически обоснованных общепринятых моделей нерезонансного поглощения, включая модель формы дальнего крыла резонансной линии. При наличии таких моделей резонансное и нерезонансное поглощения оказались бы независимыми. Для определенности в этой работе под *резонансным* понимается поглощение вблизи центральной частоты спектральной линии. *Нерезонансным* считается дополнительное к резонансному поглощение, возникающее в результате взаимодействия молекул между собой. *Континуумом* будем называть эмпирически измеряемое поглощение (1.106), в котором из-за неточности определения его составляющих могут присутствовать как часть резонансного поглощения, так и нерезонансное поглощение.

Поскольку взаимодействие двух сталкивающихся молекул является наиболее вероятной причиной, приводящей к проблемам моделирования поглощения, то для построения физически обоснованной модели континуума требуется тщательный анализ процессов, происходящих при столкновениях. В предыдущем разделе было показано, что взаимодействие молекулы-поглотителя с партнером по соударению может являться одним из механизмов возникновения нерезонансного поглощения. В следующем разделе показано, что в результате столкновительного взаимодействия возникают новые механизмы, приводящие к нерезонансному поглощению, и рассматриваются принципы моделирования соответствующих им спектров.

1.3.2. Бимолекулярное поглощение как результат столкновительного взаимодействия

История исследования взаимодействия молекул весьма продолжительна (см., например, [Каплан, 1982]). Ее античные истоки можно проследить, в частности, по книге Тита Лукреция Кара (ок. 100 г. до н. э.) «О природе вещей» [Петровский, 1946]. Гипотеза электромагнитной природы взаимодействия между атомами принадлежит И. Ньютона (1643—1727). Закон взаимодействия между «частичками вещества» был впервые введен хорватским ученым Р. Башковичем (1711—1787), согласно которому между любой парой точечных частиц действует осциллирующая

сила, неограниченно возрастающая при их сближении и переходящая в силу притяжения Ньютона на больших расстояниях. Силы, действующие между нейтральными атомами и молекулами, получили название ван-дер-ваальсовых сил, что напрямую связано с выводом уравнения состояния Ван-дер-Ваальса (1869), в котором учитывалось и притяжение между молекулами газа, и конечность их объема, что в соответствии с современными представлениями подразумевает возникновение значительных сил межмолекулярного отталкивания при сильном сжатии газа.

Последовательная теория межмолекулярных сил начала развиваться после создания квантовой механики. Приближенное решение уравнения Шредингера для движения электронов в поле неподвижных ядер позволяет найти зависимость энергии системы от расстояния между ядрами, представляющую собой характерную кривую (рис. 1.5), имеющую асимптотами положительные полуоси абсцисс и ординат и минимум, соответствующий равновесному межядерному расстоянию, т. е. балансу сил отталкивания и притяжения. Эта энергия является потенциальной энергией для движения ядер, или просто *потенциалом*. Потенциал взаимодействия двух молекул получается аналогичным образом. Для каждой фиксированной взаимной ориентации молекул строится зависимость потенциальной энергии от расстояния между центрами масс молекул.

Простое и весьма приближенное аналитическое выражение для потенциала межмолекулярного взаимодействия, позволившее объяснить разнообразные экспериментальные данные о газокинетических свойствах некоторых газов, было предложено Леннард-Джонсом [Jones, 1924-1, -2], который считается отцом современной квантовой химии. Он предположил, что и отталкивающая, и притягивающая части потенциала взаимодействия являются обратными степенными функциями от межмолекулярного расстояния:

$$U(r) = 4D_e \left[\left(\frac{r_e}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_e}{r} \right)^6 \right], \quad (1.111)$$

где D_e — глубина потенциальной ямы, r — расстояние между молекулами, r_e — расстояние, на котором энергия взаимодействия равна нулю (равновесное расстояние).

Потенциал Леннард-Джонса зависит только от расстояния между взаимодействующими молекулами и никак не связан с их ориентациями, т. е. он является сферически симметричным (изотропным). Поэтому он лучше всего подходит для описания взаимодействия симметричных неполярных молекул, например инертных газов. Тем не менее этот потенциал часто используется для оценок величин, связанных со столкновительным взаимодействием молекул всех типов.

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

Рассмотрим основные положения этого подхода.

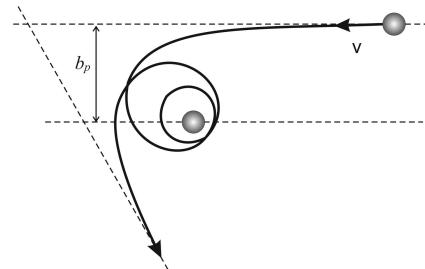
Что происходит при соударениях молекул

В воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре среднее расстояние между молекулами составляет около 30 Å, что примерно в 10 раз превышает газокинетический размер молекул. Это означает, что наша атмосфера достаточно разрежена для того, чтобы считать, что в подавляющем большинстве соударений участвуют только две молекулы, т. е. для анализа столкновительных эффектов можно использовать приближение парных взаимодействий.

Результат столкновения двух молекул в газе полностью определяется их относительной скоростью сближения v_r , прицельным расстоянием b_p и потенциалом взаимодействия $U(r)$. Типичные траектории движения, соответствующие «сильным» (напоминающим столкновение биллиардных шаров) и «слабым» (когда проявляется только взаимное притяжение молекул) соударениям, представлены на рис. 1.10. Кроме этого, возможен промежуточный случай [Hirschfelder, 1948], когда молекулы не разлетаются «в одно касание», а возникает *орбитирование* (рис. 1.20).

Можно строго показать (см., например, [Ландау, 1988]), что если исследовать расстояние между сталкивающимися бесструктурными молекулами как функцию от времени, то его кинематика оказывается такой же, как у движения по одной координате материальной точки с приведенной массой $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ (где m_1 и m_2 — массы сталкивающихся молекул) и кинетической энергией $K = \mu v_r^2 / 2$ в поле эффективного потенциала $U_{eff}(r, L_c) = U(r) + L_c^2 / r^2$, где $L_c = K b_p^2$. Если считать, что угловой момент сталкивающихся молекул $M = \mu v b_p$, а момент инерции $I = \mu r^2$, то $L_c / r^2 = M^2 / 2I$, что соответствует энергии вращательного движения взаимодействующей пары относительно центра масс.

Рис. 1.20. Примерный вид траекторий относительного движения молекул при соударениях, соответствующий промежуточному случаю между сильными и слабыми столкновениями, представленными на рис. 1.10



Типичное семейство эффективных потенциалов, соответствующих потенциальному Леннард-Джонсса (6-12) и различным значениям L_c , показано на рис. 1.21.

Наличие минимума и максимума на потенциальных кривых при малых значениях L_c означает, что сталкивающаяся молекулярная пара может оказаться внутри потенциальной ямы, образуя двойную молекулу или *димер*. При этом кинетическая энергия поступательного движения молекул переходит в энергию их вращения относительно общего центра масс. Такая двойная молекула нестабильна. Ее полная внутренняя энергия больше энергии диссоциации. Поэтому она может самопроизвольно развалиться на две исходные молекулы, тунNELируя через потенциальный барьер. Однако при удачном соударении с третьей молекулой такая пара может передать ей избыточную энергию и оказаться в стабильном состоянии. Это означа-

ет, что столкновения молекул в газах могут приводить к «слипанию» молекул в пары, т. е. к формированию новых молекул, являющихся уже новыми поглощающими излучение объектами со своими характерными спектрами.

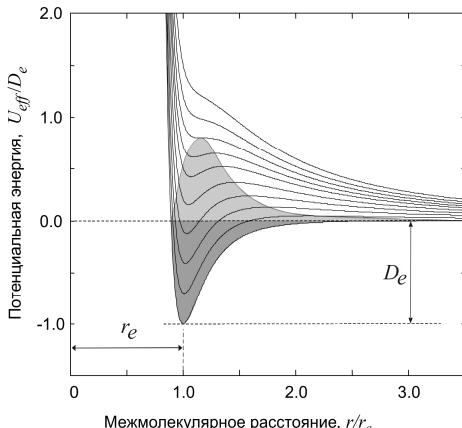


Рис. 1.21. Эффективные потенциалы межмолекулярного взаимодействия при различных значениях углового момента взаимодействующей пары. Энергия вращения относительно общего центра масс $(L_c/r_e^2)/D_e$ меняется от 0 (нижняя кривая) до 2,7 (верхняя). Закрашенные области соответствуют связанным (темно-серая) и квазисвязанным (светло-серая) димерам и свободным парам (белая область над светло-серой)

По величине полной энергии всевозможные пары молекул в газе могут быть классифицированы следующим образом. Если полная энергия пары меньше энергии этих молекул, разнесенных на бесконечное расстояние («нулевая» энергия), то эта пара образует *связанный* (иногда говорят истинно-связанный), или *стабильный*, молекулярный комплекс, который может диссоциировать только при соударении с третьей молекулой. Если полная энергия пары больше нулевой энергии, но меньше энергии максимума эффективного потенциала, то она имеет возможность образовать *квазисвязанный* или *метастабильный* молекулярный комплекс, который может диссоциировать, не только сталкиваясь с третьей молекулой, но и самопроизвольно. Газокинетические и спектральные свойства метастабильного комплекса зависят от соотношения времени его жизни и среднего времени между соударениями. Если время жизни больше времени между соударениями, то он проявляется так же, как и связанные комплексы, а в противоположном случае его свойства более напоминают свойства двух свободных молекул.

При больших значениях L_c эффективный потенциал не имеет ни минимума, ни максимума. Энергия молекул слишком велика для образования комплекса и их соударение напоминает столкновение упругих шаров.

Качественные особенности столкновительного взаимодействия многоатомных молекул примерно такие же. Учет анизотропии, возникающей при столкновениях многоатомных молекул, приводит к тому, что квазисвязанные парные состояния могут образовываться не только путем вращения пары молекул, но и (еще более охотно) 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, конечно, может существенно увеличить время жизни метастабильного димера. Следует отметить, что при столкновении многоатомных молекул могут возникать такие особенности, которых принципиально не было в случае бесструктурных мономеров. Например, избыток внутренней энергии димера по сравнению с энергией диссоциации, сосредоточенный во вращении мономеров относительно оси связи, мо-

жет быть любым вплоть до бесконечности, и это не приведет к диссоциации димера, т. е. время жизни метастабильного димера в таком состоянии может в принципе быть бесконечно большим. Хотя для того чтобы метастабильный димер проявлялся так же, как стабильный, достаточно, чтобы его время жизни было больше среднего времени между соударениями.

Итак, все возможные состояния молекулярных пар в зависимости от энергии и импульса пары могут быть разделены на три группы:

- 1) свободные пары молекул;
- 2) метастабильные (квазисвязанные) димеры;
- 3) стабильные (связанные) димеры.

Области, соответствующие этим состояниям для простейшего одномерного потенциала взаимодействия (бесструктурные мономеры), показаны на рис. 1.21.

В более общем случае потенциал взаимодействия $U(r)$ зависит как от расстояния между центрами масс молекул, так и от числа внутренних угловых координат t , которые определяют относительную ориентацию мономеров относительно друг друга. Для нелинейных молекул-мономеров $t = 5$ (по три координаты на вращение каждого мономера в пространстве, минус одна из-за того, что вращение одного можно отсчитывать от положения другого), а для двухатомных или линейных $t = 3$.

Подход, позволяющий оценить количество различных парных состояний, был предложен в работе [Vigasin, 1991]. В соответствии с этим подходом полная энергия взаимодействующей пары может быть записана как

$$H = U + E + L, \quad (1.112)$$

где E — полная кинетическая энергия обоих мономеров с учетом энергии их вращения относительно общей межмолекулярной оси, а L — энергия двумерного вращения пары относительно оси, перпендикулярной к межмолекулярной оси. Это вращение можно упрощенно рассматривать как вращение сильно вытянутого слабо асимметричного волчка. В этом случае распределение пар по состояниям соответствует большевиковскому:

$$f(L) = \exp\left(-\frac{L}{kT}\right). \quad (1.113)$$

Внутренняя энергия E соответствует системе с $t + 2$ степенями свободы (к вращению мономеров относительно друг друга добавляется движение мономеров вдоль межмолекулярной оси и вращение пары относительно этой оси). Если пренебречь взаимодействием вращения пары как целого с внутренним движением мономеров, то функцию распределения состояний по этой энергии можно представить в виде [Ландау, 1976]:

$$f(E) = E^{t/2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (1.114)$$

В классическом приближении общее число состояний (статистический вес) системы может быть найдено как

$$Z = \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dqdp, \quad (1.115)$$

где интегрирование выполняется по всем независимым координатам и импульсам системы. Очевидно, что общее число состояний может быть представлено в виде суммы свободных, метастабильных и связанных:

$$Z = Z_f + Z_m + Z_b . \quad (1.116)$$

Если вид потенциала взаимодействия $U(r)$ известен, то подстановка (1.112) в (1.115), учет (1.113) и (1.114) и интегрирование (1.115) по соответствующей области координат и импульсов позволяет в явном виде найти статистические веса всех трех типов парных состояний.

Точный вид потенциала межмолекулярного взаимодействия является в настоящее время одной из основных проблем современной спектроскопии при исследовании столкновительных эффектов. Тем не менее применение упрощений, как и во многих других случаях, позволяет получать оценки, дающие возможность делать качественно правильные выводы.

Расчеты относительных долей парных состояний в различных газах были сделаны в работе [Vigasin, 1991] в приближении гармонического осциллятора и жесткого волчка. В качестве примера на рис. 1.22 показаны результаты этих расчетов для водяного пара. Это позволяет сделать общие выводы о температурной зависимости относительных долей парных состояний. При очень низких температурах в газах доминируют связанные состояния. С ростом температуры их число довольно 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 очень высоких температурах. Следует отметить, что более ярко все эти особенности проявляются для нелинейных молекул, имеющих больше вращательных степеней свободы и, следовательно, «более охотно» образующих димеры. Учет того, что молекулы мономеров могут иметь еще и колебательные степени свободы, должен повлиять на вид зависимостей при высоких температурах: димерных состояний будет еще больше, а свободных пар — меньше.

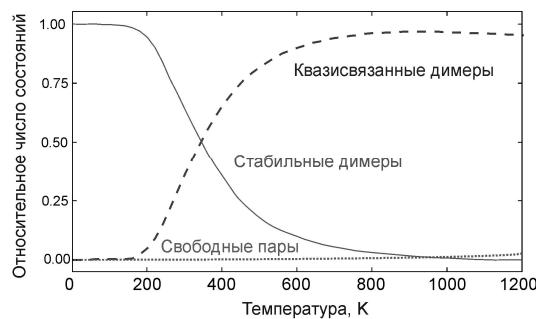


Рис. 1.22. Относительные доли парных состояний молекул H_2O в зависимости от температуры [Vigasin, 1991]. Стабильным димерам соответствует сплошная линия, квазисвязанным — пунктирная, свободным парам — точечная

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 точное 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

Очевидно, что термодинамическое уравнение состояния газа непосредственно связано со столкновительным взаимодействием молекул. В этом разделе будет показано, как количество образующихся молекулярных комплексов можно оценить, пользуясь эмпирической термодинамической информацией о неидеальных свойствах газа.

Рассмотрим уравнение состояния газа, записанное в вириальной форме:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots, \quad (1.117)$$

где p , R , V_m — это соответственно давление, универсальная газовая постоянная (иногда называемая молярной) и молярный объем, а B и C — соответственно второй и третий вириальные коэффициенты, являющиеся функциями температуры T . Член pV_m соответствует силам, действующим на стенки сосуда, содержащего газ, RT возникает из кинетической энергии молекул, а все остальные члены соответствуют взаимодействию молекул газа между собой. В случае идеального газа, когда молекулы представляются как бесконечно малые материальные точки и их взаимодействие происходит мгновенно и абсолютно упруго, в правой части уравнения остается только единица. Столкновительное взаимодействие молекул, как было показано выше на примере парных взаимодействий, происходит немгновенно и неупруго. Именно оно является механизмом, ответственным за отличие реальных газов от идеальных.

Для оценки количества димеров, образующихся в газе, находящемся в равновесных термодинамических условиях, пользуются понятием *константы равновесия*, которая вводится следующим образом. Рассмотрим процесс димеризации как обратимую реакцию объединения двух мономеров:



Для такой реакции в соответствии с законом действующих масс Гульдберга — Ваге скорость образования димера V_1 равна произведению вероятности попадания a_1 каждой из взаимодействующих молекул в одну и ту же точку пространства, вероятности образования димера a_2 и концентраций взаимодействующих молекул $[M] = n_m$:

$$V_1 = a_1 \cdot [M] \cdot a_1 \cdot [M] \cdot a_2 = a_1^2 a_2 \cdot n_m^2, \quad (1.119)$$

а скорость реакции распада димеров V_2 равна произведению вероятности распада a_3 на концентрацию димеров $[D] = n_d$:

$$V_2 = a_3 \cdot [D] = a_3 \cdot n_d. \quad (1.120)$$

¹ Иногда к левой и правой частям уравнения этой реакции еще добавляют слагаемое « T », соответствующее так называемому «третьему телу», роль которого отражает обсуждавшаяся выше необходимость образовавшейся молекулы избавиться от избытка внутренней энергии. Отметим, что особенности этого тела не имеют значения и не оказывают никакого влияния на конечный результат, поскольку реакция обратима. Одно и то же столкновительное взаимодействие способствует как созданию стабильных димеров, так и их разрушению.

В равновесных условиях эти скорости одинаковы. Отношение n_d/n_m , получающееся из (1.119) и (1.120) при $V_1 = V_2$,

$$\frac{n_d}{n_m^2} = \frac{a_1^2 a_2}{a_3} = K_2^c, \quad (1.121)$$

есть величина постоянная при заданной температуре. Эту величину называют константой равновесия реакции (1.118) или *константой димеризации*. Если рассматривать газ взаимодействующих молекул как смесь идеальных мономеров и димеров, то при постоянной температуре их концентрация прямо пропорциональна парциальным давлениям. Поэтому константу равновесия можно определить через парциальные давления исходных и конечных продуктов реакции:

$$\frac{P_d}{P_m^2} = K_2^p = K_2. \quad (1.122)$$

Такое определение константы равновесия является более общепринятым, но менее строгим, поскольку реакция объединения (1.118) обусловлена столкновениями молекул, число которых пропорционально числу молекул в единице объема, т. е. концентрации, а не давлению, которое вторично.

Для того чтобы выявить связь между константой равновесия димеров и вторым вириальным коэффициентом уравнения состояния, следуя идеям Фаулера [Fowler, 1939], предположим на начальном этапе, что все отличие газа от идеального обусловлено образованием димеров. На языке межмолекулярных взаимодействий это означает, что мы пренебрегаем силами межмолекулярного отталкивания и предполагаем, что тройными взаимодействиями и взаимодействиями более высокого порядка можно пренебречь. Отсюда следует, что газ, который в неравновесных начальных условиях состоял из одних мономеров, рассматривается как находящаяся в состоянии равновесия смесь идеальных мономеров и димеров, легко превращающихся друг в друга. Такая смесь удовлетворяет уравнению состояния:

$$pV = (v_m + v_d)RT, \quad (1.123)$$

где V — объем смеси, а v_m и v_d — количество молей мономеров и димеров (здесь и далее нижние индексы m и d будут означать, что рассматриваемая величина относится к мономерам или димерам соответственно), образовавшихся в равновесных условиях из v_0 молей исходного газа. Пользуясь определением количества вещества, как отношением массы вещества m к молярной массе M , и учитывая, что $M = M_m$, получим для нашей смеси следующее соотношение:

$$v_0 = \frac{m}{M} = \frac{m_m + m_d}{M} = \frac{v_m M_m + v_d M_d}{M} = \frac{v_m M_m + v_d 2M_m}{M_m} = v_m + 2v_d. \quad (1.124)$$

Пользуясь определением (1.122) и учитывая, что в сделанном приближении

$$\frac{P_m}{v_m} = \frac{P_d}{v_d} = \frac{RT}{V}, \quad (1.125)$$

получаем

$$v_d = K_2 \cdot RT \frac{v_m^2}{V}. \quad (1.126)$$

Для одного моля исходного газа, когда $v_0 = 1$, $V = V_m$, из соотношений (1.124) и (1.126) получаем квадратное уравнение относительно v_m

$$2K_2 \frac{RT}{V_m} v_m^2 + v_m - 1 = 0, \quad (1.127)$$

которое имеет только один положительный корень

$$v_m = \frac{V_m}{4K_2 \cdot RT} \left(\sqrt{1 + \frac{8K_2 \cdot RT}{V_m}} - 1 \right). \quad (1.128)$$

Преобразуя уравнение состояния (1.123) к виду

$$\frac{pV_m}{RT} = \frac{v_m + 1}{2}, \quad (1.129)$$

подставляя сюда (1.124) и раскладывая правую часть полученного выражения по степеням $1/V_m$, получаем

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 - K_2 \cdot RT \frac{1}{V_m} + 4(K_2 \cdot RT)^2 \frac{1}{V_m^2} + \dots \quad (1.130)$$

Из сравнения (1.130) и (1.117) следует, что для такого газа

$$B(T) = -K_2 \cdot RT. \quad (1.131)$$

Учет сил отталкивания при межмолекулярных взаимодействиях непосредственно связан с концепцией так называемого *исключенного объема* b_0 , введенного Ван-дер-Ваальсом. В ней роль отталкивания, т. е. наличие отталкивающей части потенциала взаимодействия, сводится к тому, что молекула не допускает проникновения других молекул в занимаемый ею объем. Уравнение состояния нашего гипотетического газа с учетом отталкивания из соотношения (1.123) перейдет в формулу

$$p(V_m - b_0) = (v_m + v_d)RT, \quad (1.132)$$

которая, как и в предыдущем случае, может быть преобразована к виду

$$\begin{aligned} \frac{pV_m}{RT} &= \frac{v_m + 1}{2} \left(1 - \frac{b_0}{V_m} \right)^{-1} = \\ &= 1 + (b_0 - K_2 \cdot RT) \frac{1}{V_m} + (4K_2^2 R^2 T^2 - K_2 \cdot RT b_0 + b_0^2) \frac{1}{V_m^2} + \dots . \end{aligned} \quad (1.133)$$

Отсюда следует, что

$$B(T) = b_0 - K_2 \cdot RT. \quad (1.134)$$

Методами статистической механики (см., например, [Хилл, 1960]) можно строго показать, что константа равновесия K_2 может быть представлена в виде суммы составляющих, соответствующих метастабильным и связанным димерам:

$$K_2 = K_m + K_b, \quad (1.135)$$

и что второй вириальный коэффициент уравнения (1.117) соответствует всем парным взаимодействиям молекул и, следовательно, по аналогии с общим числом парных состояний (1.116) может быть разбит на три части:

$$B(T) = B_f(T) + B_m(T) + B_b(T), \quad (1.136)$$

где B_f отвечает за столкновения свободных молекул, B_b учитывает наличие в равновесном состоянии газа связанных пар молекул (стабильных димеров), а B_m — метастабильных димеров.

Подставляя (1.135) в (1.134) и сравнивая полученное равенство с (1.136), получаем

$$B_b(T) = -K_b(T) \cdot RT, \quad B_m(T) = -K_m(T) \cdot RT, \quad B_f(T) = b_0. \quad (1.137)$$

Из выражения (1.134) следует, что суммарное количество димеров, образующихся в газе в результате столкновительного взаимодействия, можно оценить, зная величину исключенного объема и второго вириального коэффициента уравнения состояния.

Отметим, что при выводе выражения (1.129) считалось, что количество вещества в смеси мономеров и димеров $v = v_m + v_d = v_0 = 1$. Это справедливо только в том случае, когда количество образующихся димеров настолько мало, что изменением молярной массы (или общего числа частиц) исходного газа можно пренебречь.

Более детальное выражение, связывающее константу равновесия димеров с вторым вириальным коэффициентом, было выведено в работе [Leforestier, 2014], в которой в качестве параметра, характеризующего количество димеров, образующихся в результате реакции (1.118) в исходном газе мономеров, используется величина

$$\alpha = \frac{2v_d}{v_0}, \quad (1.138)$$

физический смысл которой следует из соотношения (1.124): α — это массовая доля димеров (или, что то же самое, относительная доля мономеров, связанных в димеры). Тогда

$$v_m = v_0(1 - \alpha), \quad v_d = v_0 \frac{\alpha}{2}, \quad v_m + v_d = v_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right). \quad (1.139)$$

Пользуясь выражениями (1.122), (1.123), (1.125) и (1.139), а также учитывая, что

$$p = p_m + p_d, \quad (1.140)$$

получаем, что

$$v_m + v_d = v_0 \left(1 - p K_2 \frac{(1 - \alpha)^2}{1 - \frac{\alpha}{2}}\right). \quad (1.141)$$

Вириальное уравнение состояния (1.117) для рассматриваемого газа можно записать в виде

$$pV = v \left[RT + B(T)p \right]. \quad (1.142)$$

Димеризация (слипание) молекул и их расталкивание, связанное с конечностью их объема, являются двумя механизмами, обеспечивающими неидеальные свойства газа. При условии, что димеров образуется мало, объемом, который они занимают в пространстве, можно пренебречь по сравнению с объемом, занимаемым мономерами. Тогда вириальное уравнение состояния слабодимеризующегося газа можно записать в виде

$$pV = (v_m + v_d)RT + b_m v_m p_m, \quad (1.143)$$

где b_m — второй вириальный коэффициент, отвечающий за неидеальность мономера при условии, что в нем нет димеров. Фактически это исключенный объем мономеров (ср. с (1.132)).

Подставляя (1.141) в (1.143) и учитывая, что

$$p_m v_m b_m = p v_0 b_m \frac{(1-\alpha)^2}{1 - \frac{\alpha}{2}}, \quad (1.144)$$

получим

$$pV = v_0 \left(RT + p(b_m - K_2 RT) \frac{(1-\alpha)^2}{1 - \frac{\alpha}{2}} \right). \quad (1.145)$$

Из сравнения (1.145) и (1.142) следует, что

$$B(T) = (b_m - K_2 RT) \frac{(1-\alpha)^2}{1 - \frac{\alpha}{2}}. \quad (1.146)$$

При $\alpha \rightarrow 0$ это выражение переходит в широко известное и часто используемое для оценок соотношение (1.132). Нужно отметить, что при выводе соотношения (1.146) также используется приближение $v = v_m + v_d \approx v_0$. Это не позволяет уверенно утверждать, что полученное соотношение является более точным, чем (1.132), требуется его дополнительная проверка.

Оценку общего количества димеров в водяном паре при заданных условиях (пренебрегая их разделением по связанным и метастабильным состояниям) можно сделать, выразив константу димеризации из (1.134)

$$K_2(T) = \frac{b_0 - B(T)}{RT} \quad (1.147)$$

и воспользовавшись известными данными о втором вириальном коэффициенте (приложение 1.4) и исключенным объеме (приложение 1.5).

Для расчетов удобно пользоваться аппроксимирующей функцией [Третьяков, 2011]:

$$K_2(T) = \exp \left(\frac{\sum_{i=0}^5 c_i T^i}{T} \right). \quad (1.148)$$

Численные коэффициенты¹ функции $c_0 = 2183,3$; $c_1 = -12,66$; $c_2 = 0,012122$; $c_3 = -1,69 \cdot 10^{-5}$; $c_4 = 1,0485 \cdot 10^{-8}$; $c_5 = -2,4717 \cdot 10^{-12}$ подобраны так, что ее значения соответствуют константе равновесия в единицах атмосфера в минус первой степени. Отклонение функции (1.148) от данных, получающихся из (1.147), 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. 1.23. Из нее следует, что, например, в обычных комнатных условиях при 21 °C и относительной влажности 50 %, когда парциальное давление паров воды составляет около 9 торр, парциальное давление димеров составляет около 5 мторр. Ниже (см. далее разд. 3.2.2) будет показано, что такое небольшое количество димеров, постоянно присутствующих в равновесном водяном паре при характерных для атмосферы температурах, является, тем не менее, достаточно большим, чтобы его вклад был заметен в экспериментально наблюдаемом поглощении излучения атмосферой.

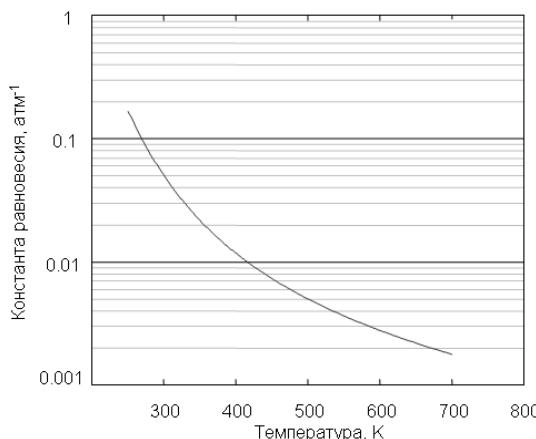


Рис. 1.23. Температурная зависимость константы димеризации водяного пара, найденная по термодинамическим данным о водяном паре с помощью выражения (1.147)

Использование выражения (1.146) для оценки константы равновесия требует выполнения нескольких последовательных итераций: сначала значение K_2 находится при $\alpha = 0$, затем выражение (1.146) решается относительно α , которое на следующей итерации подставляется в (1.146) для определения нового значения K_2 . Процедура повторяется до достижения стационарных значений. Полученные таким образом значения константы димеризации немного больше получаемых из (1.147). Отличие составляет около 17 % при 296 К и плавно меняется обратно пропорционально температуре.

¹ Значения коэффициентов соответствуют фиксированному значению $b_0 = 38,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ [Hirshfelder, 1942]. Учет температурной зависимости исключенного объема [Leforestier, 2014] практически не влияет на величину константы равновесия в диапазоне атмосферных температур — отличие не превышает 3 % .

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 (выражение (1.122)) и не зависят ни от газокинетических свойств, ни от парциальных давлений других газов в этой смеси. Для квазисвязанных димеров это постоянство обусловлено парной природой взаимодействия молекул, означающей, что в каждом соударении принимают участие только две молекулы. Для образования стабильного димера из квазисвязанного требуется, как минимум, еще одно соударение. Если концентрация рассматриваемых молекул в газе меньше, чем других, то второе столкновение, при котором квазисвязанный димер должен отдать избыток внутренней энергии, будет происходить, скорей всего, с молекулой другого типа. Это значит, что потенциал взаимодействия, а следовательно и обмен энергией, будет происходить не так, как в чистом газе. Тем не менее надо учитывать обратимость реакции (1.118). Тот же самый потенциал взаимодействия будет определять и столкновительное разрушение димеров молекулами такого типа.

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 (1.118). 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 тетramer, 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 (1.122) могут быть определены через парциальные давления мономера и кластера:

$$K_n^p = \frac{P_t}{P_m^n} = K_n, \quad (1.149)$$

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 1.4), 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 вириаль-

ных 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 °C и относительную влажность 100 %) второй член правой части уравнения (1.117) 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

Из предыдущего раздела следует, что для физически обоснованного моделирования спектра бимолекулярного поглощения необходимо тем или иным способом построить модель поглощения, соответствующую каждому из трех возможных парных состояний, а затем просуммировать результат с весом, соответствующим числу данных состояний. 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

$$\alpha_{bimolecular} = \sum_{all\ pairs} \sum_{i=1}^3 [C_i^{gas_1-gas_2}(v, T) \cdot p_1 p_2], \quad (1.150)$$

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 про-

порциональна 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 этих газов полос поглощения, располагающихся как раз там, где они были бы при наличии у этих молекул дипольных моментов. А наблюданную 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 усиленных коротким временем существования наведенного (столкновительно-индуцированного) дипольного момента (см., например, [Allin, 1967; Но, 1971; Vigasin, 1996]).

Пример расчета спектра 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 качестве иллюстрации на рис. 1.24 представлен результат этого расчета для поглощения излучения в чистом азоте при трех различных температурах. Расчеты неплохо согласуются с известными экспериментальными данными [Buontempo, 1975; Stone, 1984].

Отметим, что профиль поглощения хорошо соответствует форме огибающей спектра двухатомной молекулы. Диаграмма запрещенного при отсутствии столкновений резонансного вращательного спектра молекулы N_2 приведена на том же рисунке для сравнения (вертикальные линии, показанные в произвольном, но одинаковом на всех графиках масштабе по оси ординат). Для расчета диаграммы использовались соотношения (1.17), (1.21), (1.24), значения вращательных констант из [Reuter, 1986] и правило отбора $\Delta J = 2$, которое должно выполняться, когда дипольный момент неполярной молекулы индуцируется квадрупольным моментом партнера по соударению (см., например, [Harries, 1979]).

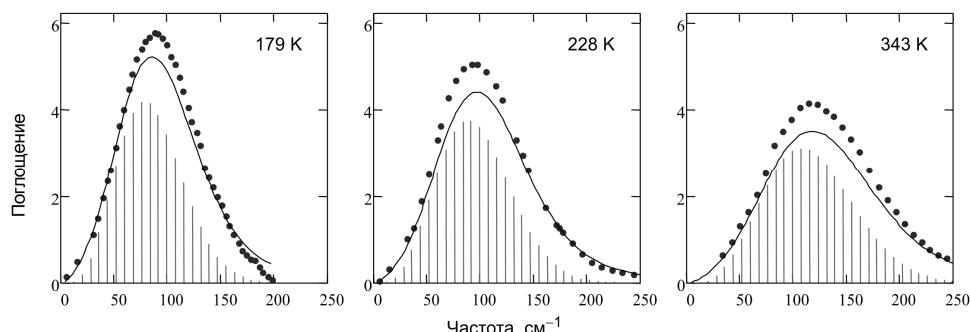


Рис. 1.24. Коэффициент столкновительно-индуцированного поглощения излучения азотом, нормированный на плотность (в единицах $10^{-6} \text{ см}^{-1}/\text{амага}^2$)¹ при различных температурах. Сплошная линия — расчет [Boissoles, 2003], точки — данные [Borysow, 1986]

¹Амага (Amagat) — внесистемная единица измерения плотности газа. 1 амага численно равна плотности газа при давлении 1 атм. и температуре 0 °C.

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 резонансных полос поглощения, совпадающая с формой полос, уширенных коротким временем существования дополнительного дипольного момента.

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 значительно меньше по величине, чем наблюдаемое континуальное поглощение.

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 при температуре несколько кельвинов.

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., которые иногда называют моногидратами азота, кислорода и других атмосферных молекул. 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, 2011] и в гелиевых нанокаплях [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 наблю-

дались в холодных молекулярных пучках [Dyke, 1974]. Оказалось, что димер имеет «открытую» структуру (рис. 1.25), в которой мономеры воды связаны между собой водородной связью так, что один из них является донором (дающим протон, правый на рис. 1.25), а второй — акцептором (принимающим протон, левый на рис. 1.25). Эталонными в настоящее время считаются параметры равновесной конфигурации димера, определенные с помощью высокоточных расчетов из первых принципов [Tschumper, 2002]. Молекула димера имеет плоскость симметрии, в которой находится донор и атом кислорода акцептора. В этой же плоскости находится ось симметрии акцептора. Положения мономеров относительно друг друга характеризует расстояние между атомами кислорода ($2,9089 \text{ \AA}$) и углы между осью симметрии мономера и осью, которая проходит через центры атомов кислорода (значения углов указаны на рисунке). Положения атомов в мономерах определяются углом между связями ($104,58^\circ$ в акцепторе и $104,45^\circ$ в доноре) и длинами O—H-связей, которые одинаковы у акцептора ($0,9597 \text{ \AA}$) и немного отличаются у донора ($0,9581 \text{ \AA}$ у связи «свободного» протона и $0,9653 \text{ \AA}$ у протона, образующего водородную связь). Для сравнения, наиболее точные на сегодня расчеты параметров равновесной конфигурации молекулы воды дают угол $104,50^\circ$ и длину связей $0,95785 \text{ \AA}$ [Csaszar, 2005].

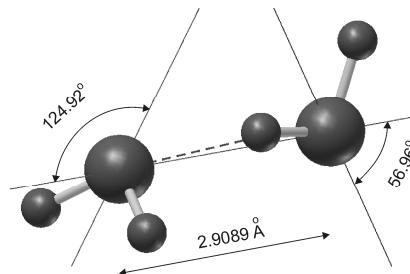


Рис. 1.25. Равновесная структура димера воды, установленная на основании расчетов из первых принципов [Tschumper, 2002]

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 ($160\text{--}170 \text{ cm}^{-1}$) 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 см^{-1} и $400—500 \text{ см}^{-1}$. 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 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. 1.26. Буквами A , B и E обозначен тип симметрии уровней (соответствующий симметрии волновых функций димера в данных состояниях) по принятой классификации [Fraser, 1991], а в скобках приведен статистический вес уровней, получающийся из-за наличия спина у атомов водорода. Справа показана приблизительная величина расщепления и сдвига уровней (в 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 в результате каждый колебательно-вращательный уровень с $|K| > 0$ оказывается расщепленным не на 6, а на 10 подуровней.

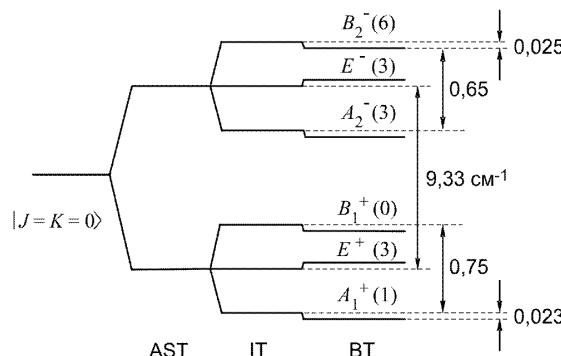
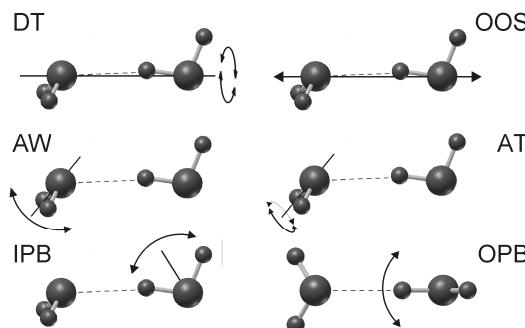


Рис. 1.26. Расщепление нижнего вращательного уровня димера $J = 0, K = 0$ (J и K — квантовые числа полного углового момента молекулы и его проекции на ось волчка) в результате туннельных движений, обозначенных AST (acceptor switch tunneling), IT (interchange tunneling) и BT (bifurcation tunneling)

Анализ возможных колебаний в димере воды был впервые проделан в работе [Reimer, 1984]. Всего имеется 12 нормальных колебательных мод (фундаментальных колебаний). Шесть из них соответствуют внутримолекулярным колебаниям О—Н—связей мономеров, в каждом из которых могут быть симметричные, асимметричные и изгибные колебания. Частоты этих мод близки к частотам мод мономера. Остальные шесть мод соответствуют низкочастотным межмолекулярным колебаниям мономеров в молекуле димера (рис. 1.27).

Расчетные и экспериментально измеренные частоты нормальных мод приведены в табл. 1.1. В скобках указаны относительные силы осцилляторов по расчетным данным [Kjaergaard, 2008]. Наиболее точные на сегодняшний день частоты низкочастотных фундаментальных межмолекулярных колебаний в димере можно найти в работе [Babin, 2013].

**Рис. 1.27.** Шесть нормальных колебательных межмолекулярных мод димера воды

[Reimer, 1984]. Условные обозначения мод:

DT (donor torsion) — скручивание донора;

OOS (O—O stretch) — растяжение O—O-связи;

AW (acceptor wag) — качание акцептора;

AT (acceptor torsion) — скручивание акцептора;

IPB (in plane band) — изгиб водородной связи в плоскости симметрии димера;

OPB (out of plane band) — изгиб водородной связи перпендикулярно плоскости симметрии

Таблица 1.1

Частоты (в см^{-1}) и относительные интенсивности
нормальных колебательных мод мономера и димера воды

Мономер H_2O		Димер (H_2O) ₂		
мода * эксперимент **	мода ***	расчет [Kjaergaard, 2008]	эксперимент	
v_1 3657.1 (0.4)	v_3 (v_1 , д)	3591 (28)	3601	[Buck, 2000]
	v_1 (v_3 , д)	3711 (12)	3735	[Buck, 2000]
	v_2 (v_1 , а)	3634 (0.9)	3660	[Buck, 2000]
	v_3 3755.9 (9)	3725 (11)	3745	[Huang, 1989]
	v_4 (v_2 , д)	1614 (7)	1616	[Bouteiller, 2004]
	v_2 1594.7 (13)	1603 (13)	1599	[Bouteiller, 2004]
	v_{10} (OPB)	495 (14)	523	[Bouteiller, 2004]
	v_6 (IPB)	304 (1.3)	311	[Bouteiller, 2004]
	v_7 (OOS)	144 (12)	143	[Keutsch, 2003-2]
	v_{11} (AT)	122 (21)	108	[Braly, 2000-2]
v_3 3755.9 (9)	v_8 (AW)	121 (31)	103	[Braly, 2000-2]
	v_{12} (DT)	85 (10)	88	[Braly, 2000-2]

*Примечания:** — обозначения нормальных мод мономера: v_1 — симметричное растяжение связей, v_3 — антисимметричное растяжение связей, v_2 — изгиб связей;

** — из базы данных HITRAN [Rothmann, 2013];

*** — обозначения нормальных мод димера и их описание (в скобках), указывающее соответствующие нормальные моды молекул акцептора (а) и донора (д) для внутримолекулярных колебаний. Условные обозначения межмолекулярных колебаний см. на рис. 1.27.

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 были измерены только в холодных неоновых и водородных матрицах, которые могут оказывать влияние на колебания димера, и, кроме того, идентификация этих мод не была поддержанна 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 (тепловая энергия $kT \sim 200 \text{ см}^{-1}$) 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 неизбежного столкновительного уширения приводит к тому, что резонансный спектр димера в пределах его колебательно-вращательных полос представляется непрерывным, равномерно размазанным по 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 своей структуре очень близок к сильно вытянутому симметричному волчку. Расчет энергетических уровней и спектра для такой молекулы в приближении жесткого волчка (см., например, [Townes, 1955]) не многим сложнее, чем для двухатомной (см. разд. 1.2.1). 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 и получения лишь его огибающей. 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 в настоящее время расчеты диаграммы спектра димера воды при типичных для земной атмосферы температурах, исходящие из пер-

вых принципов и опирающиеся на совокупные результаты предшествующих теоретических и экспериментальных исследований, представлены в работе [Scribano, 2007]. В этих расчетах тоже используется приближение вытянутого симметричного волчка, и они выполнены лишь для миллиметровой и субмиллиметровой областей частот, в которых влияние нежесткости димера на его спектр значительно меньше, чем в инфракрасном диапазоне. Тем не менее 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 [Кирнов, 2009], используем для оценки известный в спектроскопии факт, что величина параметра уширения примерно пропорциональна дипольному моменту партнеров по соударению. Например, самоуширение линий молекулы H_2O (дипольный момент в дебаях равен 1,87 Д) составляет около 20 МГц/торр [Rothmann, 2013], а линий молекулы метилцианида CH_3CN (дипольный момент 3,9 Д) — около 50 МГц/торр [Fabian, 1998]. Тогда для линий димера воды, дипольный момент которого согласно измерениям [Odutola, 1966] составляет около 2,6 Д, 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).

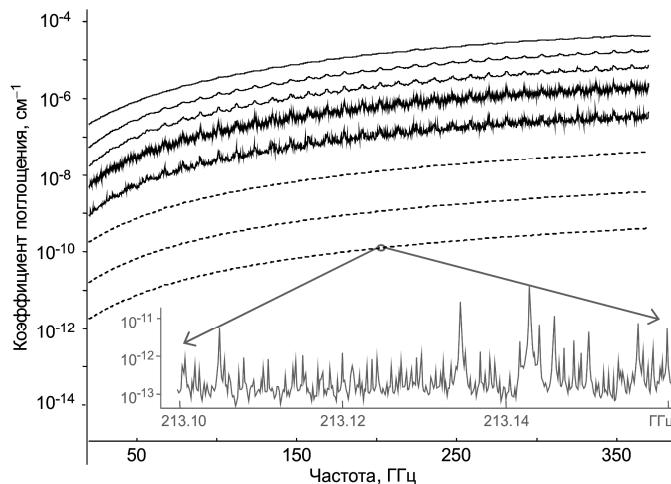


Рис. 1.28. Рассчитанный из первых принципов спектр димера воды в равновесном водяном паре при давлениях (снизу вверх) 0,1; 0,3; 1; 3; 7; 13; 21 торр и комнатной температуре. Для трех нижних спектров пунктиром показаны только их слгаженные огибающие. На вставке — 60-МГц фрагмент спектра при давлении 0,1 торр. Верхний спектр соответствует 80 торр и 350 К

Результаты расчетов спектра димера воды, выполненных с использованием этой оценки для миллиметрового диапазона длин волн, приведены на рис. 1.28. Они демонстрируют зависимость димерного поглощения от давления равновесного водяного пара, в котором наблюдается спектр. Ожидаемой является квадратичная

зависимость амплитуды спектра от давления, см. соотношение (1.122), определяющее количество димеров. Густой и очень нерегулярный спектр высокого разрешения димера (на вставке на рис. 1.28 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. Однако в промежуточной области давлений видно, что на фоне нерезонансной «подставки» в спектре димера наблюдается последовательность характерных равноотстоящих друг от друга пиков.

Анализ спектра, выполненный в работе [Кропов, 2009], показывает, что каждый пик этой серии образован большим числом сливающихся линий, соответствующих $J \rightarrow J + 1$ переходам между уровнями с симметрией E_1 (см. рис. 1.26) с различными значениями K во всевозможных колебательных состояниях димера. В работе [Fraser, 1989] показано, что частоты линий таких переходов образуют квазиэввидистантные последовательности, аналогичные спектрам полярных двухатомных молекул. Наибольшей интенсивностью обладают серии при $K = 0$ в основном колебательном состоянии, что соответствует вращению молекулы димера, как гантельки 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 вращательных пиков в спектре димера и их полному размыванию на частотах выше примерно 350 ГГц (рис. 1.29).

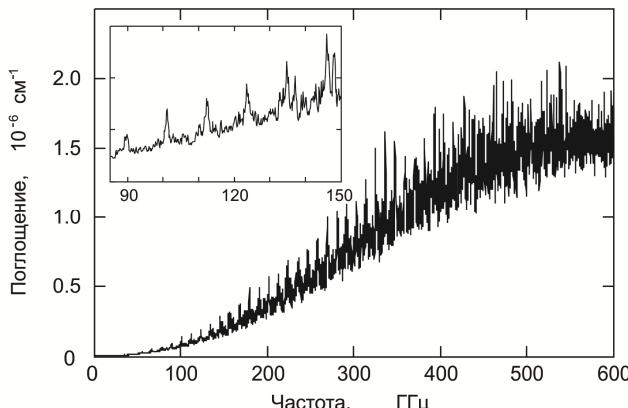


Рис. 1.29. Рассчитанный из первых принципов спектр димера воды в равновесном водяном паре при температуре 270 К и давлении 3 торр [Кропов, 2009]. На вставке — фрагмент этого же спектра в увеличенном масштабе

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 (1.109):

$$\alpha(v, T) = 7,27 \cdot 10^{-8} \left(\frac{300}{T} \right)^{10,67} v^2 p_{H_2O}^2, \quad (1.151)$$

которое дает значение коэффициента поглощения излучения димерами водяного пара (в дБ/км) в диапазоне температур 257—327 К, если давление водяного пара p_{H_2O} выражено в гектопаскалях, а частота v — в гигагерцах.

Более детальная модель спектра димера, учитывающая наличие в нем последовательности серии пиков, предложена в работе [Odintsova, 2014]. Она основана на том, что вращательные пики в спектре стабильного димера могут быть примерно 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:

$$\alpha(v, T, p) = \left[4,29 \cdot 10^{-11} v^2 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{-3,8} + \sum_J \frac{I_J \gamma_J}{(v - v_J)^2 + \gamma_J^2} \right] \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^{13,5} \left(\frac{p}{p_0} \right)^2, \quad (1.152)$$

где α — коэффициент поглощения, см⁻¹; v — частота, ГГц, p — давление водяного пара, торр; $T_0 = 296$ К; $p_0 = 13$ торр; J — номер пика, соответствующий вращательному квантовому числу перехода $J \rightarrow J + 1$,

$$\gamma_J = (0,108 \cdot J - 4,43 \cdot 10^{-5} \cdot J^3) + 0,03(p - 13), \quad (1.153)$$

— эффективная ширина пика, ГГц;

$$I_J = 6,3 \cdot 10^{-11} J^4 \exp(-0,0872 \cdot J), \quad (1.154)$$

— интенсивность пика, см⁻¹/ГГц;

$$v_J = 11,239 \cdot (J+1) + 8,68 \cdot 10^{-9} \cdot (J+1)^5, \quad (1.155)$$

— 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. 1.30).

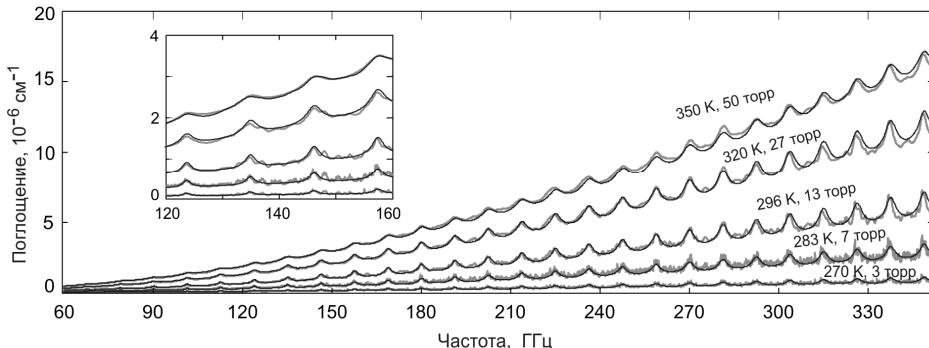


Рис. 1.30. Рассчитанные из первых принципов [Scribano, 2007] спектры димера воды при различных температурах и давлениях водяного пара (светлые ломаные линии) и результат их аппроксимации функцией (1.152) (темные гладкие тонкие линии). Вставка — те же спектры в увеличенном масштабе

Экспериментальные наблюдения спектра димера воды в теплом водяном паре (см. далее 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 атмосферном воздухе.

Гетеродимеры

Гетеродимеры воды с молекулами атмосферных газов исследованы к настоящему времени в значительно меньшей степени, чем димер воды (H_2O)₂. Анализ спектральных линий, зарегистрированных при температуре в несколько кельвинов в молекулярных пучках с помощью микроволновых спектрометров, позволил определить вращательные постоянные и равновесную структуру (рис. 1.31) 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., например, обзор [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 газов можно найти в работе [Kjaergaard, 2003].

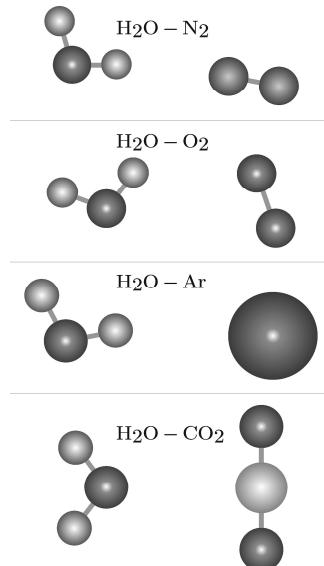


Рис. 1.31. Равновесная структура гетеродимеров воды с молекулами основных атмосферных газов по данным работы [Kjaergaard, 2003].
Во всех структурах все ядра находятся в плоскости рисунка

Получаемые таким образом параметры гетеродимеров в совокупности с известными данными о составе воздуха позволяют делать оценки распространенности комплексов в атмосфере (рис. 1.32) методами статистической термодинамики (см., например, [Vaida, 2000]).

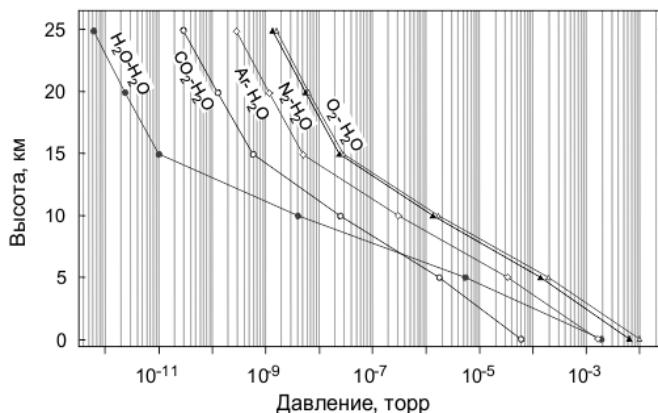


Рис. 1.32. Расчетные парциальные давления наиболее распространенных гетеродимеров в земной атмосфере на различных высотах [Kjaergaard, 2003]

Отметим, что ответ на вопрос, насколько правомерно применение статистической термодинамики в данном случае, является неочевидным. Дело в том, что 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 (CH_4), оксид азота (N_2O), угарный газ (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 (квазивязанными) 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 очень сильно зависит от того, как именно распределена его внутренняя энергия. Очевидно, что чем больше энергии в движении, тем меньше время жизни комплекса в таком состоянии. 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 слабовязанных, но стабильных димеров) нежесткости 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 О—Н-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] (см. разд. 1.3.3) 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 в таком состоянии взаимодействует с электромагнитной волной как два несвязанных мономера. Они могут практически свободно вращаться друг около друга. Очевидно, что средний дипольный момент такого димера пре-небрежимо мал, а его спектр весьма близок к суммарному спектру обоих мономе-

ров, 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 следовательно такой же спектр, но с дополнительными уширенными линиями [Vigasin, 1991]. Реальный спектр должен быть где-то между спектрами, получающимися из этих двух 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, инфракрасного излучения, будет всегда больше, чем с помощью микроволнового. Наблюдаемая разница будет увеличиваться с ростом температуры из-за уменьшения среднего времени жизни метастабильных димеров.

Глава 2

РЕЗОНАТОРНЫЙ СПЕКТРОМЕТР

2.1. Принцип действия

Поскольку спектр вещества является характеристикой того, как оно взаимодействует с зондирующими излучениями, все существующие спектрометры могут быть разделены по принципу действия на два больших класса. В первом спектр вещества регистрируется по изменению свойств излучения, а во втором — по изменению свойств вещества. Однако в резонаторном спектрометре регистрация спектра вещества осуществляется третьим способом, а именно, по изменению свойств измерительного элемента. Как колебания механического камертона, долго звучавшего 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. Поэтому такой метод измерения может быть назван *методом пробного резонанса*¹.

Наиболее интуитивно понятным определением добротности или качества резонансного элемента Q является безразмерная величина, соответствующая длительности его «звучания», или «вызывания», которая характеризуется постоянной времени резонатора τ , выраженной в числе периодов колебаний T . Наиболее широко применяемым определением добротности резонатора является отношение частоты резонанса f к его ширине Δf , измеряемой на половине его амплитуды:

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

Способ измерения добротности может быть разным. Можно определять любой связанный с добротностью параметр, например, декремент затухания или постоянную времени собственных колебаний [Meshkov, 2005], ширину резонансного отклика [Mingelgrin, 1972; Read, 1988; Liebe, 1992; Bauer, 1993; Tretyakov, 2009] или связанную с ней 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

¹ Стого говоря, регистрация резонансного отклика осуществляется по мощности излучения, прошедшего через резонатор. Величина этой мощности изменяется при заполнении резонатора поглощающим веществом. Поэтому резонаторные спектрометры могут быть условно отнесены к первому классу.

резонатора, одинакова. Поэтому выбор способа регистрации определяется в основном тем, насколько близко к предельной чувствительности можно приблизиться с помощью доступных для данного исследователя в данный момент времени компонент спектрометра. Ниже будут рассмотрены оба подхода. Несколько больше внимания уделено измерениям в частотной области как более традиционным в резонаторной спектроскопии.

Покажем, как добротность резонатора и характеризующие ее параметры отклика резонатора связаны с коэффициентом поглощения заполняющего его газа. Эта связь может быть легко получена, поскольку высокодобротный резонатор можно с достаточной степенью точности рассматривать как классический осциллятор с затуханием, возбуждаемый внешней гармонической силой¹. При этом для амплитуды колебаний поля A справедливо уравнение

$$\frac{d^2}{dt^2} A + 2\gamma \frac{d}{dt} A + \omega_0^2 A = \frac{F}{m} \cdot \cos(\omega t), \quad (2.2)$$

где t — текущее время; ω и ω_0 — круговые частоты, соответственно возбуждающего излучения и собственных колебаний поля в резонаторе; γ — коэффициент затухания; m — условная масса осциллятора, отражающая эффективность связи внешнего поля с резонатором; F — амплитуда внешнего воздействия.

Если после раскачки колебаний внешнее возбуждающее излучение выключается, то последующие колебания амплитуды поля будут экспоненциально затухать в соответствии с выражением

$$A = A_0 \exp(-\gamma t) \cdot \cos(\Omega t + \phi), \quad (2.3)$$

где $\Omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$.

Поскольку мощность осцилляций W пропорциональна квадрату амплитуды, то затухание мощности будет происходить вдвое быстрее:

$$W = W_0 \exp(-2\gamma t). \quad (2.4)$$

Время, за которое мощность излучения в резонаторе уменьшается в e раз, является постоянной времени резонатора:

$$\tau = 1/2\gamma, \quad (2.5)$$

а расстояние, которое за это время пройдет излучение, распространяющееся со скоростью c , будет его эффективной длиной:

$$L_{\text{эфф}} = c \cdot \tau. \quad (2.6)$$

Одной из важнейших характеристик резонатора являются относительные потери мощности излучения при одном полном проходе резонатора электромагнитной волной («однопроходные» потери). Они определяются как

$$P = \frac{1}{2} \frac{W_0 - W_1}{W_0}, \quad (2.7)$$

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

¹ Все аналитические выражения, относящиеся к этому случаю, могут быть найдены в любом учебнике по теории колебаний, например [Горелик, 1959].

же точку пространства в той же фазе поля. Коэффициент $1/2$ возникает для учета того, что излучение при таком обходе резонатора дважды проходит от зеркала до зеркала. Величину этой мощности можно найти из (2.4), используя то, что интервал времени, затраченный на обход, составляет $T_1 = 2L/c$, где L — расстояние между зеркалами или длина резонатора. В высокодобротных резонаторах уменьшение мощности излучения за один проход очень мало, т. е. $2\gamma T_1 \ll 1$. Поэтому, раскладывая выражение (2.4) в ряд и пренебрегая несущественными слагаемыми, получаем $W_1 = W_0(1 - 4\gamma L/c)$, что при подстановке в (2.7) дает связь потерь с коэффициентом затухания:

$$P = \frac{2\gamma L}{c}. \quad (2.8)$$

При наличии внешнего воздействия к затухающим колебаниям на собственной частоте резонатора добавляются вынужденные гармонические колебания на частоте возбуждающего излучения:

$$A = A_0 \exp(-\gamma t) \cdot \cos(\Omega t + \phi) + B \cdot \cos(\omega t + \varphi_1). \quad (2.9)$$

Амплитуда вынужденных колебаний составляет

$$B = \frac{F}{m\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\gamma\omega)^2}}. \quad (2.10)$$

Учитываем, что вблизи резонанса $\omega \approx \omega_0$ и, следовательно, $\omega^2 - \omega_0^2 \approx 2\omega_0(\omega - \omega_0)$.

Тогда для квадрата амплитуды, прямо пропорционального энергии возбуждающего излучения, поглощаемой резонатором в единицу времени, получаем

$$B^2 = \frac{F^2}{4m^2\omega_0^2} \cdot \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}. \quad (2.11)$$

Таким образом, если пошаговое сканирование частоты возбуждающего 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 γ . Отметим, что амплитуда отклика на частоте резонанса обратно пропорциональна квадрату коэффициента затухания γ^2 , а ширина резонанса пропорциональна лишь первой степени γ , т. е. амплитуда резонанса более чувствительна к изменению γ . Переходя от круговой частоты к линейной ($\omega = 2\pi f$) и учитывая, что для наблюдаемого в эксперименте резонанса полная ширина на половине амплитуды составляет $\Delta f = \gamma/\pi = (2\pi\tau)^{-1}$, из выражения (2.8) получаем связь однопроходных потерь резонатора с измеряемыми параметрами:

$$P = \frac{2\pi L f_0}{c Q} = \frac{2\pi L}{c} \Delta f = \frac{L}{c\tau}. \quad (2.12)$$

Интересно отметить связь потерь с эффективной длиной резонатора $L_{\text{эфф}}$. Однопроходные потери — это, фактически, часть энергии, теряемая излучением на пути L . Число таких частей, составляющих полную исходную энергию, равняется $1/P$.

Отсюда следует, что вся энергия потеряется при прохождении пути длиной $L \times (1/P)$. Именно такое выражение получится, если в выражение для эффективной длины резонатора (2.6) подставить (2.5) и (2.8):

$$L_{\text{эф}} = \frac{L}{P}. \quad (2.13)$$

Потери энергии излучения в резонаторе складываются из собственных потерь резонатора и потерь на поглощение излучения газом, заполняющим резонатор:

$$P = P_{\text{рез}} + P_{\text{газ}}. \quad (2.14)$$

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

$$P_{\text{рез}} = \frac{2\pi L f_0}{c Q_0} = \frac{2\pi L}{c} \Delta f_0 = \frac{L}{c \tau_0}. \quad (2.15)$$

Потери в газе или относительная мощность излучения, поглощаемая газом при одном проходе излучения через резонатор, находится из (2.7) с помощью закона Буггера — Ламберта (1.2):

$$P_{\text{газ}} = \frac{1}{2} (1 - e^{-2\alpha L}). \quad (2.16)$$

В условиях малой оптической толщины ($2\alpha L \ll 1$) выражение (2.16) 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 откаченного резонатора (отмечены нижним индексом 0) и заполненного исследуемым газом (отмечены нижним индексом 1) как

$$\alpha = \frac{2\pi f_0}{c} \left(\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right) = \frac{2\pi}{c} (\Delta f_1 - \Delta f_0) = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (2.17)$$

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.

Приближение малости потерь мощности излучения, сделанное при выводе соотношений (2.12) и (2.17), не является принципиальным. Строгая аналитическая связь коэффициента поглощения газа, например, с ширинами наблюдаемых откликов резонатора может быть при необходимости легко получена из выражения (2.14) при помощи (2.4), (2.7) и (2.16):

$$\alpha = -\frac{1}{2L} \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{4\pi L}{C} \Delta f_1 \right) - \exp \left(-\frac{4\pi L}{C} \Delta f_0 \right) \right]. \quad (2.18)$$

Длина резонатора, появляющаяся с небольшим весом в этом выражении, может быть очень точно определена по разности частот последовательных собственных мод (2.27) — (2.29).

Если измеряемой в эксперименте величиной является постоянная времени резонатора τ , то соответствующее выражение для коэффициента поглощения может быть легко получено из соотношений (2.16) или (2.18) и (2.5).

Для получения выражения, связывающего коэффициент поглощения газа с амплитудами (Am) резонансных откликов пустого и заполненного газом резонаторов, следует воспользоваться соотношением, вытекающим из (2.1) и (2.11):

$$\frac{Q_0}{Q_1} = \sqrt{\frac{Am_0}{Am_1}}. \quad (2.19)$$

Поскольку амплитуда отклика пропорциональна амплитуде возбуждающей силы, то ее измерение позволяет определить только относительное изменение добротности, и следовательно, для определения поглощения в газе необходима калибровка амплитуды. Это может быть сделано, например, при измерении добротности пустого резонатора (для чего потребуется измерение ширины резонансного отклика). С учетом этого выражение для коэффициента поглощения, аналогичное (2.17), имеет вид

$$\alpha = \frac{2\pi f_0}{cQ_0} \left(\sqrt{\frac{Am_0}{Am_1}} - 1 \right) = \frac{2\pi f_1}{cQ_1} \left(1 - \sqrt{\frac{Am_1}{Am_0}} \right). \quad (2.20)$$

Выражение в скобках — это не что иное, как характеристика относительного изменения амплитуды излучения, прошедшего через поглащающую среду, которое при условии малости коэффициента поглощения соответствует половине относительного изменения мощности излучения. Если сравнить выражение (2.20) с определением коэффициента поглощения (1.1) и пренебречь двойкой, то множитель перед скобками можно рассматривать как величину обратную некой длине пути этого излучения, составляющей $(cQ)/(2\pi f)$. В точности такое же выражение получится, если в выражение для эффективной длины резонатора (2.13) подставить (2.15) и учесть (2.1):

$$L_{\phi} = \frac{cQ}{2\pi f}. \quad (2.21)$$

С учетом этого выражение (2.20) преобразуется к виду

$$\alpha = \frac{1}{L_{\phi}} \left(1 - \sqrt{\frac{Am_1}{Am_0}} \right), \quad (2.22)$$

из чего явным образом следует, что чем выше добротность резонатора или чем больше линейно связанная с добротностью эффективная длина резонатора, тем меньший коэффициент поглощения может быть измерен с его помощью.

Таким образом, тут имеет место практически полная аналогия с прямыми измерениями малого поглощения на длинных трассах (измерения «на просвет» — см. далее разд. 3.1.2): чем больше длина трассы, тем больше оптическая толщина среды и тем меньшее поглощение можно зарегистрировать.

2.2. Основные элементы резонаторного спектрометра

2.2.1. Измерительный резонатор

В качестве чувствительных элементов резонаторных спектрометров в миллиметровом и субмиллиметровом 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. Наличие фокусирующего зеркала обеспечивает устойчивость колебаний поля в резонаторе.

Устойчивость резонатора

Устойчивость резонатора означает возможность существования в нем незатухающих колебаний поля при отсутствии собственных потерь. Условием устойчивости резонатора длиной L с двумя одинаковыми сферическими зеркалами радиусом кривизны R_0 является

$$0 < \left(1 - \frac{L}{R_0}\right)^2 < 1, \quad (2.23)$$

откуда следует, что резонатор с зеркалами любой заданной кривизны устойчив при любом расстоянии между ними в интервале от 0 до $2R_0$. Исключением является точка $L = R_0$, когда точки фокуса обоих зеркал совпадают и находятся точно посередине резонатора. Такой резонатор называется *конфокальным*. При этом малейшая ошибка в углах установки зеркал приведет к тому, что луч поля, заведенный в резонатор, будет постепенно смещаться по зеркалам, пока не уйдет за их пределы. Два пограничных случая соответствуют: а) резонатору с плоскими зеркалами ($R_0 = \infty$), который так же неустойчив из-за возможного «убегания» поля за край зеркала после серии отражений, и б) сферическому резонатору ($L = 2R_0$), означающему, что при заданной кривизне достигнут предельный диаметр зеркал $2R_0$, т. е. зеркала стали полусферами, и любое дальнейшее увеличение длины приведет к «выплескиванию» поля за края зеркал.

В параксиальном приближении (слаборасходящиеся лучи) и в условиях пренебрежимо малой дифракции на краях зеркал (это обеспечивается тем, что поперечные размеры зеркал делаются много больше соответствующих характерных размеров спадания поля) собственные моды резонаторов представляют собой обобщенные гауссовы пучки [Kogelnik, 1966; Yu, 1982]. *Основными модами* принято считать те решения, в которых зависимость интенсивности поля I от расстояния от оси резонатора r описывается функцией Гаусса:

$$\frac{I(r)}{I(0)} = \exp\left(-2 \frac{r^2}{D_b^2}\right), \quad (2.24)$$

где D_b — радиус гауссова пучка (размер « пятна» поля). Он определяется таким расстоянием от его оси, на котором амплитуда поля спадает в e раз. Для резонатора с двумя одинаковыми сферическими зеркалами размер пятна поля на зеркалах связан с параметрами резонатора следующим образом:

$$D_b = \sqrt{\frac{L\lambda}{\pi}} \sqrt{\frac{R_0^2}{L(2R_0 - L)}}, \quad (2.25)$$

где λ — длина волны излучения. Минимальный размер пятна (D_0) достигается в середине резонатора (место «перетяжки» пучка):

$$D_0 = \sqrt{\frac{L\lambda}{2\pi}} \sqrt{\frac{2R_0 - L}{L}}. \quad (2.26)$$

Такие основные моды обычно используются в резонаторных спектрометрах для измерений поглощения. Все остальные моды, которые в принципе могут возбуждаться в резонаторе, считаются мешающими, или паразитными. Поэтому в дальнейшем по умолчанию будут обсуждаться только такие основные TEM_{00} -моды.

Размер зеркал резонатора задает характерный поперечный размер газовой ячейки спектрометра. Следовательно, при заданной длине резонатора предпочтительно использовать зеркала с такой кривизной, которая обеспечивает минимальный размер пятна поля на зеркале. В соответствии с (2.25) это получается при $R_0 = L$, что соответствует случаю неустойчивого конфокального резонатора. Проблема устойчивости решается незначительным изменением длины. Резонатор становится устойчивым, например, при $R_0 = 0,8L$ или $R_0 = 1,2L$, а размер пятна поля на зеркале увеличивается по сравнению с минимальным всего на 1,6 %. При этом нужно учитывать, что чем ближе резонатор к конфокальному, тем ближе становятся частоты основных и паразитных мод, что может привести к искажению отклика резонатора (которое будет тем больше, чем ниже добротность) и, следовательно, к систематическим ошибкам при измерениях.

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:

$$L = \frac{\lambda}{2} q \rightarrow f_q = \frac{c}{2L} q. \quad (2.27)$$

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 в выражение (2.27) надо ввести поправку [Cullen, 1979], учитывающую увеличение длины резонатора за счет того, что в гауссовом пучке, особенно в области перетяжки, пространственный период стоячей волны немного больше, чем длина волны в свободном пространстве. Для резонатора с двумя одинаковыми зеркалами

$$f_q = \frac{c}{2L} \left(q + \frac{1}{\pi} \arccos \left(1 - \frac{L}{R_0} \right) \right). \quad (2.28)$$

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 дает на два порядка более высокую точность:

$$f_q = \frac{c}{2L} \left[q + \frac{1}{\pi} \arccos \left(1 - \frac{L}{R_0} \right) - \frac{\lambda}{4\pi^2 R_0} \right]. \quad (2.29)$$

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

В предыдущем разделе было показано, что для достижения максимальной чувствительности резонаторного спектрометра, и соответственно точности измерения коэффициента поглощения, требуется максимальная добротность резонатора. Из определения добротности (2.1) и соотношений (2.27) и (2.15) можно получить, что

$$Q = \frac{\pi \cdot q}{P_{\text{рез}}}. \quad (2.30)$$

Отсюда следует, что для достижения максимальной добротности необходимо по возможности увеличивать длину резонатора и минимизировать все его собственные потери.

Собственные потери складываются из:

- 1) потеря на отражение излучения от зеркал,
- 2) потеря излучения в элементах связи резонатора с возбуждающим излучением,
- 3) дифракционных потерь излучения:

$$P_{\text{рез}} = P_{\text{отраж}} + P_{\text{связь}} + P_{\text{диф}}. \quad (2.31)$$

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), т. е. проникновение электромагнитного поля в металл на некоторую глубину, называемую глубиной скин-слоя. Толщина скин-слоя для каждого металла является функцией частоты электромагнитного излучения и температуры металла. Для излучения дальнего инфракрасного диапазона длин волн, включая миллиметровый и субмиллиметровый 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 с достаточно хорошей точностью оценен по формуле, широко известной в классической электродинамике как формула Хагена-Рубенса (см. [Hagen, 1903] и, например, [Silveira, 2010]):

$$R = 1 - 2\sqrt{\frac{f}{\sigma}}, \quad (2.32)$$

где f — частота излучения, σ — удельная проводимость металла в единицах СГСЕ. Эмпирические значения удельной проводимости (или обратно пропорционального ей удельного сопротивления) и ее температурной зависимости для большинства металлов могут быть найдены в справочниках (см., например, [Григорьев, 1991], с. 438]). Следует помнить, что удельная проводимость или потери на отражение существенно зависят от технологии изготовления зеркала и совпадают с формулой (2.32) только для очень чистых металлов.

Потери на отражение связаны с коэффициентом отражения от поверхности R :

$$P_{\text{отраж}} = 1 - R. \quad (2.33)$$

Вопрос, из чего делать зеркала высокодобротного резонатора миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов, сводится, таким образом, к выбору металла, обладающего наиболее высокой проводимостью. Наилучшими по этому признаку являются (в порядке убывания) серебро, медь, золото, алюминий, бериллий. К сожалению, 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. Если по условиям эксперимента требуется, чтобы зеркала не меняли добротность, то для предотвращения окисления серебро сверху покрывается тонким (~ 10 нм) защитным слоем алюминия, который быстро окисляется, превращаясь в окись алюминия (Al_2O_3). Она является диэлектриком, не влияющим (при такой толщине) на коэффициент отражения, но надежно защищающим поверхность серебра от дальнейшего окисления [Паршин, 2009].

Качество поверхности зеркал влияет не только на добротность резонатора, но и на эффективность возбуждения его мод. Даже небольшие дефекты формы поверхности (отличие от плоскости или сферичности), а также ее шероховатости (царапины) приведут к частичному рассеиванию излучения, что способствует возбуждению паразитных мод. Наилучшие результаты получаются при оптически зеркальном качестве поверхности.

Потери на связь

Эти потери обусловлены выводом из резонатора части энергии колебаний поля через элемент связи. В некоторых случаях удобно использовать два элемента связи: один для возбуждения резонатора, а второй для регистрации отклика резонатора. Эти элементы могут быть одинаковыми или отличаться и по свойствам, и по принципу действия. В любом случае потери резонатора на связь являются суммой потерь на всех элементах 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 пластиинки или пленки.

Единственным преимуществом связи через отверстие (*дырочная связь*) является простота реализации. Структуры полей возбуждающего излучения и собственных основных мод резонатора оказываются при этом очень плохо согласованными. По-

этому эффективность возбуждения основных мод невысока. Большая часть мощности излучения, попадающая в резонатор, рассеивается в его объеме, поглощается стенками камеры и интерферирует с откликом резонатора. Кроме основных мод возбуждаются много паразитных. Более того, дырочная связь плохо согласуется с подводящими волноводами. Это приводит к возникновению стоячих волн в волноводном тракте и связанным с ними вариациям величины связи при изменении частоты излучения. Тем не менее дырочная связь использовалась в таких хорошо известных в мире резонаторных спектрометрах, как, например, в спектрометре одного из создателей модели распространения излучения в атмосфере MPM (Millimeter-wave Propagation Model) Гансом Либе (H. Liebe, Institute for Communication Sciences, USA) [Liebe, 1975, 1984] и в спектрометре университета г. Лилль (Lille, France) [Bauer, 1986], с помощью которого было получено большое количество данных об атмосферном континуальном поглощении, а также в спектрометрах, созданных в Кембридже (Cambridge, USA) [Valkenburg, 1966] и в университете г. Манчестер (Manchester, UK) [Rezgui, 1995].

Частично пропускающие плоские зеркала в принципе позволяют лучше согласовать поле в резонаторе с входными и выходными лучами. Такое зеркало обычно делается в виде плотной металлической сетки или решетки (см., например, [Braakman, 2011]). Возможен вариант, когда на диэлектрической пленке методом фотолитографии наносится толстая (до нескольких микрон) сеточная или решетчатая структура с соответствующим периодом. Если период структуры мал, то такая связь довольно широкополосна, однако отражательная способность такого зеркала слишком мала для высокодобротных систем. Нерешенной при этом остается проблема обратного отражения возбуждающего излучения от элемента связи, образующего стоячие волны в волноводном тракте спектрометра. В качестве примера применения такой связи можно привести резонаторный спектрометр, созданный в Лаборатории реактивного движения (Jet Propulsion Laboratory, USA) [Read, 1988]. Одно из зеркал резонатора сделано из никелевой сетки с шагом 27 мкм, имеющей прозрачность в оптическом диапазоне 72 %, а на частотах 120 и 60 ГГц соответственно 2 и 0,6 %. Высокая добротность резонатора (400000 на 120 ГГц и 120000 на 60 ГГц) при таких больших потерях достигается увеличением длины резонатора, которая в этом спектрометре составляла около 3 м.

Можно использовать тонкую (менее толщины скин-слоя) металлическую пленку, нанесенную на слой диэлектрика. Тонкие зеркала имеют значительные потери на прохождение [Каплан, 1964] и очень сложны в изготовлении. Сделать два таких идентичных друг другу зеркала, пользуясь современными технологиями, практически невозможно.

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. Наиболее простым для настроек и наиболее оптимальным для согласования является размещение пленки под углом 45° к оси резонатора [Schulten, 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.

Пленочная связь обладает рядом преимуществ: минимальное искажение структуры гауссова пучка резонатора, хорошее согласование резонатора с квазиоптическим трактом, возможность обеспечить требуемую величину связи выбором материала пленки и ее толщины и отсутствие обратного отражения возбуждающего излучения в волноводный тракт спектрометра. Пленочная связь используется, например, в широкодиапазонных резонаторных спектрометрах, созданных в ИПФ РАН, Нижний Новгород [Dryagin, 1992; Krupnov, 2000; Tretyakov, 2009], и в университете штата Огайо, США [Meshkov, 2005].

При использовании пленки в качестве элемента связи нужно учитывать, что коэффициент связи (относительная часть отраженной мощности) оказывается разным для разных поляризаций возбуждающего излучения. Более того, набег фазы колебаний поля при распространении излучения внутри пленки тоже оказывается разным. Это приводит к тому, что при изменении поляризации возбуждающего излучения несколько изменяются и частоты собственных мод и добротность резонатора. Для минимизации систематических ошибок, связанных с этим эффектом при использовании резонаторного спектрометра с пленочной связью для высокоточных измерений, необходимо следить при перестройке частоты за согласованностью и неизменностью не только размера и положения пятна, возбуждающего излучения на пленке связи, но и за поляризацией излучения.

Наиболее распространенными материалами, используемыми при производстве диэлектрических пленок для техники миллиметровых и субмиллиметровых волн, являются политетрафторэтилен (тефлон), полиэтилентерефталат (лавсан, полиэстер) и полииimid. Диэлектрические параметры тонких пленок существенно варьируются в зависимости от толщины. К сожалению, параметры пленок могут варьироваться от партии к партии и от производителя к производителю.

Наиболее неприятной особенностью некоторых диэлектрических пленок является зависимость их параметров от условий окружающей среды. Например, лавсан и полииimid являются гидрофильными, т. е. впитывающими воду материалами, что приводит к зависимости их диэлектрических свойств от влажности. В наименьшей степени такая зависимость свойственна 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 (см. далее разд. 3.2.1). Кроме того, 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.

Величина потерь на связь при использовании круглого отверстия в центре зеркала, радиус которого много меньше радиуса пучка ($r_0 \ll D$), находится из выражения (2.24) как

$$P_{\text{связь}}^{\text{дыр}} = 1 - \exp\left(-2 \frac{r_0^2}{D^2}\right) \approx 2 \left(\frac{r_0}{D}\right)^2. \quad (2.34)$$

Если используются частично пропускающие зеркала, то потери на связь являются коэффициентом пропускания.

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 (т. е. имеется только y -компоненты поляризации). Диэлектрическая пленка толщиной d расположена под углом θ к оси резонатора, оси x и y лежат в плоскости поверхности зеркала, а x_1 и y_1 — пленки (ось y_1 параллельна оси y), ось z_1 перпендикулярна плоскости пленки.

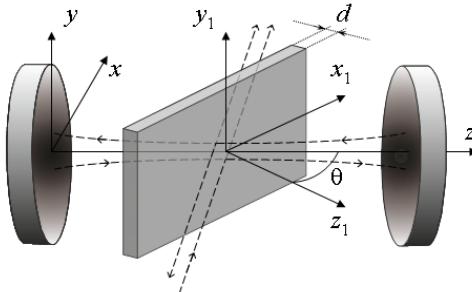


Рис. 2.1. Схема открытого резонатора Фабри-Перо с тонкой диэлектрической пленкой связи. Пунктиром условно показан ход лучей

Будем считать, что тензор диэлектрической проницаемости пленки связи является диагональным в системе координат $x_1y_1z_1$, а его компоненты равны ϵ_{xx} , ϵ_{yy} и ϵ_{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:

$$R_c = \left(\left| r_{\parallel} \right| \right)^2 = \left(\frac{R_{\parallel 12} + R_{\parallel 21} \exp(-2ikd\sqrt{\epsilon_{yy} - \sin^2 \theta})}{1 + R_{\parallel 12}R_{\parallel 21} \exp(-2ikd\sqrt{\epsilon_{yy} - \sin^2 \theta})} \right)^2, \quad (2.35)$$

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:

$$R_{\parallel 12} = -R_{\parallel 21} = \frac{\cos \theta - \sqrt{\epsilon_{yy} - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{\epsilon_{yy} - \sin^2 \theta}}. \quad (2.36)$$

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

Для ортогональной поляризации (в плоскости пленки имеется только x -компоненты) выражение коэффициента связи совпадает с (2.35) с точностью до замены ϵ_{yy} на ϵ_{xx} , а выражения для коэффициентов отражения на границах газ — диэлектрик R_{\perp} имеют вид

$$R_{\perp 12} = -R_{\perp 21} = \frac{\epsilon_{xx} \cos \theta - \sqrt{\epsilon_{xx} - \sin^2 \theta}}{\epsilon_{xx} \cos \theta + \sqrt{\epsilon_{xx} - \sin^2 \theta}}. \quad (2.37)$$

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 (2.24), от ограничивающего радиуса r_c до бесконечности, что приводит к выражению

$$P_{\text{диф}} = \exp\left(-\frac{2r_c^2}{\omega_g}\right), \quad \omega_g = \frac{\lambda r_m}{\pi} \sqrt{\frac{L}{2r_m - 1}}. \quad (2.38)$$

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° к оси резонатора.

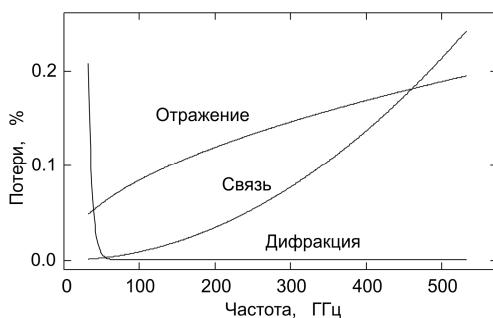


Рис. 2.2. Составляющие относительных потерь мощности излучения при одном проходе резонатора

Важным элементом резонатора, обеспечивающим высокую стабильность и точность измерений, является *каркас резонатора*. Именно от него зависит не только простота, удобство работы, надежность юстировки зеркал резонатора и элементов связи, но и то, насколько вариации температуры, внешние тряски и вибрации будут влиять на отклик резонатора.

Для минимизации влияния тряск и вибраций зеркала резонатора делаются неюстируемыми. В зависимости от того, требуется или нет для работы спектрометра изменять длину резонатора, зеркала либо оба жестко закрепляются на массивных

металлических пластинах-основаниях, либо одно из них устанавливается на элементе, обеспечивающем его плавное перемещение вдоль оси резонатора. Отсутствие юстировки накладывает жесткие требования на точность изготовления деталей механизма перемещения, пластин-оснований и самих зеркал, в том числе и на этапе их шлифовки и полировки. С максимально возможной точностью должны контролироваться и плоскопараллельность всех посадочных поверхностей деталей, и совпадение центров зеркал при совмещении оснований. Отметим, что применение сферических зеркал, сохраняющих устойчивость колебаний поля при небольших погрешностях юстировки, несколько облегчает задачу. Но максимальная эффективность возбуждения рабочих мод достигается только при идеальном совмещении осей зеркал. Минимальные проблемы с достижением плоскопараллельности и соосности зеркал и наилучшая температурная стабильность резонатора достигаются, если пластины-основания соединяются между собой при помощи нескольких стержней строго одинаковой длины с соблюдением строгой перпендикулярности плоскости торцов к осям [Schulten, 1965; Liebe, 1992; Tretyakov, 2009]. Для минимизации влияния температурных дрейфов стержни делают из инвара (сплав никеля с железом в отношении 36/74). В интервале температур от -100 до $+100$ °C он практически не меняет длину (коэффициент теплового расширения $1,2 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$). Направление температурного дрейфа зависит в том числе и от того, с какой стороны пластины-оснований крепятся зеркала. В зависимости от точки крепления относительные изменения размеров пластин и зеркал могут входить как сумма или как разность в расстояние между зеркалами резонатора, тем самым оказывая суммарное или разностное влияние. Это позволяет практически полностью компенсировать изменение длины резонатора в диапазоне рабочих температур спектрометра.

Если в спектрометре используется пленочная связь, то это требует разработки узла крепления пленки, что несколько усложняет конструкцию каркаса. Кроме возможности разборки и замены пленки, он должен обеспечить настройку угла связи и перпендикулярность оси вращения пленки к оси резонатора, а также быть устойчивым как к вибрациям, так и к вариациям температуры. Тут тоже требуется минимум настроек и максимально возможная точность изготовления деталей. Пленку зажимают между двумя плоскими рамками, натягивают до идеально ровной поверхности и крепят к каркасу. Удобным для настройки является крепление, когда ось вращения рамки проходит через ось резонатора. При этом поворот рамки с пленкой меняет только углы возбуждающего и выходного лучей, но не меняет положение пятна связи относительно каркаса 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, как будет показано ниже, может быть столь же коротким, как и при измерениях во временной области. Непрерывный источник более удобен в работе. Принципиальным преимуществом непрерывного источника является возможность использовать врем-

мя эксперимента с максимальной эффективностью и, следовательно, достигать предельных параметров спектрометра, определяемых лишь фундаментальными физическими принципами. 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. Форма отклика резонатора, наблюдаемая при сканировании частоты излучения (как делается, например, в резонаторных спектрометрах [Bauer, 1986; Read, 1988; Liebe, 1992; Alder, 1998; Tretyakov, 2009]), 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. Узкий спектр излучения принципиально важен и в спектрометрах, регистрирующих отклик резонатора во временной области (как, например, [Meshkov, 2005]), поскольку он связан с эффективностью возбуждения резонатора. 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, кристаллы, 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 миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов благодаря их уникальной возможности электронной перестройки частоты в пределах целой октавы [Кропнов, 2012]. Поэтому и сами ЛОВ, и система стабилизации частоты их излучения будут рассмотрены более подробно.

Лампы обратной волны

В мире известно всего два производителя ЛОВ, это фирма Томсон-ЦСФ (Thomson-CSF), Франция, и объединение «Исток» (г. Фрязино, Московская область). Серия фрязинских ЛОВ (рис. 2.3), разработанная в 50—60 годах прошлого века [Голант, 1965, 1969] (см. также [Гершензон, 1985, 1988]), обеспечивает перекрытие частотного диапазона примерно от 36 ГГц до более чем 1 ТГц при относительной электронной перестройке частоты каждой лампы 50—100 % (рис. 2.4).

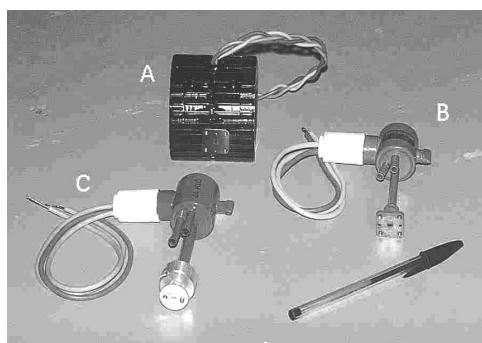


Рис. 2.3. Внешний вид фрязинских ЛОВ:
A — пакетированная (в комплекте с постоянным магнитом) лампа 3-мм диапазона,
B — лампа 1-мм диапазона, C — лампа 0,3-3-мм диапазона

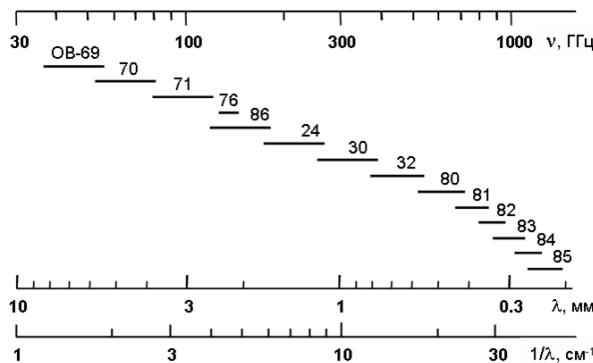


Рис. 2.4. Перекрытие диапазона миллиметровых и субмиллиметровых волн серией фрязинских ЛОВ

Генерация излучения в ЛОВ (рис. 2.5) происходит в результате длительного взаимодействия группирующегося в сгустки электронного пучка с электромагнитной волной. Фазовая скорость распространения волны замедляется периодической системой до скорости пролета электронов. Среди волн с всевозможными частотами, которые генерируются электронами, движущимися с переменными скоростями между штырями замедляющей системы (3-мерная периодическая структура), усиливаться будет только та, для которой фазовая скорость распространения равна скорости электронов, движение которых в постоянном периодическом поле приводит к их группировке в электронные сгустки (для усиления должно выполниться *условие синхронизма* волн с электронными сгустками). Скорость электронов определяется величиной ускоряющего электрического поля, которое задается напряжением, приложенным между катодом и анодом. Изменение ускоряющего напряжения приводит к изменению частоты генерируемого излучения. Крутизна перестройки (рис. 2.6) составляет в среднем 50—100 МГц/В, но из-за индивидуальных особенностей ЛОВ может изменяться в рабочем диапазоне частот в десятки раз. Более того, крутизна может значительно меняться на любой частоте, если часть излучения, отражаясь от элементов внешних устройств, снова попадет в ЛОВ.

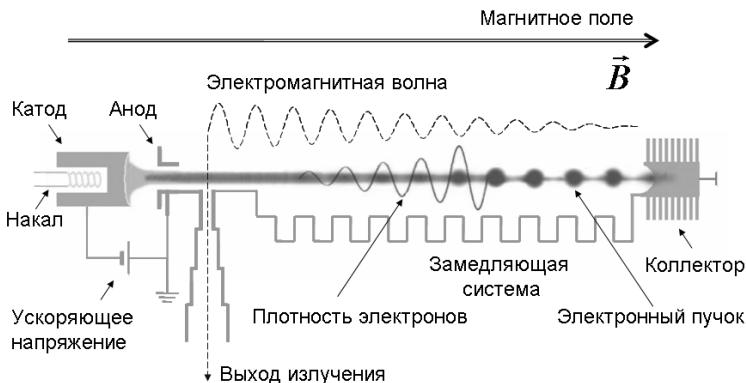


Рис. 2.5. Устройство ЛОВ

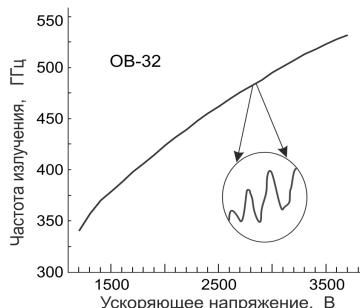


Рис. 2.6. Типовая вольт-частотная характеристика ЛОВ

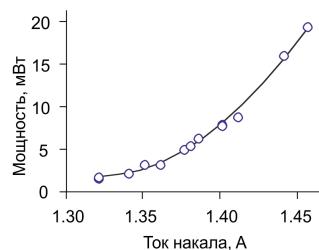


Рис. 2.7. Типовая зависимость мощности излучения ЛОВ субмиллиметрового диапазона от тока накала

Мощность генерируемого излучения принципиальным образом зависит от плотности тока электронного пучка: чем больше электронов, тем больше энергии они могут передать волне (рис. 2.7). Эффективность взаимодействия электронов с волной, также влияющая на полезную мощность, зависит от многих технологических (качество изготовления элементов, точность их взаимного расположения) и эксплуатационных (сила и однородность магнитного поля, фокусирующего электронный пучок, точность юстировки ЛОВ в магнитном поле) факторов. В оптимальных условиях средняя мощность ЛОВ составляет от десятков милливатт в низкочастотной части серии до единиц милливатт в высокочастотной части. Отдельные экземпляры способны генерировать несколько сотен милливатт. В пределах паспортного диапазона ЛОВ ее мощность может плавно отклоняться от средней на несколько децибел. Эти вариации являются незаметными на записях узких резонансных линий.

Для получения стабильной выходной мощности, обеспечивающей неискаженную запись формы линии, можно использовать стабилизатор накального напряжения, разогревающего катод ЛОВ — источник электронного пучка (электронная пушка). Еще более высокая стабильность мощности обеспечивается путем дополнительной термостабилизации корпуса ЛОВ.

Производители ЛОВ не разработали достаточно универсального источника питания, справедливо полагая, что требования к нему могут сильно отличаться в зависимости от конкретного применения ЛОВ. Особенности источника питания, обеспечивающего использование ЛОВ в интересах молекулярной газовой спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения, приведены в приложении 2.2.

Электронный пучок практически безынерционен, поэтому любая, даже самая небольшая и кратковременная нестабильность напряжения отражается на спектре излучения. Невозможность обеспечить достаточно высокую стабильность ускоряющего напряжения с помощью обычных радиотехнических средств, используемых при изготовлении источников питания, приводит к невозможности применения ЛОВ для высокоточных измерений без применения систем быстрого автоматического контроля и управления частотой генерируемого излучения. Наилучшие характеристики стабилизации и управления обеспечиваются применением систем фазовой автоподстройки частоты (ФАПЧ), рассмотрению которых посвящен следующий раздел.

Фазовая автоподстройка частоты

Как уже упоминалось, характеристики любого резонаторного спектрометра в значительной степени определяются качеством спектра излучения, используемого для возбуждения резонатора. 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. Принципы ее построения и особенности функционирования заслуживают детального рассмотрения.

ФАПЧ была предложена в 1932 году Генри де Бельсизом [Bellescize, 1932] в качестве метода приема слабых сигналов. В дальнейшем достоинства системы ФАПЧ были осознаны как первостепенные для стабилизации частоты генераторов по опорному сигналу принципиально *без частотной ошибки*.

ФАПЧ микроволновых генераторов по гармонике опорного стандарта частоты является практически единственным средством переноса стабильности стандартов частоты в любую точку диапазона, использующегося современными радиометодами, и лежит в основе высокоточных микроволновых синтезаторов частоты. Синтезаторы частоты ближе всего к идеальному для радиотехники источнику когерентного излучения, который должен быть перестраиваемым и иметь кварцевую стабильность. Это служит важной характеристикой освоенности частотного диапазона.

Системам ФАПЧ посвящены десятки, если не сотни, книг, в основном зарубежных (на русском языке см., например, [Шахгильдян, 1972]). Микроволновый диапазон начал осваиваться системами ФАПЧ в 1950-е годы в связи с расширением диапазона частот радиометров [Peter, 1955]. Первая в России ФАПЧ микроволнового генератора (клистрона 10-ГГц диапазона) по гармонике кварцевого генератора (с частотой ~75 МГц) была осуществлена И. Л. Берштейном с сотрудниками [Берштейн, 1958]. Эта система имела значительные преимущества по сравнению с предшествовавшей разработкой Питера и Стрендерберга [Peter, 1955], что в комбинации с рациональностью конструкции и методик настройки обеспечило ей массовое воспроизведение. Развитие этой системы можно проследить по работе [Кропнов, 2001].

Система ФАПЧ представляет собой автоматическую следящую систему, в которой фаза регулируемого сигнала постоянно электронным образом подстраивается под фазу высокостабильного гармонического *опорного сигнала*. Система подразумевает, что частота регулируемого сигнала может изменяться под действием *управляющего напряжения*. Сигналом, осуществляющим автоподстройку, является *напряжение биений* (колебаний на разностной частоте) между регулируемым и опорным сигналами. Если фазы, и следовательно частоты, обоих сигналов совпадают, сигнала биений нет, управляющее напряжение равно нулю. При любом малейшем отклонении частоты регулируемого сигнала от частоты опорного мгновенно возникает и начинает нарастать напряжение биений, прямо пропорциональное разности фаз регулируемого и опорного сигналов (скорость нарастания тем больше, чем больше начальное отклонение). Пока разность фаз сигналов не достигла $\pi/2$,

это просто нарастание постоянного напряжения. Знак этого напряжения, как и фаза сигнала биений, зависит от «направления» начального отклонения, т. е. от того, уменьшилась или увеличилась частота регулируемого сигнала по сравнению с опорной. Управляющее напряжение подается на генератор регулируемого сигнала. Если реакция генератора такова, что начальное отклонение частоты уменьшается, значит, автоподстройка работает. В противном случае имеет место «авторасстройка». Однако особенностью системы ФАПЧ является то, что система сама находит «рабочую точку». Авторасстройка продолжается только до тех пор, пока разность фаз регулируемого и опорного сигналов не достигнет $\pi/2$. После этого управляющее напряжение начинает уменьшаться, авторасстройка замедляется и, когда разность фаз достигает π , становится автоподстройкой (рис. 2.8).

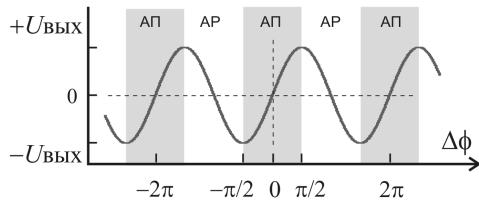


Рис. 2.8. Сигнал биений в зависимости от разности фаз между регулируемым и опорным сигналами. Выделены области автоподстройки (АП) и авторасстройки (AP)

Если реакция системы на отклонение частоты не достаточно быстрая и за время ее срабатывания разность фаз оказывается более $\pi/2$, то возникает авторасстройка, приводящая к автоколебаниям частоты управляемого генератора. Поскольку скорость реакции даже самых быстродействующих систем конечна, всегда найдутся помехи с такими характерными частотами, что реакция системы будет слишком медленной. Эта проблема решается с помощью частотно-зависимой «силы» реакции. Медленные отклонения компенсируются с большой силой, быстрые — с маленькой, очень быстрые система просто игнорирует. Это достигается тем, что частотная зависимость коэффициента усиления сигнала управления делается спадающей по определенному закону, а единичное усиление достигается как раз на таких частотах, для которых реакция системы запаздывает ровно на π . Требуемая зависимость формируется устройством, называемым пропорционально интегрирующим фильтром (ПИФ), которое позволяет при необходимости корректировать параметры управляющего сигнала.

Блок-схема простейшей системы ФАПЧ показана на рис. 2.9. Генератором сигнала биений в простейшем случае является нелинейный элемент (например, диод) на который одновременно подаются регулируемый и опорный сигналы. Из-за нелинейности в этом элементе возникнет ток с разностной частотой этих сигналов, который и является сигналом биений (см. далее разд. 2.2.4).



Рис. 2.9. Схема простейшей системы ФАПЧ

Свойственные ЛОВ высокая крутизна частотной характеристики и безынерционность электронной перестройки приводят к очень 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* (см. далее разд. 2.2.4). Для повышения отношения полезного сигнала к шуму 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 сверхмалошумящие 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 ($f_{\text{ПЧ}}$), на устройстве, называемом *фазовым детектором*. Фактически фазовый детектор вычитает $f_{\text{ПЧ}}$ из разностного сигнала ПЧ и образует сигнал биений между гармоникой опорного синтезатора и сигналом источника, который после усиления используется для автоматической коррекции частоты изучения источника.

В системах ФАПЧ источников излучения миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов в качестве генератора опорного сигнала обычно используют микроволновый синтезатор (2—20 ГГц). Такая схема управления частотой излучения (рис. 2.10) определяет следующее соотношение частот между излучением источника ($f_{\text{ист}}$) и двумя опорными сигналами — микроволнового синтезатора ($f_{\text{сint}}$) и опорным сигналом промежуточной частоты ($f_{\text{ПЧ}}$):

$$f_{\text{ист}} = n \cdot f_{\text{сint}} \pm f_{\text{ПЧ}}, \quad (2.39)$$

где n — целое число, соответствующее номеру гармоники синтезатора. Знак не является принципиальным для работы системы, но важен для точного значения частоты излучения. Плюс или минус выбирается по желанию оператора. В зависимости от этого частота излучения источника будет всегда ниже или выше частоты гармоники синтезатора. В обоих случаях сигнал биений имеет одну и ту же частоту. Отличие этих сигналов в том, что если частота источника начинает расти, то частота первого сигнала биений тоже растет, а второго уменьшается, и наоборот. Для работы выбирается один из этих двух сигналов биений. Он является рабочим

(иногда про него говорят: прямой сигнал или прямой канал). Второй сигнал при этом называют *зеркальным*.



Рис. 2.10. Схема системы ФАПЧ с супергетеродинным приемником

В некоторых случаях для стабилизации удобно использовать биения между гармониками частоты излучения источника и более высокими гармониками сигнала синтезатора, также возникающие в смесителе-умножителе. В этом случае соотношение (2.39) принимает вид

$$m \cdot f_{\text{ист}} = n \cdot f_{\text{синг}} \pm f_{\text{ПЧ}}, \quad (2.40)$$

где m — целое число, соответствующее номеру гармоники частоты излучения источника.

Спектральные характеристики

По принципу действия системы ФАПЧ все спектральные характеристики управляемого источника определяются соответствующими характеристиками опорных сигналов. Все медленные дрейфы и кратковременные отклонения частоты опорных сигналов будут навязаны системой ФАПЧ управляемому источнику. Поэтому при выборе источников опорного сигнала следует обращать внимание на их долговременную стабильность и спектральную чистоту. Большой вес имеют нестабильности основного опорного сигнала (в нашем случае это микроволновый синтезатор), поскольку его частота и соответственно все ее нестабильности умножаются на номер гармоники. Вклад самой системы ФАПЧ при условии оптимального режима работы очень мал.

Выход о том, насколько точно частота излучения стабилизируемого источника следует за частотой сигнала опорного синтезатора, можно сделать, например, по результатам измерения спектра сигнала ПЧ в режиме ФАПЧ. В правильно работающей системе эта ширина соответствует тем пульсациям, которые не могут быть отработаны системой ФАПЧ. Для высокогерентных быстро управляемых источников типа клистронов или ЛОВ она меньше самой минимальной полосы лучших, доступных в настоящее время коммерческих спектроанализаторов. В качестве примера можно привести исследование качества стабилизации частоты излучения ЛОВ, проведенное в работе [Lewen, 1998]. Оно показало, что ширина спектра ПЧ на уровне половинной мощности составляет 80 мГц при 30-минутном усреднении. Это означает, что среднеквадратичное отклонение частоты излучения ЛОВ от частоты гармоники синтезатора вдвое меньше, т. е. всего 40 мГц. Более заметен, хотя и ме-

нее существен вклад системы ФАПЧ на частотах, соответствующих границе полосы управления, где реакция системы запаздывает более чем на π , что приводит к небольшому характерному увеличению шума, которое легко наблюдается с помощью спектроанализатора. Картинка спектра (типичный пример показан на рис. 2.11) сильно зависит от разрешающей способности, полосы анализа, времени усреднения и других характеристик анализатора.

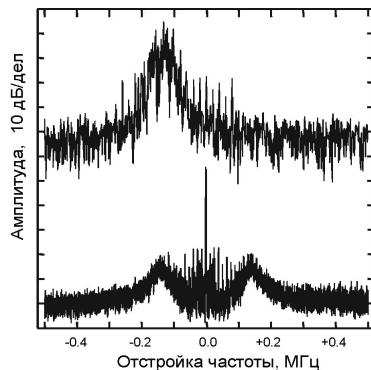


Рис. 2.11. Записи спектров нестабилизированного (верхняя) и стабилизированного системой ФАПЧ (нижняя) источников излучения

Количественно фазовый шум N сигнала на частоте F_S определяют по спектру сигнала (рис. 2.12) как отношение плотности мощности шумов P_N в одной боковой полосе на частоте отстройки F_{off} от частоты сигнала F_S в полосе шириной 1 Гц к мощности сигнала P_S , выраженное в децибелах:

$$N = 10 \cdot \log_{10} \frac{P_N}{P_S}. \quad (2.41)$$

Единицы измерения фазового шума — дБн/Гц (децибел от несущей на герц). При умножении частоты сигнала на n во столько же раз увеличивается и амплитуда его нестабильностей, а их мощность возрастает пропорционально квадрату амплитуды, т. е. в n^2 раз. Из этого рассуждения и определения (2.41) следует, что фазовые шумы умноженного сигнала возрастают на $20 \cdot \log(n)$. В качестве примера на рис. 2.13 показано, как растет фазовый шум опорного сигнала при умножении частоты и как он навязывается системой ФАПЧ полезному сигналу, когда он стабилизируется по гармонике опорного.

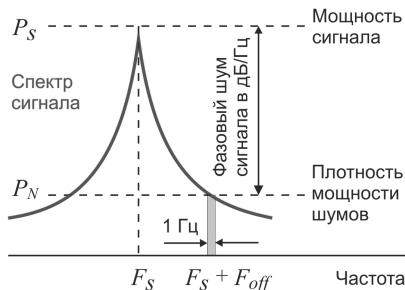


Рис. 2.12. Определение фазовых шумов по спектру сигнала

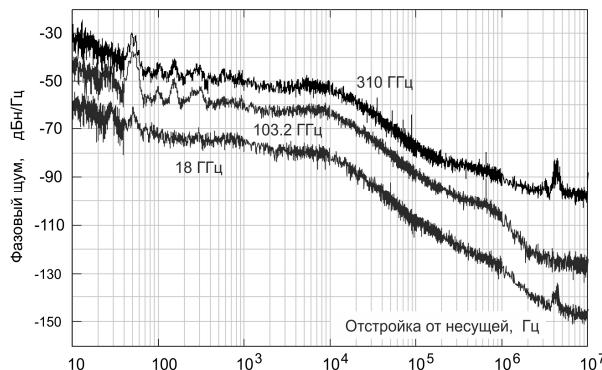


Рис. 2.13. Фазовые шумы в спектрах взаимных биений исследуемых сигналов и эталонного синтезатора (Wilttron 6769B), имеющего пренебрежимо низкий уровень фазовых шумов по сравнению с исследуемыми

На рисунке показаны исследуемые сигналы: опорного синтезатора (Agilent 8254A), работающего на частоте 18 ГГц; 3-я гармоника опорного синтезатора, работающего на частоте 34,4 ГГц, полученная пассивным умножением на нелинейном элементе (средняя запись); ЛОВ, работающая на частоте 310 ГГц, стабилизированная системой ФАПЧ по 9-й гармонике опорного синтезатора, работающего на частоте 34,4 ГГц. Вклад системы ФАПЧ проявляется на частотах выше 200 кГц как нарастающее отклонение верхней записи от средней.

Сканирование частоты

Частоту излучения источника, стабилизируемую системой ФАПЧ, можно изменять двумя способами, это следует из выражения (2.39). 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. Экспериментальные оценки показали, что 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 (наиболее мешающей является наводка с частотой сети 50 Гц и ее низкие гармоники).

Напомним, что в микроволновых синтезаторах принципиальным параметром является время синтеза частоты. Получая команду на изменение частоты, прибор начинает по встроенному алгоритму «собирать» (синтезировать) новую частоту

заново из имеющихся в нем 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. Кроме того, 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.

Сканирование без фазовых скачков

Итак, оказалось, что в рамках традиционных систем ФАПЧ решение задачи регистрации неискаженного отклика резонатора сильно затруднено из-за принципиальной медлительности традиционных синтезаторов частоты. 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. Так работают современные генераторы сигналов произвольной формы. Ограничения на размер ступенек 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. 2.14. Фаза генерируемого сигнала при этом сохраняется автоматически.

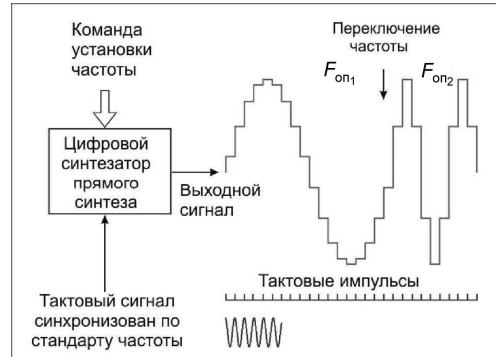


Рис. 2.14. Генерация гармонических сигналов синтезаторами прямого цифрового синтеза

Стабильность частот сигналов, генерируемых таким образом, соответствует стабильности тактовой частоты, использующейся процессором, которая при необходимости может быть синхронизирована с сигналом стандарта частоты и времени. Скорость переключения, а точнее длительность паузы при переходе от одной последовательности ступенек к другой соответствующей синусоиде с другим периодом, ограничивается лишь временем перезаписи информации в ячейки памяти ЦАП. Минимальный интервал времени между переключениями определяется тем, насколько быстро управляющий 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. Частотный диапазон современных СПЦС определяется быстродействием существующих ЦАП и составляет от десятков до сотен мегагерц. Это накладывает ограничение на ширину диапазона фазонепрерывного сканирования. 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

$$f_{\text{ист}} = n \cdot f_{\text{синт}} \pm k \cdot f_{\text{ПЧ}}, \quad (2.42)$$

где k — коэффициент деления. Чем он больше, тем шире диапазон сканирования частоты источника излучения при использовании того же самого СПЦС. Схема системы ФАПЧ, обеспечивающей такой режим сканирования, показана на рис. 2.15.



Рис. 2.15. Система ФАПЧ, обеспечивающая быстрое сканирование частоты регулируемого сигнала без фазовых скачков при переключениях в пределах полосы пропускания УПЧ

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.

Частотная манипуляция

Частотная манипуляция, или скачкообразное попеременное переключение излучения с одной частоты на другую, требуется, если регистрация отклика резонатора происходит во временной области. При этом одна из частот должна совпадать с частотой собственной моды резонатора, а другая должна находиться вне резонанса.

Под действием возбуждающего излучения происходит последовательная раскачка поля в резонаторе, а затем затухание свободных колебаний поля, которое и регистрируется приемной системой спектрометра. Все вышеперечисленные особенности работы системы ФАПЧ в этом режиме оказываются точно такими же, поскольку этот режим является лишь частным случаем пошагового сканирования: система делает всего один шаг по частоте.

2.2.3. Волноводный тракт

Волноводный тракт резонаторного спектрометра в значительной степени 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 измерительному резонатору для возбуждения в нем колебаний электромагнитного 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 минимально возможными искажениями.

Кроме того, в большинстве известных спектрометров, применявшимся для спектроскопии атмосферы, от волноводного тракта 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.

Следует учитывать, что в реальных условиях часть мощности возбуждающего излучения неконтролируемым образом просачивается через элементы тракта на детектор, минуя резонатор и интерферируя с полезным сигналом. Это вызывает искажения отклика резонатора, которые тем больше, чем больше просачивание.

При разработке волноводного тракта определяющим фактором является способ вывода энергии из источника излучения (волновод, антenna, луч). В большинстве источников миллиметрового и субмиллиметрового излучения это делается с помощью волноводов. Это удобно тем, что источник легко стыкуется с трактом, состоящим из набора стандартных элементов. Во французских ЛОВ, например, используются прямоугольные волноводные выходы стандартных российских сечений, применяющихся для расширенных волноводных диапазонов (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Диапазон частот, длины волн, сечение выходного волновода и примерное число мод, которые могут распространяться в волноводе, для части ламп серии французских ЛОВ

f , ГГц	λ , мм	$a \times b$, мм	n_m
36—55	8,3—5,5	2,6×5,2	1—2
52—79	5,8—3,8	1,8×3,6	1—2
78—119	3,8—2,5	1,2×2,4	1—2
118—178	2,5—1,69	0,8×1,6	1—2
177—263	1,7—1,14	1,2×2,4	6—14
256—375	1,17—0,8	1,2×2,4	14—28
370—535	0,8—0,56	1,2×2,4	27—55
526—714	0,57—0,4	1,8×3,6	125—231

Напомним, что излучение с диной волны λ 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 λ число мод, которые могут распространяться по волноводу, быстро растет. Для его оценки можно использовать приближенное соотношение $n_m \approx 2\pi(a \times b)/\lambda^2$.

Анализ табл. 2.1 показывает, что даже для ЛОВ миллиметрового 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 всех остальных, 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 паразитные отражения излучения от элементов тракта приводят к возбуждению множества других мод в сверхразмерном волноводе. 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 субмиллиметровый 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, пропускающие излучение в одну сторону и не пропускающие в другую. Кроме того, требование минимально возможных искажений означает, что волноводный тракт должен быть максимально коротким. При этом характерный частотный период стоячих волн в тракте, неизбежно возникающих из-за неконтролируемых паразитных переотражений излучения от его элементов, будет максимальным. Чем больше этот период, тем легче учесть или скомпенсировать влияние искажений принимаемого излучения.

Следует учесть, что любые точечно-контактные детекторы, использующиеся для приема миллиметрового и субмиллиметрового излучения, имеют достаточно близкую к квадратичной вольт-амперную характеристику (что обеспечивает линейную зависимость выходного сигнала от подаваемой на детектор мощности излучения) только при малых (менее 1 мВт) уровнях мощности. Это приводит к необходимости применения регулируемого аттенюатора мощности излучения в тракте.

Как уже отмечалось, конфигурация тракта непосредственно зависит от выбора типа связи с резонатором. Наиболее простое решение получается в случае дыроч-

ной 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 для возбуждения резонатора [Dryagin, 1992; Meshkov, 2005; Tretyakov, 2009]. Размер пятна поля резонатора на пленке связи определяет размер возбуждающего луча. Для наиболее 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 фактически является трансформатором основной волноводной моды в пучок, который отличается от идеального (для возбуждения резонатора) гауссова пучка кривизной фазового фронта. Радиус кривизны примерно равен длине рупора. Чем длиннее рупор, тем ближе пучок к гауссову и лучше согласование. Отметим, что увеличение длины рупора входит в противоречие с требованием максимально короткой общей длины тракта. Оптимальная длина находится в результате компромисса в зависимости от решаемой задачи.

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; Tretyakov, 2009]. При использовании пленочной связи это означает, что излучение из резонатора выходит одновременно в две стороны: навстречу возбуждающему лучу и в противоположном направлении. Возбуждающий и выходной лучи имеют не только совпадающие размеры, но и совпадающие оси. 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 (или четырехходового диплексера), как показано на рис. 2.16.

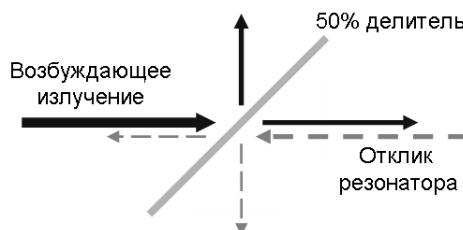


Рис. 2.16. Ход лучей в 50%-ном делителе

Делитель представляет собой полупрозрачную для излучения плоскую пластину (обычно используется слюда, толщина которой подбирается так, чтобы 50%-ное деление получалось в середине рабочего диапазона частот), размещенную под углом 45° к оси луча. Половина мощности возбуждающего луча при этом отбрасывается пластиной и направляется в поглощающую нагрузку (наилучший результат получается, если этот луч отправляется вспомогательным зеркалом в «бесконечность»). Одна половина выходного луча проходит в сторону источника излучения

и поглощается в вентиле, а вторая половина направляется в сторону детектора. Если детектор имеет входной волновод основного сечения, то для его применения необходимо использовать такой же рупор, как для возбуждающего излучения.

Смеситель-умножитель системы ФАПЧ формально является элементом, который может быть отнесен как к волноводному тракту спектрометра, так и к системе управления частотой излучения. Конструкции смесителей-умножителей и способы их подключения рассматриваются в следующем разделе.

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. Поэтому принцип действия, конструкция и особенности подключения смесителей-умножителей требуют отдельного рассмотрения.

Фактически смеситель является основным элементом *супергетеродинного приемника*, регистрирующего сигнал управляемого излучения. Исторически гетеродинные, а затем супергетеродинные приемники появились с развитием радиосвязи, как намного более чувствительная замена обычных детекторных радиоприемников.

В детекторном приемнике напряжение радиосигнала $V_c = A_c \cos(\omega_c t + \phi_1)$ прикладывается к нелинейному элементу. Благодаря квадратичности его характеристики ток, текущий через нелинейный элемент, пропорционален квадрату приложенного напряжения $I \sim (V_c)^2 \sim A_c^2$, т. е. полезный сигнал прямо пропорционален квадрату амплитуды радиосигнала.

Увеличение чувствительности при гетеродинировании происходит за счет мощности стабильного сигнала генератора (гетеродина), подключенного к приемнику радиосигнала. Напряжение сигнала гетеродина $V_r = A_r \cos(\omega_r t + \phi_2)$ складывается с напряжением радиосигнала. Ток, текущий через нелинейный элемент приемника $I \sim (V_r + V_c)^2$, будет иметь составляющую, прямо пропорциональную произведению напряжений радиосигнала и гетеродина $I \sim 2V_r V_c$. С помощью простейших тригонометрических соотношений можно показать, что эта составляющая содержит слагаемое с разностной частотой $I \sim A_r A_c \cos[(\omega_r - \omega_c)t + \phi]$. Эта составляющая тока и является результатом смешивания двух сигналов и представляет собой полезный сигнал такого приемника. Видно, что его чувствительность может быть увеличена путем увеличения амплитуды сигнала гетеродина. Если частота гетеродина в точности равна частоте несущего излучения радиосигнала, то такой приемник называется *гетеродинным*. Фаза сигнала гетеродина всегда может быть выбрана такой, что $\cos \phi = 1$ и следовательно, выигрыш полезного сигнала в гетеродинном приемнике по сравнению с детекторным составляет $A_c A_r / A_c^2 = A_r / A_c$. То есть выигрыш тем больше, чем больше амплитуда гетеродина по сравнению с амплитудой сигнала.

Если частота гетеродина несколько отличается от частоты несущего излучения, то сигнал с разностной частотой (сигнал на промежуточной частоте) может быть

дополнительно усилен с помощью малошумящих усилителей (УПЧ) и уже после этого продетектирован с помощью дополнительного нелинейного элемента для выделения полезного радиосигнала. Амплитуда полезного сигнала при этом прямо пропорциональна квадрату произведения амплитуд $I \sim (A_r A_c)^2$, а выигрыш полезного сигнала по сравнению с детекторным приемником $(A_r A_c)^2 / A_c^2 = A_r^2$ определяется мощностью гетеродина и не зависит от величины радиосигнала.

Таким образом, 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 нелинейном элементе, в котором происходит смешение сигналов. Чем сильнее характеристика элемента отличается от линейной, тем более эффективно образуются гармоники и больше их число. Смеситель при этом называют смесителем-умножителем, или гармоническим смесителем.

Сформулируем требования, которым должен удовлетворять смеситель-умножитель, специализированный для работы системы ФАПЧ источника излучения резонаторного спектрометра. Все они вытекают из требования непрерывной широкодиапазонной бесподстроечной работы.

1) Смеситель должен работать во всем диапазоне частот источника излучения, не требуя никаких механических подстроек. Например, при использовании в качестве источников излучения фрязинских ЛОВ это означает необходимость работы без подстроек в пределах каждого волноводного поддиапазона спектрометра (см. табл. 2.1).

2) Частота разностного сигнала (ПЧ) должна быть достаточно высокой для обеспечения необходимого быстродействия системы ФАПЧ. Предположим, что для устойчивой работы ФАПЧ необходимо иметь полосу управления 3 МГц. Чтобы в спектре излучения ЛОВ не присутствовала частота, на которой работает фазовый детектор, в системе делается фильтр высоких частот, который может обеспечить достаточное подавление, если рабочая частота фазового детектора будет в 10 или более раз выше граничной частоты полосы управления, т. е. более $3 \cdot 10 = 30$ МГц. Если в синхронизаторе для расширения диапазона сканирования частоты излучения в режиме ФАПЧ применяется цифровое деление частоты на k , то значение разностной частоты, генерируемой смесителем-умножителем, должно быть более $30k$.

3) При сканировании по диапазону частота гетеродина (опорного микроволнового синтезатора) изменяется в n раз медленнее частоты излучения (уравнение (2.39)). Тем не менее диапазон перестройки от наименьшей $f_{\text{синт}}^{\min}$ до наибольшей $f_{\text{синт}}^{\max}$ частоты синтезатора оказывается весьма значительным. Смеситель-умножитель должен обеспечить эффективную генерацию гармоники и смешение сигналов во всем диапазоне перестройки при выполнении условий «сшивания»: $(n+1) \cdot f_{\text{синт}}^{\min} \leq n \cdot f_{\text{синт}}^{\max}$.

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

Следует отметить, что смесители-умножители миллиметрового диапазона длин волн широко применяются для расширения диапазона микроволновых измерительных приборов, таких как радиометры, анализаторы спектра, счетчики частоты, измерители мощности и т. д. Для таких приборов к настоящему времени разработано и продается множество разнообразных смесителей-умножителей в стандартных волноводных поддиапазонах всего миллиметрового диапазона длин волн, удовлетворяющих вышеперечисленным условиям (см., например, соответствующую продукцию ведущих производителей: Quinstar, Millitech, Agilent, Vadiodes). Требование максимальной эффективности смесителя, работающего в составе таких приборов, приводит к условию, что все входное излучение, принимаемое смесителем, должно преобразовываться в электрический ток, текущий через его нелинейный элемент, и ничего не должно отражаться обратно. Поэтому элемент смесителя, выполняющий функцию приемной антенны, делают максимально согласованным с полем входного излучения, распространяющегося по волноводу, располагая его в области максимума электрического поля волны. В качестве «концентраторов» поля используют сужающийся волновод, волновод с гребнем или плавно сужающуюся микрополосковую линию, расположенную вдоль оси волновода перпендикулярно его широкой стенке. Не пренебрегают и элементом, отражающим обратно часть мощности, прошедшей за антенну, располагая его так, чтобы пучность образующейся стоячей волны оказалась в области антенны. 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, установленный на корпусе смесителя. Сигнал ПЧ обычно отделяется фильтром высоких частот, расположенным внутри смесителя, и выводится на отдельный коаксиальный 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 (и желательно меньшая часть) мощности излучения. Отсюда с неизбежностью вытекает использование направленного ответвителя как неотъемлемой части волноводного тракта спектрометра (рис. 2.17). Несмотря на то что стандартные направленные ответвители с различными коэффициентами деления мощности существуют для всех поддиапазонов миллиметрового диапазона, их применение влечет за собой дополнительное удлинение волноводного тракта, потери мощности излучения на дополнительных фланцевых соединениях и возникновение дополнительных амплитудно-частотных зависимостей излучения.

Идеальным для систем управления или мониторинга первичных источников излучения, к которым, в частности, относится и система управления частотой резонаторного спектрометра, является смеситель-умножитель, выполненный в виде короткой волноводной секции с минимальными потерями на прохождение излучения, присоединяемой непосредственно к выходному волноводу источника (см. рис. 2.17).

Такие «проходные» смесители тоже были разработаны [Tretyakov, 2007-1] (см. приложение 2.1), но до сих пор не получили широкого распространения.

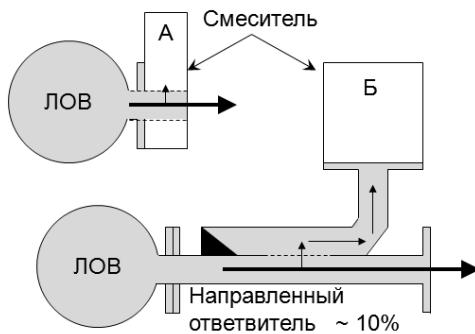


Рис. 2.17. Подключение проходного (А) и обычного (Б) смесителя к источнику излучения

Для излучения с частотой более 178 ГГц в принципе можно использовать коммерческие смесители-умножители на основных сечениях волноводов (Virginia Diodes Inc.). Однако конструкция стандартных широкодиапазонных смесителей миллиметрового диапазона длин 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, без искажения его хорошей модовой структуры.

При переходе в диапазон выше 370 ГГц такая схема перестает работать — в основном из-за недостаточной эффективности образования гармоник сигнала микроволнового синтезатора с большими номерами. Тем не менее до частот порядка 500 ГГц можно использовать стандартные смесители другого типа, широко использующиеся в микроволновых радиометрах миллиметрового диапазона (иногда называемые балансными смесителями). Такой смеситель является основным элементом супергетеродинного приемника излучения. Он имеет два (часто делающиеся идентичными для лучшего согласования) волноводных входа — один для сигнала гетеродина, а второй для принимаемого излучения. Частота принимаемого излучения соответствует тому же волноводному диапазону, что и частота гетеродина. Проволочная антенна (в других реализациях это может быть микрополосковая линия на диэлектрической пленке в комбинации с гребнем или плавным переходом на загруженный по короткой стенке волновод) устанавливается в центре волновода, проходящего сквозь смеситель, перпендикулярно его широкой стенке. Принимаемое излучение и излучение гетеродина подаются с двух сторон этого волновода на встречу друг другу. Для основной волноводной моды антенна оказывается в области максимума электрических полей, распространяющихся по волноводу. Антенна соединена с планарным диодом, второй вывод которого подключен к полосковой линии, передающей разностный сигнал, образующийся в диоде, на выходной коаксиальный разъем.

В качестве гетеродина для такого смесителя можно использовать, например, сигнал любого из серий синтезаторов диапазона от 35 до 178 ГГц, разработанных в приборостроительном институте «Кварц» (Нижний Новгород) на основе ЛОВ и системы ФАПЧ [Krupnov, 1994]. Хорошей альтернативой таким синтезаторам

в настоящее время являются умножители частоты. Развитие высокочастотной полупроводниковой электроники, подстегиваемое стремительным развитием радиосвязи, позволяет в настоящее время иметь практически любую мощность сигнала в частотном диапазоне до 26 ГГц. Это позволяет очень эффективно умножать частоту микроволновых синтезаторов этого диапазона и получать на выходе умножителя достаточную мощность для оптимальной работы смесителей в волноводных диапазонах миллиметровых волн вплоть до 110 ГГц (например, умножители частоты миллиметрового диапазона института «Кварц»). 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

Требования к этой системе и ее конкретная реализация практически не зависят от того, в какой области — во временной (постоянная времени резонатора) или в частотной (ширина или амплитуда резонансного отклика) — происходит регистрация отклика. Приведенное в настоящем разделе описание соответствует детектированию отклика в частотной области и может быть легко распространено на временную область.

Система обладает следующими функциями.

1) Неискаженное детектирование отклика резонатора при его возбуждении непрерывным когерентным излучением, сканируемым по частоте в окрестности одной из основных мод резонатора. Детектирование отклика резонатора должно производиться без подстроек во всем диапазоне рабочих частот источника возбуждающего излучения. Время сканирования, и следовательно время, за которое необходимо регистрировать резонансный отклик, имеет ограничения как сверху, так и снизу. С одной стороны, оно должно быть много меньше периода характерных механических и электрических помех, искажающих наблюдаемый отклик резонатора (см. разд. 2.2.2), — это время порядка миллисекунды. С другой стороны, 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. Наибольший интерес обычно представляет нахождение ширины резонанса, поскольку именно она определяет величину потерь мощности излучения, измеряемую спектрометром. Остальные параметры (центральная частота, амплитуда, отношение сигнала к шуму, параметры искажения формы) служат для контроля работоспособности системы и оценки погрешности измерений.

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 резонаторного спектрометра практически исключает использование высокочувствительных 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 цепей, использующие именно такой способ приема сигнала, уже давно доступны для части миллиметрового диапазона длин волн (например, Keysight Technologies Inc.) и разрабатываются для субмиллиметровой области. Такой анализатор успешно использовался, например, в резонаторном спектрометре Либе [Liebe, 1992] при исследовании поглощения в атмосферном кислороде в диапазоне частот 54—66 ГГц.

В первых четырех стандартных волноводных поддиапазонах миллиметрового диапазона от 36 до 178 ГГц (см. табл. 2.1) в качестве приемников излучения, прошедшего через резонатор, можно использовать коммерческие детекторы с точно-контактными или планарными диодами, сделанные на основном для каждого поддиапазона сечении волновода. Полоса пропускания (быстродействие) таких диодов может искусственно ограничиваться производителями для уменьшения уровня шумов. Полосы от 100 кГц до нескольких мегагерц вполне достаточно для неискаженной регистрации резонанса.

Для работы в более высокочастотных поддиапазонах можно использовать коммерческие (существенно более дорогие) детекторы (например, Virginia Diodes Inc.). Однако в поддиапазонах 178—370 ГГц, если источник излучения обеспечивает достаточно высокую мощность и его излучение имеет достаточно 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 по-прежнему согласованным с электрической составляющей излучения. Повышение мощности позволяет компенсировать уменьшение чувствительности детектора, связанное с тем, что размеры и расположение его элементов оптимизированы для более длинноволнового излучения. Самые диоды, использующиеся в детекторах, имеют довольно высокие (обычно более 1 ТГц) граничные частоты, а паразитные емкости их конструкций на частотах 178—370 ГГц еще не очень сильно влияют на чувствительность.

В поддиапазоне 350—500 ГГц мощность широкодиапазонных перестраиваемых источников излучения становится значительно меньше и даже в существующих ЛОВ составляет не более нескольких милливатт, хотя выходной волновод ЛОВ становится еще более сверхразмерным (см. табл. 2.1). Все вышеперечисленные проблемы, связанные с применением стандартного волноводного детектора длинноволнового поддиапазона, становятся только 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 на частотах выше 370 ГГц более удобно использовать охлаждаемый жидким гелием болометр. Болометры на основе германия (Ge) или кремния (Si) имеют более высокую чувствительность и широкодиапазонность (от 0,03 до 20 ТГц), но являются слишком медленными. Удовлетворительные характеристики и по быстродействию и по чувствительности и по широкодиапазонности имеют болометры на основе ан-

тимонида индия (InSb). Наилучшими представителями (в основном из-за проработанности конструкции криостата) в настоящее время являются болометры фирмы QMC Instruments. Их чувствительность составляет не менее 2000 В/Вт при эквивалентной мощности шумов (мощность излучения, равная мощности собственных шумов на входе системы) менее $1,2 \cdot 10^{-12}$ Вт·Гц $^{-1/2}$. Быстродействие (время установления стационарной амплитуды отклика при изменении мощности на входе системы) составляет около 1 мкс. Частотная характеристика InSb-болометров на горячих электронах с нерезонансной магнитной подстройкой позволяет без всяких подстроек принимать излучение в диапазоне 30—1500 ГГц (рис. 2.18).

Применение такого болометра в поддиапазоне 350—500 ГГц позволяет более чем на два порядка увеличить отношение сигнала к шуму на записи резонансного отклика по сравнению с тем, что получается при использовании точечно-контактных детекторов миллиметрового диапазона. Излучение заводится в болометр квазиоптическим образом через круглое окно диаметром несколько сантиметров, что позволяет простое согласование с выходным лучом резонатора, например с помощью слабофокусирующего зеркала.

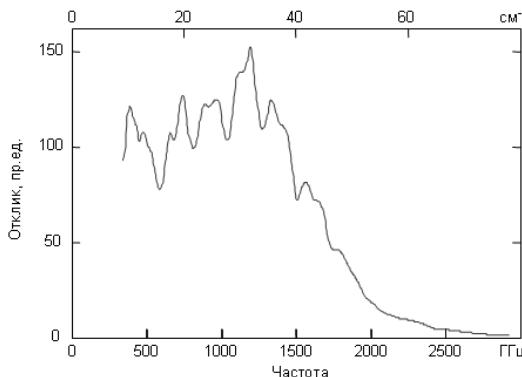


Рис. 2.18. Типичная частотная характеристика охлаждаемого жидким гелием InSb-болометра на горячих электронах с нерезонансной магнитной подстройкой фирмы QMC

Для высокоточных измерений необходимо, чтобы детектор неискажал отклик резонатора. Поэтому перед применением любого детектора надо выполнить тщательную калибровку линейности его характеристики по зависимости выходного сигнала от подаваемой мощности излучения.

Изготовление линейного видеоусилителя сигнала детектора, согласованного с ним по входу, а по выходу с АЦП, имеющего полосу пропускания, соответствующую полосе пропускания детектора, не представляет сложности.

Анализ формы сигнала отклика резонатора

Наиболее точным общепринятым способом анализа формы резонансного отклика является метод варьирования параметров (оптимизации или математической «подгонки») модельной функции к экспериментальным данным. В молекулярной газовой спектроскопии этот метод давно и широко используется для определения параметров наблюдаемых линий и благодаря схожести задачи может быть полностью использован для анализа резонансного отклика.

Опыт показывает, что для анализа формы резонансного сигнала и определения его параметров с наименьшими систематическими ошибками на записи сигнала

должно быть не менее нескольких десятков точек, ширина диапазона записи должна составлять около 10 ширин резонанса на уровне половины его амплитуды, а отношение сигнала к шуму должно быть не менее нескольких десятков.

Шумы оцифровки (неопределенность в одном последнем разряде) должны быть, как минимум, на порядок меньше амплитудных шумов сигнала. С учетом сказанного выше это означает, что для оцифровки сигнала отклика требуется АЦП, имеющий не менее 1000 градаций. Применение 12-разрядного АЦП (4096 градаций) является достаточным. Оцифровка сигнала должна производиться синхронно с пошаговым сканированием частоты излучения. Даже при сканировании частоты излучения без фазовых скачков для раскачки амплитуды колебаний поля в резонаторе до стационарного уровня нужно время порядка постоянной времени резонатора. Это требует соответствующей паузы перед началом оцифровки сигнала после каждого переключения частоты. Время считывания сигнала в современных АЦП очень мало. Если временная диаграмма эксперимента позволяет, то для уменьшения шумов можно сделать несколько последовательных отсчетов на каждом шаге по частоте и усреднить результат.

Для минимизации систематических ошибок при определении параметров отклика модельная функция должна точно соответствовать форме наблюдаемых сигналов. Следовательно, ее выбор зависит как от конкретной конфигурации спектрометра, включающей особенности и источника излучения и волноводного тракта, так и от режима работы спектрометра. В качестве примера, демонстрирующего, как строится модельная функция и что при этом надо учитывать, рассмотрим нижегородский резонаторный спектрометр [Tretyakov, 2009].

Как уже отмечалось (см. разд. 2.2.4), при небольшой мощности детектируемого излучения (~ 1 мВт) вольт-амперная характеристика всех полупроводниковых диодов близка к квадратичной. Напряжение, приложенное к диоду под действием поля, прямо пропорционально амплитуде излучения, а выходной сигнал, пропорциональный 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 высокодобротного резонатора при достаточно медленном (приложение 2.3) сканировании частоты соответствует функции Лоренца (2.11). Учтем, что мощность возбуждающего резонатор излучения зависит от частоты. Это свойственно и самому источнику излучения, но в большей степени возникает из-за паразитных отражений излучения в волноводном тракте спектрометра. Если сканирование частоты для записи резонансного отклика происходит в относительно узком частотном интервале (1—10 МГц), то зависимость мощности излучения от частоты может быть с достаточной степенью точности, как показала практика, аппроксимирована линейной функцией. Следовательно, в соответствии с (2.11) модельная функция отклика резонатора должна быть умножена на линейную функцию. Надо учесть и то, что в сигнале отклика резонатора, поступающего на АЦП, может присутствовать небольшая постоянная составляющая. Она может возникать как из-за несовершенства усилителей, так и из-за электрических и электромагнитных наводок. Поэтому модельную функцию отклика резонатора надо дополнить постоянным аддитивным членом. В результате получаем

$$M(f) = \frac{A_1 + A_2(f - f_0)}{(\Delta f/2)^2 + (f - f_0)^2} + A_3, \quad (2.43)$$

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

Если в спектрометре из-за недостаточно хорошо согласованного волноводного тракта на детектор попадает возбуждающее излучение, то к модельной функции еще 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 результата записи при каждом 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 [Кгропов, 2000], и результат ее обработки функцией (2.43) показан на рис. 2.19.

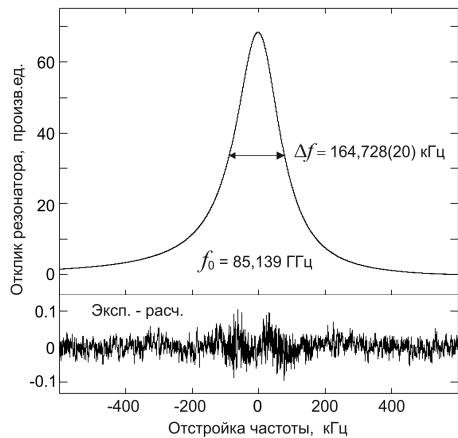


Рис. 2.19. Отклик резонатора, полученный в результате усреднения 500 записей по 512 точек в каждой, совмещенных по частоте, соответствующей максимуму кривой, (вверху) и остаток обработки формы усредненного отклика модельной функцией (2.43) (внизу)

Анализ рисунка позволяет сделать несколько выводов:

- 1) модельная функция хорошо соответствует экспериментальным данным;
- 2) отношение сигнала к шуму записи позволяет определить ширину резонанса со статистической погрешностью 20 Гц при ширине резонанса в 164,728 кГц;
- 3) в остатке обработки¹ видно симметричное увеличение величины шумов в области отстроек частоты, соответствующих обоим склонам резонансного отклика. Такой шум означает проявление фазовых шумов источника излучения (см. разд. 2.2.2) и говорит о том, что точность измерения ширины резонанса, и следова-

¹ Под остатком обработки, или остатком оптимизации, здесь и далее понимается разность между экспериментально полученными данными и теоретическими значениями, получающимися при расчете с помощью функции, оптимизированной к этим данным. Вместо «остаток» иногда используют термин «невязка».

тельно чувствительность спектрометра, может быть увеличена за счет улучшения качества спектра излучения (см. разд. 2.4.5).

Отметим, что проявление фазового шума, и в том числе любых других частотных (паразитная модуляция частоты излучения или возбуждение системы ФАПЧ) или амплитудных шумов (флуктуации или регулярные пульсации мощности излучения), можно увидеть непосредственно на экране осциллографа. Для этого надо наблюдать только за переменной составляющей сигнала отклика резонатора с детектора излучения в стационарном режиме при выключенном сканировании частоты излучения. В таком режиме на экране видна лишь шумовая дорожка. Если ширина дорожки по мере приближения частоты излучения к резонансу увеличивается и достигает максимума при точной настройке на резонанс, это означает наличие амплитудных шумов излучения, превышающих чувствительность детектора. Аналогично проявляются и амплитудные пульсации, связанные, например, с пульсациями мощности излучения [Parshin, 2013]. Если ширина дорожки по мере приближения к резонансу также растет, но достигает максимума не на резонансе, а при отстройке частоты вниз или вверх на величину порядка его полуширины (в этих местах склон резонанса имеет максимальную крутизну), это означает наличие фазовых шумов в излучении. Склон резонанса играет здесь роль частотного дискриминатора, преобразующего флуктуации фазы (частоты) в амплитуду сигнала.

Очевидно, что ширина резонанса, полученная методом усреднения многократных записей и методом усреднения ширин многократно записанных контуров, совпадет только в идеальных, полностью стационарных условиях, когда за время измерения не происходит систематических изменений ширины резонанса или его центральной частоты. Даже если сканирование частоты излучения 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, если направление сканирования частоты совпадает с направлением дрейфа частоты резонанса, или меньше, если эти направления противоположны. Отсюда вытекает необходимость последовательного 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 (по «пилообразному» закону) и сбор данных должны многократно повторяться с усреднением всех результатов измерения. При этом значения, очень сильно отличающиеся от среднего, возникающие в результате сильного искажения формы резонанса из-за случайных помех, следует отбрасывать.

На рис. 2.20 приведены результаты измерения ширины резонансного отклика нижегородского спектрометра при продолжительном «пилообразном» сканировании частоты возбуждающего излучения и последовательном усреднении результатов измерений в зависимости от числа усреднений. Результаты обработки сканов с ростом частоты и с уменьшением частоты показаны отдельно. Это позволяет увидеть проявления относительно 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 результатов прямых и обратных сканов показывает, что после примерно 350 усреднений результат перестает зависеть от направления дрейфа и лишь медленно меняется

в пределах 10 Гц, что говорит об отсутствии заметного систематического дрейфа длины резонатора в данном эксперименте.

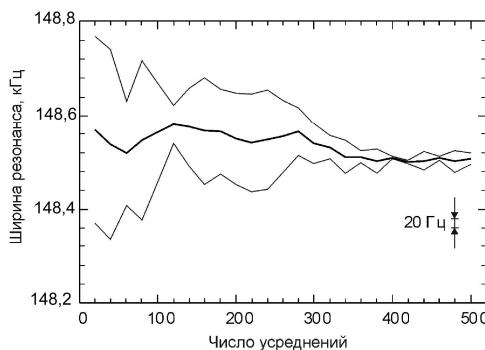


Рис. 2.20. Пример сходимости результатов измерений ширины резонанса, соответствующих сканированию с возрастанием (верхняя кривая) и с убыванием (нижняя кривая) частоты, при многочленном усреднении данных. Средняя линия — результат усреднения данных верхней и нижней кривых

2.3. Как регистрировать спектр газа

В предыдущих разделах этой главы рассказывалось, как измерить коэффициент поглощения газа, заполняющего резонатор, в точке по 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 — зависимость коэффициента поглощения от частоты, 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, в которых источником излучения служит синтезатор частоты. Величина шага по частоте в резонаторном спектрометре при таком измерении спектра соответствует разности частот последовательных мод (уравнения (2.27)–(2.29)) и составляет $c/2L$. Это означает, что, например, при использовании резонатора длиной 70 см величина шага частоты при записи спектра газа будет ~ 200 МГц. Учитывая, что при атмосферном давлении ширина линий атмосферных газов составляет около 3 ГГц, такой шаг по частоте обеспечивает достаточное число точек на записи профиля линии для надежного определения ее спектроскопических параметров. При необходимости записи спектра с меньшим шагом по частоте проще всего увеличить длину резонатора. Например, резонаторный спектрометр, собранный в университете штата Огайо (США), имеет длину 10 м [Meshkov, 2005], при этом межмодовое расстояние составляет ~ 3 МГц, но этот путь имеет естественные ограничения.

Более перспективным представляется контролируемое изменение длины резонатора. Высокоточная механика обеспечивает точность установки положения зеркала резонатора ~ 1 мкм при его перемещении в пределах 2 см. Изменение резонансной частоты 70-сантиметрового резонатора в 2-миллиметровом диапазоне длин волн при изменении его длины на 1 мкм составляет $\sim 0,2$ МГц. Поскольку коэффициенты уширения линий давлением для большинства атмосферных газов имеют порядок 10 МГц/торр, то достаточное число точек на записи профиля линии может быть получено при давлении исследуемой газовой смеси более 1 торр. Еще более высокую точность можно обеспечить, если к механической подаче добавить пере-

мещающее устройство на основе пьезокерамики, которое позволяет плавно электронным образом изменять размер в пределах ~ 10 мкм. Так сделано, например, в резонаторном спектрометре, созданном в манчестерском университете (University of Manchester, England) [Alder, 1998]. Такая комбинация позволяет автоматизировать процесс настройки резонатора на центр исследуемой линии при сканировании частоты излучения, что практически снимет ограничение на ширину исследуемой линии. Тем не менее сканирование частоты резонанса не имеет смысла, если ширина молекулярной линии сравнима или меньше ширины отклика резонатора. В этом случае если частоты резонанса и молекулярной линии совпадают, то линия поглощения наблюдается как провал на наблюдаемом отклике резонатора [Frenkel, 1966-1; Alder, 1998] и параметры ее контура могут быть исследованы традиционными для молекулярной спектроскопии методами. В качестве примера на рис. 2.21 показано, как выглядит на фоне отклика резонатора линия поглощения паров воды на частоте 183,31 ГГц при комнатной температуре и трех различных давлениях [Дрягин, 1970]. Ширина молекулярной линии при наименьшем давлении практически полностью определяется доплеровским уширением (см. разд. 1.2.2) и составляет около 270 кГц. Примерно столько же составляла и ширина резонансного отклика. Интересно отметить, что на центре линии наблюдается проявление нелинейного эффекта *просветления среды*, известного в спектроскопии как *провал Лэмба*, возникающий в результате выравнивания под действием излучения разности заселеностей уровней молекулярного перехода у тех молекул, движение которых перпендикулярно направлению распространения излучения.

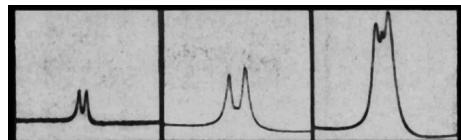


Рис. 2.21. Осциллограммы отклика резонатора, настроенного на частоту центра линии поглощения водяного пара 183,310 ГГц при комнатной температуре и трех различных давлениях (слева направо: 0,1; 0,01 и 0,001 торр) водяного пара, заполняющего резонатор [Дрягин, 1970]

Рассмотрим более подробно простейший случай, когда спектр регистрируется на частотах собственных мод резонатора с фиксированной длиной, поскольку преимущества резонаторных спектрометров перед спектрометрами других типов 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 (см. разд. 2.2.1). Преобразовывая выражения (2.14)–(2.16), получаем, что ширина отклика резонатора Δf , заполненного газом, связана с коэффициентом поглощения α и собственными потерями резонатора $P_{\text{рез}}$ следующим образом:

$$\alpha = \Delta f \frac{c}{2\pi} - \frac{P_{\text{рез}}}{L}. \quad (2.44)$$

Таким образом, процедура получения спектра сводится к последовательным измерениям ширин резонансов на частотах собственных мод и простейшим расчетам. Отношение сигнала к шуму на записи спектра исследуемого газа определяется

в этом случае не только статистической ошибкой измерения ширины резонанса, но и мелкомасштабной амплитудно-частотной зависимостью собственных потерь резонатора. Она связана с паразитными отражениями излучения в тракте, влияющими на собственные потери резонатора (см. разд. 2.2.3). Полностью устраниТЬ эти отражения невозможно, поэтому нерегулярная частотная зависимость потерь резонатора проявляется в спектре газа как дополнительный аппаратурный шум. Влияние паразитных отражений можно уменьшить, уменьшая (насколько позволяет чувствительность приемника отклика резонатора) величину связи, а также с помощью двух фарадеевских вентилей, один из которых помещается непосредственно перед входом детектора, а второй — после выходного фланца лампы (см. далее разд. 2.4.1, рис. 2.28).

Запись спектра может занимать довольно продолжительное время. Небольшие изменения термодинамических параметров исследуемого газа (температура, давление, влажность), 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 неким средним, постоянным в течение всего эксперимента условиям можно воспользоваться модельным расчетом поглощения. Атмосферное поглощение и его составляющие можно рассчитывать, например, с помощью широко используемой во всем мире моделью MPM [Liebe, 1989, 1992]. Возможные неточности используемой модели дают пренебрежимо малую погрешность пересчета.

Рисунок 2.22 демонстрирует пример записи спектра лабораторной атмосферы при комнатной температуре и атмосферном давлении в диапазоне 125—200 ГГц [Кропнов, 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. Аналогичный метод используется и для определения параметров отклика резонатора (разд. 2.2.4).

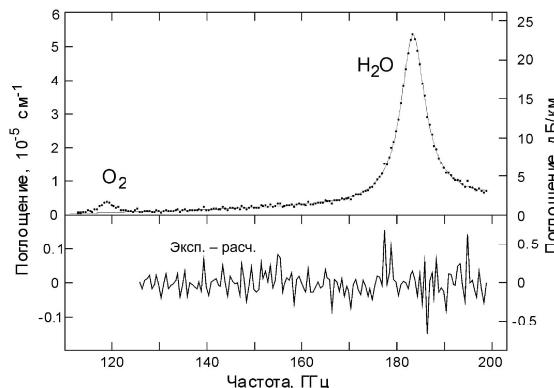


Рис. 2.22. Спектр поглощения атмосферы в диапазоне 125—200 ГГц, полученный с помощью резонатора Фабри-Перо методом вычитания расчетных собственных потерь резонатора (точки). Гладкая кривая соответствует оптимизированной к экспериментальным точкам модельной функции, являющейся суммой профиля Ван Флека — 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. Методика получения записи спектра исследуемого газа в этом случае прямо следует из уравнения (2.17). Сначала по ширинам резонансных откликов измеряют спектр собственных потерь резонатора (2.15), откаченного до глубокого вакуума или заполненного непоглощающим газом (например, аргоном). Этот спектр иногда еще называют *базовой линией* или аппаратной функцией спектрометра. После этого резонатор заполняют исследуемым газом и вновь определяют спектр потерь излучения в резонаторе (2.14). Разность этих двух спектров дает спектр потерь излучения в газе (2.16), который при условии малой оптической толщины линейно связан с коэффициентом поглощения газа.

Отметим, что собственные частоты резонатора при записи базовой линии немного изменяются за счет изменения скорости света в среде. Как правило, этим изменением можно пренебречь (поскольку для показателя преломления n большинства газов выполняется условие $n - 1 \ll 1$). Более того, изменение может быть сведено к нулю выбором соответствующего давления непоглощающего газа в процессе записи базовой линии.

В качестве иллюстрации этого метода на рис. 2.23 показан пример получения спектра лабораторного воздуха при атмосферном давлении в диапазоне частот 110—200 ГГц [Tretyakov, 2003]. На обеих записях в верхней части рис. 2.23 видна характерная нерегулярная амплитудно-частотная зависимость спектра собственных потерь излучения в резонаторе, связанная с паразитными отражениями излучения в тракте. Если конфигурация резонатора и всего квазиоптического тракта в процессе записи аппаратной функции и спектра поглощения исследуемого газа не изменялись (что обычно обеспечивается термостабилизацией), то и паразитные отражения практически не изменяются. Их наличие не влияет на конечный спектр (нижняя часть рис. 2.23), поскольку они вычитаются вместе с аппаратной функцией.

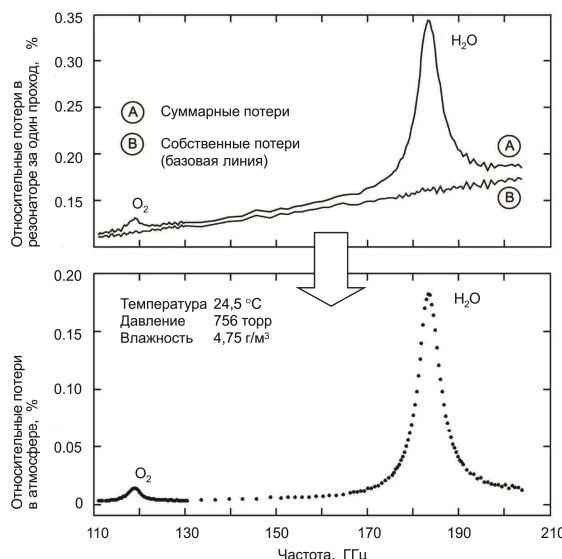


Рис. 2.23. Иллюстрация принципа измерения спектра поглощения газов с помощью резонаторного спектрометра

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 (наиболее ярким примером является молекула воды), они осаждаются на элементах связи и зеркалах (поверхностная адсорбция), что приводит к изменению их свойств и, следовательно, аппаратной функции. В качестве иллюстрации на рис. 2.24 приведены результаты измерений [Tretyakov, 2009] зависимости дополнительных собственных потерь резонатора, возникающих при заполнении его влажным газом, от влажности при нескольких температурах. Сравнение рис. 2.24 с рис. 2.2, где приведен результат расчета составляющих собственных потерь очень близкого по параметрам резонатора, показывает, что эффект, возникающий из-за адсорбции воды, может быть весьма значительным.

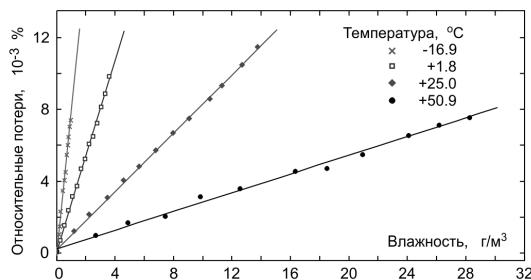


Рис. 2.24. Дополнительные собственные потери, возникающие в резонаторе Фабри-Перо при заполнении его влажным газом путем адсорбции влаги

Для решения этой проблемы можно использовать применяемый в радиолокации метод измерения поглощения, основанный на изменении длины трассы поглощения (метод вариации оптической толщины). Потери излучения на проход пустого резонатора определяются только свойствами его основных элементов (см. разд. 2.2.1) и не зависят от длины резонатора. В свою очередь, потери на поглощение в газе, заполняющем резонатор, непосредственно связаны с оптической толщиной, т. е. с длиной резонатора.

Покажем, как это позволяет определить коэффициент поглощения газа в случае малой оптической толщины, когда все выражения становятся наиболее наглядными. Для этого преобразуем выражение (2.44) в

$$\Delta f = \frac{c}{2\pi} \left(\frac{P_{\text{рез}}}{L} + \alpha \right). \quad (2.45)$$

Это показывает, что при известной длине резонатора собственные потери и коэффициент поглощения можно рассматривать как два независимых параметра. Значения этих параметров однозначно находятся двумя способами: 1) ширина резонанса измеряется при двух значениях длины L_1 и L_2 , что позволяет найти α и $P_{\text{рез}}$ из решения системы двух уравнений (2.45); 2) ширина резонанса рассматривается как функция длины. Значения функции измеряются в некотором диапазоне значений аргумента, что позволяет найти α и $P_{\text{рез}}$ методом математической подгонки как значения варьируемых параметров, обеспечивающих наилучшее совпадение модельной функции (2.45) с измеренными значениями. Первый способ выглядит проще и является более предпочтительным для практических применений, поскольку, как будет показано ниже, его можно реализовать без механических перестроек положения зеркала резонатора, что упрощает конструкцию спектрометра и значительно

сокращает время измерений. Второй способ обеспечивает более контролируемое проведение измерений, что обеспечивает его преимущество при исследовании возможностей такого метода. В качестве примера его применения на рис. 2.25 показаны результаты измерения ширины отклика резонатора, заполненного лабораторным воздухом при атмосферном давлении и комнатной температуре, в зависимости от его длины на одной и той же фиксированной частоте возбуждающего излучения [Кипров, 2000]. Длина резонатора на рисунке указана в единицах числа полуволн излучения, укладывающихся между зеркалами. Одно из зеркал резонатора последовательно перемещалось строго вдоль его оси от одного резонанса до другого. Значение коэффициента поглощения, определенное из этого эксперимента, составило $9,904(53) \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ (0,430(3) дБ/км), что хорошо совпадает с величиной 0,443 дБ/км, рассчитанной для экспериментальных условий по программе MPM [Liebe, 1989].

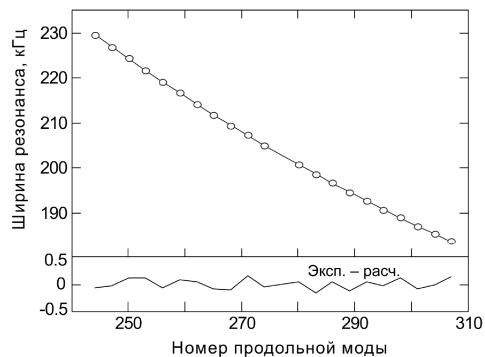


Рис. 2.25. Измеренная зависимость ширины резонанса от числа полуволн излучения q , укладывающихся между зеркалами резонатора на фиксированной частоте 140,286 ГГц (кружки) и результат оптимизации функции (2.45) к экспериментальным точкам (линия). Остаток оптимизации показан в нижней части

Следует учитывать, что перемещение зеркала вдоль оси резонатора не изменяет его собственные потери только в первом приближении. Изменение длины приведет к изменению размера пятна поля на зеркалах и элементах связи резонатора, что изменит дифракционные потери. Однако эти изменения являются регулярными и могут быть рассчитаны с достаточной точностью (см. разд. 2.2.1). Конфигурация резонатора всегда может быть сделана такой, чтобы влияние этих изменений было меньше статистической погрешности измерения ширины резонанса.

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. 2.26). 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. При необходимости согласования модуля с волноводным трактом на входе модуля ставится линза, корректирующая расходимость возбуждающего луча и обеспечивающая одинаковые условия связи с обоими резонаторами. Измерения делаются на частотах собственных мод короткого резонатора, которые совпадают с частотами соответствующих мод длинного. Параметры резонансов каждого из резонаторов измеряются последовательно, для чего один из резонаторов заглушается (в резонатор вводится поглотитель) электронно-механическим переключателем (см. рис. 2.26).

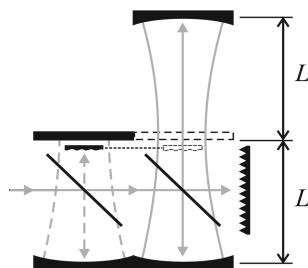


Рис. 2.26. Модуль спаренных резонаторов. Показано направление распространения гауссовых пучков и распределение электрического поля стоячей волны. Положение переключателя резонаторов соответствует случаю, когда заблокирован короткий резонатор, а длинный открыт

В предположении, что адсорбция молекул исследуемого газа одинаковыми элементами обоих резонаторов происходит одинаково, дополнительные собственные потери $P_{\text{адс}}$, вызванные этой адсорбцией, тоже должны быть одинаковы в обоих резонаторах. Тогда, пользуясь выражениями (2.12), (2.14) и (2.15), для потерь пустого и заполненного исследуемым 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 эти соотношения и (2.16), в приближении малой оптической толщины газа получаем связь коэффициента поглощения газа с экспериментально измеряемыми ширинами резонаторов:

$$\alpha = \frac{2\pi}{c} [2(\Delta f_2 - \Delta f_{02}) - (\Delta f_1 - \Delta f_{01})]. \quad (2.46)$$

На рис. 2.27 показаны результаты измерения на частоте 130,38 ГГц коэффициента поглощения смеси азота с водяным паром отдельно каждым из резонаторов такого модуля по соотношению (2.17) и методом вариации длины по соотношению (2.46), демонстрирующие, что систематическая ошибка измерения поглощения из-за адсорбции молекул исследуемого газа может достигать сотен процентов [Tretyakov, 2009].

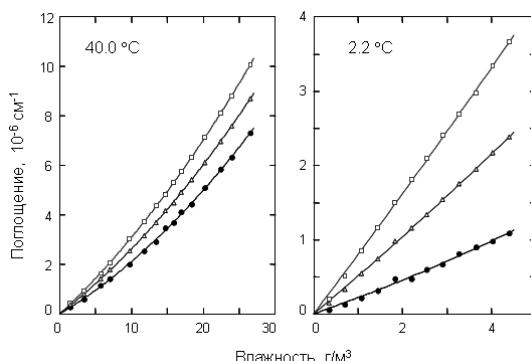


Рис. 2.27. Зависимости от влажности коэффициента поглощения влажного N_2 при атмосферном давлении и 40 °C (слева) и 2 °C (справа). Измерения делались тремя способами: резонаторами длиной 0,35 м (квадраты) и 0,7 м (треугольники) и методом вариации длины, используя оба резонатора (кружки)

2.4. Пример реализации резонаторного спектрометра

В предыдущих частях этой главы подробно рассматривались общие принципы создания и функционирования резонаторного спектрометра, а также возможные варианты систем, входящих в его состав. В этом разделе приводится описание реально существующего инструмента — спектрометра, разрабатываемого и создаваемого в Нижнем Новгороде в ИПФ РАН начиная с 1999 года по настоящее время для высокоточных исследований спектров атмосферных газов ([Krupnov, 1999, 2000; Шанин, 2003; Tretyakov, 2006, 2009; Паршин, 2009, 2013; Parshin, 2013;]). Его особенности анализируются в сравнении с лучшими известными аналогами, что позволяет познакомиться еще с несколькими резонаторными спектрометрами. Раздел завершается обсуждением перспектив дальнейшего развития нижегородского спектрометра.

2.4.1. Особенности построения

Схема спектрометра показана на рис. 2.28. Основой спектрометра является модуль сдвоенных максимально идентичных, в том числе и по структуре поля, открытых резонаторов Фабри-Перо с пленочной связью, размещенный в термобарокамере. Потери излучения в резонаторах минимизированы настолько, что до частот ~ 400 ГГц они почти полностью определяются потерями на отражение излучения от зеркал (см. рис. 2.2) и близки к предельно малым для резонаторов с неохлаждаемыми зеркалами (рис. 2.29). 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.

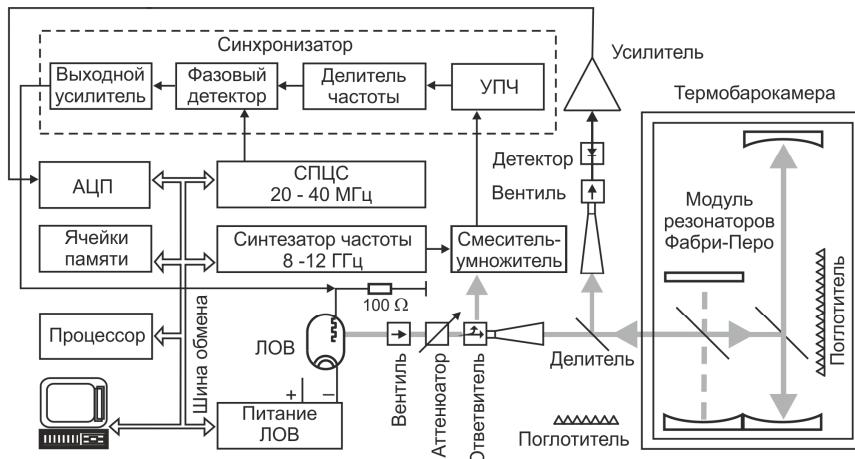


Рис. 2.28. Схема нижегородского резонаторного спектрометра

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 камеры. Элементом связи служит фторопластовая пленка толщиной 5 мкм, натянутая на рамку и размещенная под углом 45° к оси резонатора. Размер пятна поля на пленке связи при указанных параметрах зеркал и размерах резонатора составляет несколько сантиметров.

Измерение коэффициента поглощения газа, которым заполняется модуль резонаторов, 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 возбуждающего излучения. Ширина отклика определяется в результате математической обработки его формы.

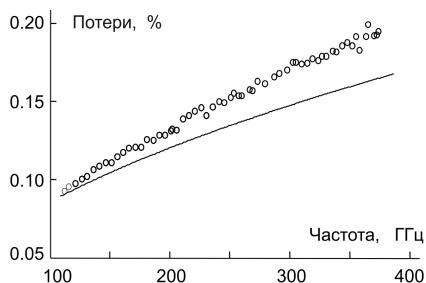


Рис. 2.29. Результаты измерений [Паршин, 2013] при комнатной температуре потерь на отражение от зеркал резонатора нижегородского спектрометра (точки) и соответствующая расчетная зависимость для идеальных зеркал из чистого серебра (линия)

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 (с возрастанием и убыванием частоты) и последующим усреднением ширин наблюдаемых откликов.

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

2.4.2. ФАПЧ лампы обратной волны

Одним из основных элементов специализированной системы ФАПЧ нижегородского резонаторного спектрометра (см. рис. 2.28) является синхронизатор частоты, объединяющий в себе усилитель сигнала биений на промежуточной частоте (УПЧ), цифровой делитель частоты, цифровой фазово-частотный детектор, пропорционально-интегрирующий фильтр, выходной усилитель сигнала управления и систему индикации наличия захвата фазы и нормальной работы всей системы фазовой синхронизации. Кроме того, в синхронизаторе имеется система автоматического захвата, которая включается при пропадании режима ФАПЧ и периодически сканирует выходное напряжение синхронизатора в пределах всего динамического диапазона выходного усилителя (около 10 В), что приводит к соответствующему сканированию (~ 500 МГц) частоты излучения ЛОВ и поиску сигнала ПЧ. Если при этом в какой-то момент времени 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 быстрого фазонепрерывного сканирования частоты в диапазоне от 20 до 40 МГц. Минимальный шаг при сканировании частоты составляет всего 30 мГц, а время между переключениями 58 мкс. Для расширения диапазона сканирования частоты излучения ЛОВ было применено цифровое деление на 10 частоты разностного сигнала между гармоникой микроволнового синтезатора и ЛОВ. При этом выражение (2.42) для частоты излучения ЛОВ в режиме ФАПЧ приобретает вид

$$f_{\text{ЛОВ}} = n \cdot f_{\text{синт}} \pm 10 \cdot f_{\text{СПЦС}}. \quad (2.47)$$

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

Высоковольтные источники питания ЛОВ недостаточно быстрые, чтобы обеспечить требуемую скорость управления частотой, поэтому управляющий сигнал системы ФАПЧ подается на дополнительное сопротивление 100 Ом, последовательно включенное в цепь анода ЛОВ, и тем самым вычитается из высокого напряжения. Поскольку анод ЛОВ соединен с ее корпусом, то он оказывается под управляющим напряжением. Это приводит к необходимости установки дизелектрической развязки, отделяющей ЛОВ от волноводного тракта спектрометра. Возможен и другой вариант подключения управляющего напряжения системы ФАПЧ, когда его низкочастотная часть подается на аналоговый вход высоковольтного источника питания ЛОВ, а высокочастотная часть — непосредственно на катод ЛОВ. Это позволяет использовать высокий коэффициент усиления источника питания на низких и средних частотах. Усилитель высокочастотной части сигнала управления в этом случае может быть сделан менее мощным, а значит и более быстрым, что обеспечит более широкую полосу управления и, следовательно, более высокое качество работы системы ФАПЧ. Неприятной стороной такого подключения является необходи-

мость присоединения выхода усилителя к высоковольтному проводнику через разделительную емкость. Неосторожные включения и выключения высоковольтного источника питания, и в особенности регулярно случающиеся пробои высокого напряжения внутри ЛОВ, могут привести к повреждению элементов усилителя.

Особенности использующихся в спектрометре источников питания ЛОВ могут быть найдены в приложении 2.2.

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. 2.30). Устройство представляет собой каскадное соединение пассивного удвоителя частоты диапазона 13,25—20 ГГц, усилителя мощности на диапазон частот 25—37 ГГц и пассивного утроителя частоты. Входной разъем коаксиального типа, выходной — волновод сечением $1,25 \times 2,5$ мм. Выходная мощность умножителя в диапазоне частот 75—110 ГГц плавно варьируется между 2,2 и 4,5 мВт при постоянной мощности на входе около 100 мВт. Умножители такого типа становятся в настоящее время стандартными микроволновыми компонентами, выпускающимися многими известными производителями.



Рис. 2.30. Умножитель частоты микроволнового синтезатора, использованного в системе ФАПЧ диапазона 350—520 ГГц

Умножитель частоты подсоединялся к смесителю-умножителю на основе планарного GaAs-диода Шоттки (приложение 2.1). 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 (см. разд. 2.2.3 и рис. 2.28). Каждый частотный поддиапазон естественным образом связан с сечением волновода соответствующих ЛОВ (см. табл. 2.1). 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 — вентили, ответвители, смесители, аттенюаторы, детекторы — имеют такие же, как ЛОВ, стандартные волноводы основного сечения. Квазиоптическими элементами тракта являются только рупоры, согласующие гауссовые пучки с волноводами, и диплексер (50%-ный делитель), осуществляющий развязку возбуждающего излучения и излучения, прошедшего через резонатор (см. рис. 2.16). В качестве смесителей-умножителей для системы ФАПЧ используются специализированные проходные смесители [Tretyakov, 2007-1], одновременно выполняющие функцию направленного ответвителя. Особенности их конструкции и основные характеристики могут быть найдены в приложении 2.1.

Поддиапазоны 177—263 ГГц и 256—375 ГГц можно назвать переходными. Начиная с этих частот, ЛОВ имеют сверхразмерные выходные волноводы сечением $1,2 \times 2,4$ мм. Однако упоминавшаяся в разд. 2.2.2 «чистота» модового состава излучения ЛОВ позволяет без особых потерь мощности использовать после выходного фланца ЛОВ плавные переходы на близкое к основному для этих частот стандартное сечение волновода $0,55 \times 1,1$ мм и затем применять имеющиеся стандартные волноводные элементы, как для более длинноволновых поддиапазонов.

Попытка повторения конструкции проходного смесителя для системы ФАПЧ с волноводом сечением $0,55 \times 1,1$ мм оказалась неудачной. Размеры стандартных планарных диодов становятся слишком большими для такого волновода, нарушая оптимальные соотношения для возбуждения в диодах тока на частоте излучения. Проблема не является принципиальным пороком конструкции и в перспективе может быть решена путем разработки специализированной пары планарных диодов. Попытка применения для работы в этих поддиапазонах проходного смесителя с волноводным сечением $1,2 \times 2,4$ мм, присоединенного к выходу ЛОВ, тоже не дала удовлетворительного результата. Характеристика преобразования мощности в смесителе стала на этих частотах очень резонансной с глубокими провалами, вызванными нарушением согласования диодов смесителя с излучением ЛОВ, из-за значительного по сравнению с расчетным укорочения длины волны. Однако тестовые измерения показали, что присоединение к выходу ЛОВ стандартного смесителя-умножителя (см. разд. 2.2.4) с волноводом сечением $1,2 \times 2,4$ мм полностью решает проблему. Это означает, что большая часть мощности ЛОВ этих диапазонов действительно находится в основной волноводной mode, а конструкция стандартного смесителя достаточно нечувствительна к длине волны излучения. Таким образом, проблема работы системы в диапазонах 178—260 и 260—370 ГГц свелась к необходимости найти способ широкодиапазонного отщепления части мощности излучения без искажения его хорошей модовой структуры. Приемлемое решение было найдено при использовании стандартного 20 % волноводного ($0,55 \times 1,1$ мм) направленного ответвителя после установленного на выходе ЛОВ плавного волноводного перехода от сечения $1,2 \times 2,4$ мм к $0,55 \times 1,1$ мм. К боковому выходу ответвителя присоединялся обратный плавный переход сечения $0,55 \times 1,1$ мм в $1,2 \times 2,4$ мм, а к нему пристыковывался упоминавшийся выше стандартный смеситель.

В диапазоне 350—500 ГГц такая схема оказалась неработоспособной из-за слишком неравномерной с провалами работы направленного ответвителя.

Диапазон частот выше 370 ГГц характеризуется значительным уменьшением выходной мощности ЛОВ — до единиц милливатт и значительным снижением чувствительности точечно-контактных детекторов из-за быстрорастущих паразитных

емкостей в диодах. Из-за большой сверхразмерности выходного волновода излучение ЛОВ становится принципиально многомодовым и имеет составляющие поляризации вдоль обеих стенок волновода, что еще более снижает реально используемую выходную мощность ЛОВ. Из-за больших потерь стандартные элементы волноводного тракта основного сечения отсутствуют. Поэтому для работы в диапазоне частот 350—520 ГГц применен квазиоптический тракт (рис. 2.31). Сразу после выходного фланца ЛОВ, размещенной в постоянном магните 1, установлен плавный волноводный переход 2 со сверхразмерного волновода генератора $1,2 \times 2,4$ мм на сечение $0,5 \times 1,1$ мм, который в данном случае выполняет роль модового фильтра, уменьшающего число возможных мод в волноводе примерно в пять раз. Далее волновод переходит в рупор 3, формирующий квазиоптический пучок диаметром около 15 мм. Около 50 % мощности излучения ответвляется делителем 4 для работы системы ФАПЧ ЛОВ. Далее следует квазиоптический аттенюатор 5. За ним, как и во всех остальных поддиапазонах, стоит квазиоптический диплексер 6, разделяющий возбуждающий и выходной лучи. Нерабочие выходы делителя и диплексера закрыты согласованными нагрузками (поглотителями) 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. 2.30), вход которого через вентиль 12 соединен с микроволновым синтезатором частоты. К сигнальному выходу смесителя-умножителя подключен малошумящий УПЧ 13. В качестве элементов квазиоптического тракта использованы детали субмиллиметрового конструктора «Олива» [Кулешов, 1971].

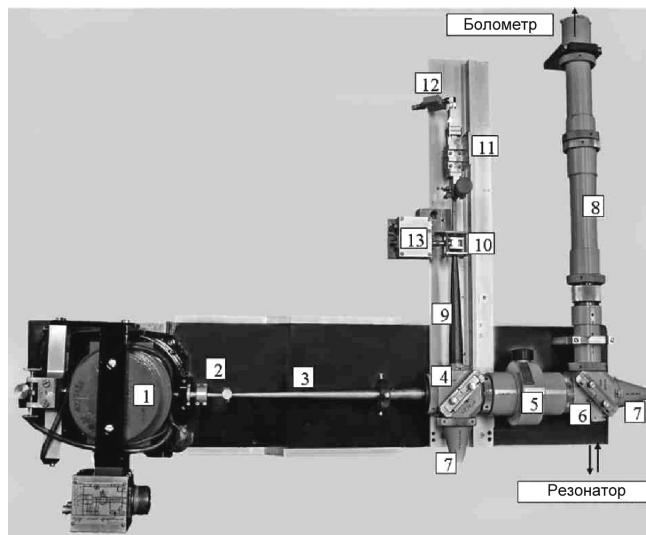


Рис. 2.31. Волноводный тракт резонатора для диапазона частот 350—500 ГГц

Для работы системы ФАПЧ в этом частотном поддиапазоне использовался смеситель-умножитель, разработанный для широкодиапазонной терагерцовой молекулярной газовой спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения [Кирнов,

2001], в котором имеется волноводный вход сечением $1,2 \times 2,4$ мм для сигнала гетеродина и квазиоптический вход для субмиллиметрового излучения. Описание конструкции смесителя приведено в приложении 2.1.

2.4.4. Возможности спектрометра в сравнении с аналогами

В этом разделе для сравнения приводятся широкодиапазонные записи спектров атмосферных газов, сделанные с помощью нижегородского спектрометра и с помощью трех наиболее известных резонаторных спектрометров, успешно применявшимися для исследования атмосферного поглощения. Обсуждаются технические и методические особенности спектрометров и делается сравнительный анализ их возможностей и основных параметров.

На рис. 2.32 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. Представленный спектр является комбинацией записей, сделанных в шести частотных поддиапазонах спектрометра, и может служить обзорной записью, демонстрирующей его возможности. В спектре видны характерные линии, соответствующие поглощению излучения атмосферными газами. Детальные исследования всех этих линий, а также наблюдаемого нерезонансного поглощения представлены далее в разд. 3.1 и 3.2 соответственно.

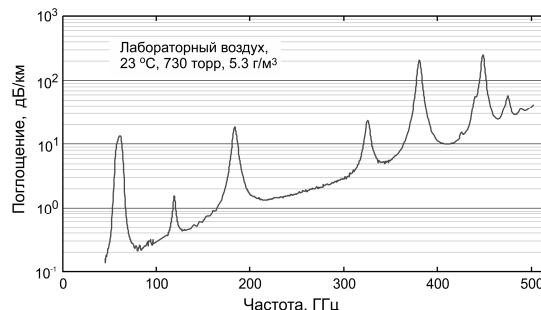


Рис. 2.32. Запись спектра поглощения атмосферного воздуха, полученная с помощью нижегородского резонаторного спектрометра

При сравнении различных спектрометров наиболее существенным параметром, кроме широкодиапазонности, является чувствительность по коэффициенту поглощения, которая обычно определяется как предельно обнаружимое поглощение (оно соответствует отношению величины сигнала поглощения к аппаратному шуму, равному единице). 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 белым или стационарным, т. е. его спектральные составляющие равномерно распределены по всему диапазону задействованных частот, то его амплитуда в соответствии со статистикой будет уменьшаться прямо пропорционально квадратному корню из числа измерений. Очевидно, что естественным ограничением этого способа повышения чувствительности является продолжительность времени, в течение которого все элементы спектрометра обеспечивают его стабильную работу с параметрами, изменения которых не превышают допустимых пределов. Учитывая, что прямое сравнение по записям спектров чувствительности одного спектрометра с чувствительностью другого не совсем правомерно, авторы иногда указывают время, за которое достигается декларируемая чувствительность, а для сравнения используют чувствительность, нормированную на квадратный корень из времени измерений.

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

FASSST-спектрометр

На рис. 2.33 в одинаковом масштабе представлены две перекрывающиеся по частотному диапазону записи спектра поглощения воздуха, сделанные с помощью двух резонаторных спектрометров. Оба спектра записаны при атмосферном давлении, комнатной температуре и близких значениях влажности. Спектр *А* получен с помощью нижегородского спектрометра [Tretyakov, 2003], а спектр *Б* — 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 — быстросканирующая техника субмиллиметровой спектроскопии), разработанный для молекулярной газовой спектроскопии высокого разрешения [Albert, 1998].

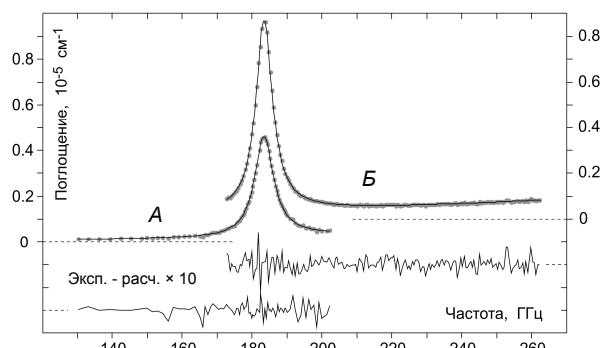


Рис. 2.33. Записи одной из атмосферных диагностических линий водяного пара, сделанные с помощью: нижегородского спектрометра (спектр *А*, левая шкала) и огайского спектрометра (спектр *Б*, правая шкала). Точки соответствуют экспериментально измеренному поглощению, а гладкие линии — расчетному, оптимизированному к экспериментальным данным. В нижней части показаны остатки оптимизации в десятикратно увеличенном масштабе

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 оба спектрометра 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 (упрощенная схема показана на рис. 2.34) регистрация отклика резонатора происходит во временной области. Для достижения высокой чувствительности используется 10-метровый симметричный резонатор Фабри-Перо. Зеркала резонатора сферические, диаметром 30,5 см, имеют радиус кривизны 762 см и сделаны из бескислородной меди. Межмодовое расстояние составляет 15 МГц, что обеспечивает около 6000 основных продольных мод резонатора в интервале 170—260 ГГц, соответствующем диапазону частот фрязинской ЛОВ (см. разд. 2.2.2), которая служит источником излучения. В спектрометре применяется полностью квазиоптический волноводный тракт. Два тонкопроволочных поляризатора, развернутые относительно друг друга под углом 45°, вместе с фарадеевским вращателем поляризации выполняют роль вентиля, минимизирующего обратные отражения излучения в тракте возбуждения. Используется пленочная связь (лавсан, 12 мкм) резонатора с возбуждающим излучением и дырочная связь (3 мм) с приемником отклика резонатора. В качестве приемника применен охлаждаемый жидким гелием болометр на антимониде индия (InSb). Потери мощности излучения на один проход пустого резонатора составляют менее 1 %, что обеспечивает его добродатность более 5 млн. Вклад дифракционных потерь начинает быстро расти на частотах ниже 190 ГГц, что затрудняет применение спектрометра с этим резонатором в более низкочастотных поддиапазонах.

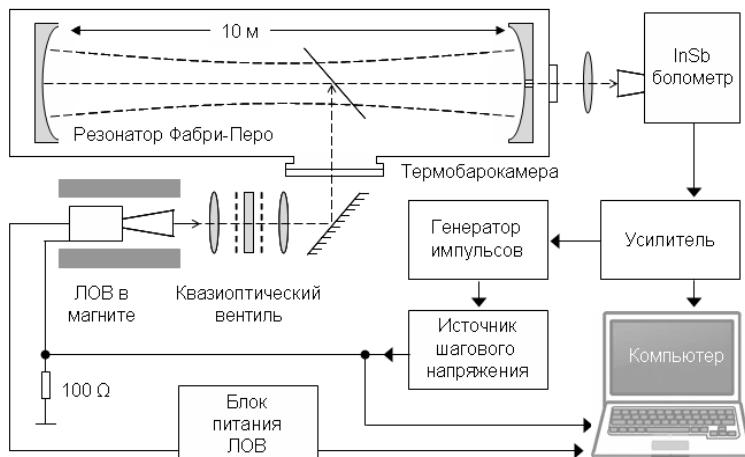


Рис. 2.34. Схема огайского резонаторного спектрометра

Резонатор такой длины очень чувствителен даже к небольшим колебаниям температуры. Поэтому вся вакуумная камера, содержащая резонатор, помещена в термостат с высокоточной, активной, контролируемой процессором регулировкой температуры, включающей в себя электронагреватели, вентиляторы и охлаждаемые жидким азотом радиаторы. Это позволяет достигать стабильной температуры резонатора с погрешностью $\pm 0,5$ °C и температурными градиентами не более ± 1 °C в интервале от -80 до +100 °C.

Принцип быстрого сканирования частоты излучения (~30 ГГц в секунду) позволяет использовать то, что на малых интервалах времени (меньших периода характерных пульсаций питающих напряжений) ширина спектра излучения ЛОВ, управляемой только высоковольтным источником питания без применения каких-либо автоподстроек частоты, намного меньше не только межмодового расстояния, но и 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 непосредственно измеряемой величиной в спектрометре. Для реализации такого режима работы в спектрометре используется схема синхронизации сбора данных, временная диаграмма которой показана на рис. 2.35.

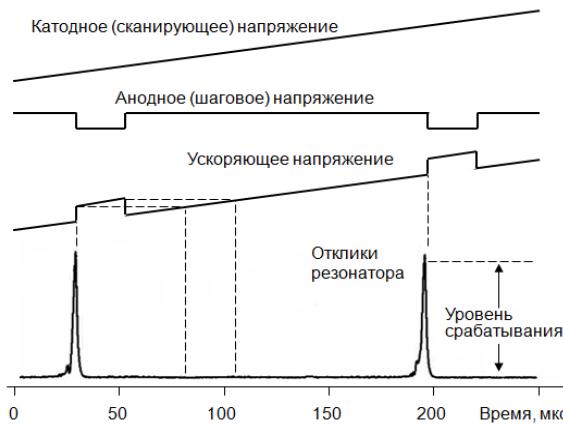


Рис. 2.35. Диаграмма синхронизации сбора данных в огайском спектрометре

Управляющее частотой излучения ЛОВ катодное напряжение изменяется линейно во времени. Возникновение сигнала на выходе детектора, регистрирующего отклик резонатора, является признаком возбуждения колебаний поля на одной из собственных мод. Как только этот сигнал достигает заданного порогового уровня, срабатывает устройство, выдающее импульс («шаговое» напряжение), который подается на анод ЛОВ. Это изменяет управляющее напряжение и скачком увеличивает частоту излучения ЛОВ. Такое изменение частоты соответствует мгновенному выключению возбуждающего резонатор излучения. Передний фронт этого импульса запускает устройство, регистрирующее зависимость амплитуды сигнала детектора от времени, что соответствует (в этом интервале времени) затуханию энергии свободных колебаний поля на только что возбужденной моде резонатора, а задний фронт останавливает регистрацию. Процесс повторяется при возбуждении следующей продольной моды резонатора. Свойственные ЛОВ значительные изменения

крутизны вольт-частотной характеристики (см. рис. 2.6) требуют постоянной автоматической настройки длительности импульса, чтобы после скачка частота излучения всегда оказывалась в пределах межмодового интервала, а не совпадала с частотой следующей моды. Подгонка параметров экспоненциальной модельной функции (2.4) к зарегистрированным откликам позволяет определить потери излучения в пустом резонаторе (или заполненном непоглощающим газом) и заполненном исследуемым газом и по их разности (2.17) определить его спектр. Калибровка частоты делается с помощью записи известного спектра газа при низком давлении.

Неопределенность измерения коэффициента поглощения на частоте каждой из мод резонатора, возникающая в основном из-за наличия мелкомасштабных (из-за больших размеров системы) стоячих волн, влияющих на величину связи с резонатором и тем самым неконтролируемым образом модулирующих его добротность, составляет по оценке авторов $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ [Meshkov, 2005]. 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 (связанный с отношением величины сигнала к шуму при регистрации отклика резонатора) на однократной записи лишь немного превышает связанные со стоячими волнами систематические вариации сигнала. Более того, сложная интерференционная картина паразитных стоячих волн в протяженном тракте спектрометра и регулярных основных 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. 2.23, и поэтому является принципиальным ограничением чувствительности спектрометра. Тем не менее частотный период паразитных 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 усреднить значение поглощения по группам последовательных точек. Это увеличивает отношение сигнала к шуму на записи спектра приблизительно пропорционально квадратному корню из числа усредняемых точек. Показанный на рис. 2.33 спектр *Б* получен при однократном сканировании всего представленного частотного диапазона. Определенные при этом ~ 6000 значений поглощения усреднялись по группам из 30 точек. Вычитаемая из записи спектра потеря резонатора с газом аппаратная функция была найдена аналогичным образом. Среднеквадратичное отклонение полученных таким образом 187 экспериментальных точек в «шумовой дорожке» спектра (нижняя часть рис. 2.33) соответствует поглощению $2,9 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Эта величина является реальной чувствительностью спектрометра для таких спектров. Она подтверждается и при исследовании спектра кислорода при давлениях выше атмосферного [Meshkov, 2007]. В рабочий

диапазон спектрометра попадает линия изотополога молекулярного кислорода $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в естественной концентрации, имеющая коэффициент поглощения в центре $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Спектр из 6000 точек регистрируется за одно сканирование диапазона. Поскольку кислородная линия очень слабая и широкая, а анализа ее формы не требуется, то запись можно усреднить группами по 100 точек, что должно повышать чувствительность примерно в 10 раз. И действительно, эта линия наблюдается в экспериментальном спектре (см. рис. 12 из [Meshkov, 2007]) с отношением сигнала к шуму порядка двойки, 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 (см. далее разд. 3.2.1) для определения параметров монотонно и слабо изменяющегося с частотой континуального поглощения авторы применяют усреднение по данным многократных экспериментов, выполненных при различных давлениях и температурах. Всего используется около $6 \cdot 10^6$ точек измерений во всем диапазоне частот спектрометра (зарегистрированных на протяжении многих дней), что позволяет достичь погрешности определения коэффициента поглощения при максимальном экспериментальном давлении (3 атм.) на максимальной экспериментальной частоте (260 ГГц) $4,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$. Это следует из указанной авторами [Meshkov, 2007] погрешности $0,013 \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-1} \text{ ГГц}^{-2} \text{ торр}^{-2}$ для коэффициента континуального поглощения.

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 записи спектра собственных потерь резонатора (базовая линия), и время на подготовку и запись спектра, использующегося для частотной калибровки резонатора. Требуются также 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.

Единственным резервом повышения чувствительности этого спектрометра является усреднение значений поглощения по группам точек в пределах однократной записи спектра, что может быть применено только в случае исследования слабо изменяющегося с частотой поглощения.

Отметим еще одну принципиальную особенность огайского спектрометра. При записи спектра источник излучения сканирует весь частотный диапазон, включая участки спектра между основными модами резонатора. Ширину резонансного отклика можно оценить по его добротности $5 \cdot 10^6$ и средней рабочей частоте 200 ГГц, пользуясь выражением (2.1). Получающееся значение 40 кГц почти в 400 раз меньше межмодового интервала. Очевидно, что в этих условиях полезное время, т. е. время, необходимое для регистрации откликов резонатора, намного меньше полного времени сканирования. Предельная скорость сканирования определяется минимально необходимым временем возбуждения резонатора, т. е. время сканирования резонанса (для определенности возьмем частотный интервал, равный ширине резонансного отклика в 40 кГц) должно быть порядка постоянной времени резонатора (для определенности воспользуемся сделанной выше оценкой ширины резонанса, которая соответствует $\tau \sim 4 \text{ мкс}$). Получаемая таким образом оценка предельной скорости сканирования 10 ГГц/с хорошо согласуется с тем, что реально используется в спектрометре. Если считать, что полезное время включает в себя сумму време-

ни возбуждения и времени «вызывания» (для оценки можно считать, что полное затухание колебаний происходит за 3τ), отношение полезного к полному затраченному времени, или коэффициент полезного действия спектрометра, составляет около 1 %.

Проанализируем аналогично запись *A* на рис. 2.33, полученную с помощью нижегородского спектрометра [Tretyakov, 2003]. Она содержит 84 точки по частоте, соответствующие частотам основных 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 линии (менее информативных при определении параметров линии) часть мод пропускалась для сокращения времени записи. Среднеквадратичное отклонение точек в «шумовой дорожке» этого спектра, приведенной в нижней части рис. 2.33, соответствует поглощению $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Для получения спектра в каждой из 84 точек по частоте делалось 192 записи отклика резонатора по 512 шагов частоты (точек на отклике) в каждой записи со скоростью сканирования частоты 60 мкс на шаг. Таким образом, если пренебречь временем переключений частоты излучения с одной моды резонатора на другую (~ 10 мс на одно переключение и, следовательно, ~ 1 с на весь диапазон), то на однократное сканирование всего указанного диапазона частот тратится около 500 с. Еще столько же времени нужно для получения аппаратной функции, что потребует дополнительного времени на откачуку/заполнение резонатора непоглощающим газом. Время, необходимое для «перенапуска» газа, оценить сложно. Оно очень сильно зависит от используемого оборудования и конкретного газа. Однако при прочих равных оно будет тем меньше, чем меньше размер резонатора. Практика показывает, что 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. 2.33, занимает полный рабочий день.

Рассмотрим теперь, какие есть резервы для сокращения времени записи спектра в нижегородском спектрометре. Столь значительное число точек на однократной записи отклика резонатора, как и многократное повторение записей, использовалось для повышения статистической точности определения ширины резонанса, которая в основном определяется отношением полезного сигнала к шуму на записи отклика. Эксперименты показывают, что в этом диапазоне частот применение охлаждаемого жидким гелием болометра вместо коммерческого точечно-контактного приемника увеличивает отношение сигнала к шуму примерно на 2 порядка. Еще лучший результат можно получить, применяя супергетеродинный приемник (см. разд. 2.2.4). Это дает основания оценить минимально необходимое время на сканирование всего указанного спектрального 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 минимально необходимое время, требующееся для однократной записи спектра, 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 (см. разд. 2.4.5). Например, применение коммерческого синтезатора прямого синтеза PTSx10 (Programmed Test Sources, Inc.), управляемого компьютером через высокоскоростной интерфейс BSD вместо радиочастотного СПЦС на основе микросхемы

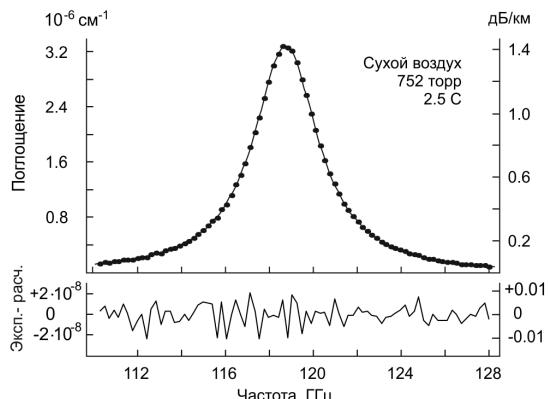
AD9850, позволило бы уменьшить время между переключениями частоты до 4 мкс [Coudert, 2009]. Это дает возможность рассчитывать, как минимум, на десятикратное (до 0,1 с) сокращение времени регистрации спектра при сохранении точности определения параметров резонансного отклика, и следовательно чувствительности спектрометра. Еще более быстрое цифровое сканирование частоты с непрерывной фазой можно обеспечить с помощью современных генераторов произвольных функций, в которых выходной сигнал формируется процессором в обширной памяти устройства, а затем выводится с помощью быстрого ЦАП. Время между переключениями частоты ограничивается при этом лишь скоростью срабатывания ЦАП и составляет от десятков до сотен наносекунд. Таким образом, и в нижегородском спектрометре (используемом режим ФАПЧ) можно обеспечить сканирование частоты излучения с предельной для резонаторных спектрометров скоростью, определяющейся постоянной времени резонатора. Отклонение формы отклика резонатора при таком быстром сканировании от лоренцевой кривой происходит известным образом (приложение 2.3) и может быть учтено при численном анализе формы отклика.

Напомним, что в отличие от огайского, нижегородский спектрометр сканирует частоту излучения лишь в минимально необходимой окрестности моды резонатора и минует «пустые» участки спектра резонатора. Непроизводительными потерями времени при этом являются лишь интервалы переключения частоты с одной моды резонатора на другую, но и эти потери могут быть сведены к минимуму, если переключения осуществляются без разрыва кольца ФАПЧ (см. разд. 2.4.4). Время переключения при этом определяется быстродействием системы ФАПЧ и составляет ~1 мкс, значит, эти потери времени могут быть сделаны пренебрежимо малыми по сравнению с полезным временем.

Отметим, что высокая чувствительность нижегородского спектрометра обусловлена именно 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 неизбежными неконтролируемыми паразитными отражениями излучения в волноводном тракте. Тем не менее 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 молекулярного кислорода вблизи 118 ГГц [Makarov, 2008] (рис. 2.36). Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек этой записи от модельного поглощения соответствует чувствительности по коэффициенту поглощения $9 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$, что практически совпадает с удвоенной (из-за вклада шумов базовой линии) предельной чувствительностью нижегородского спектрометра $4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$, связанной с неопределенностью измерения ширины резонанса (см. рис. 2.19 и 2.20).

Приведенные рассуждения позволяют сделать вывод, что спектр *B* на рис. 2.33 представляет собой запись, при которой реализована максимально возможная в этих условиях чувствительность огайского спектрометра, а спектр *A* — лишь одна из рабочих записей, полученных на нижегородском спектрометре с чувствительностью ниже предельной.

Рис. 2.36. Запись линии атмосферного кислорода [Makarov, 2008], сделанная с помощью нижегородского спектрометра (точки) и результат оптимизации профиля линии под экспериментальные данные (гладкая линия). Остаток оптимизации показан в нижней части рисунка



В завершение сравнительного анализа нижегородского и огайского спектрометров приведем оценки эффективной длины их резонаторов. Эффективную длину огайского спектрометра проще всего оценить по формуле (2.21), 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 (2.12). Эффективная длина нижегородского спектрометра в конфигурации, применявшейся для записи спектра *A* на рис. 2.33, может быть аналогичным образом оценена по потерям пустого резонатора, показанным на рис. 2.23, 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 (см. разд. 3.2.2 настоящей книги и 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, насколько можно судить по опубликованным в открытой печати работам, исследования с его помощью проводились лишь в 60-ГГц диапазоне и вблизи частоты 138 ГГц. Упрощенная схема спектрометра Либе приведена на рис. 2.37.

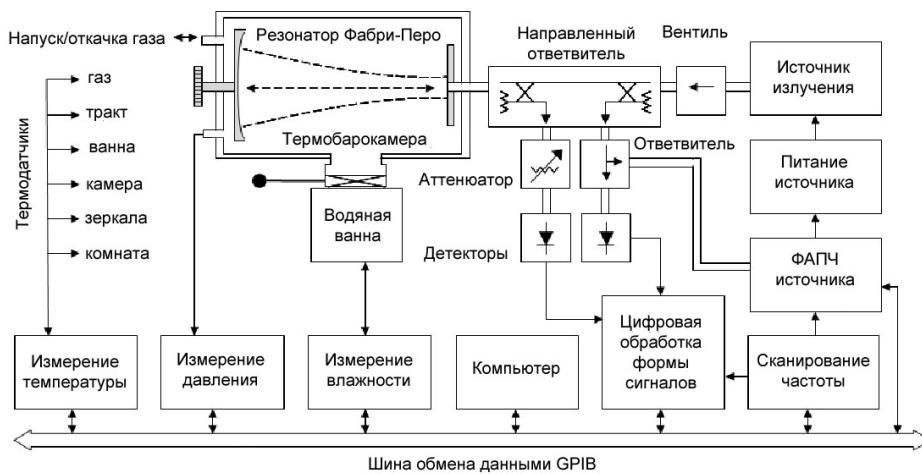


Рис. 2.37. Схема спектрометра Ганса Либе [Liebe, 1987]

Измерительным элементом спектрометра Либе является полуконфокальный открытый резонатор Фабри-Перо (рис. 2.38). Плоское и сферическое (радиус кривизны 40 см) зеркала резонатора диаметром 10 см сделаны из латуни, отполированы до оптического качества и покрыты серебром. Зеркала имеют возможность независимого

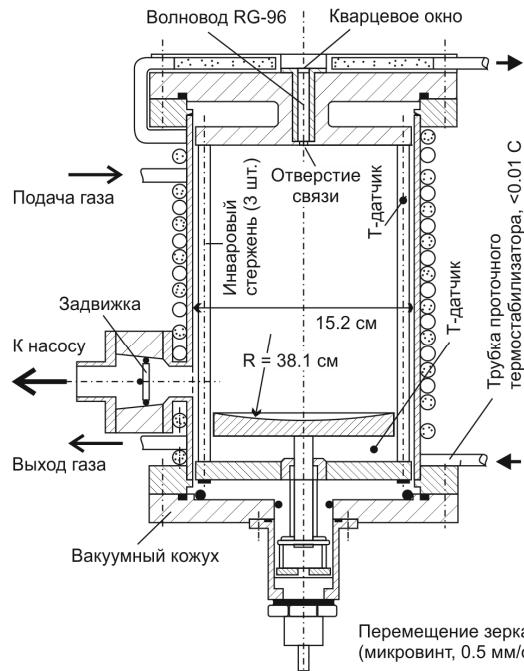


Рис. 2.38. Конструкция модуля резонатора в спектрометре Либе [Liebe, 1975]

подогрева для уменьшения адсорбции влаги. Основу каркаса резонатора составляют три инваровых стержня. Расстояние между зеркалами составляет 20,5 см и может изменяться в пределах $\pm 1,2$ см за счет перемещения сферического зеркала с помощью микрометрического винта, обеспечивающего точность установки $\sim 1,3$ мкм. Резонатор размещен в термобарокамере из нержавеющей стали, в которой имеется теплопроводящий экран с возможностью его термостабилизации с точностью до $0,01$ °C. Это обеспечивало стабильность длины резонатора с точностью до 0,7 нм на протяжении 5-часового цикла измерений [Liebe, 1984-1]. Резонатор нечувствителен к перепадам давления от 0 до 2 атм.

Для возбуждения резонатора используется дырочная связь через отверстие диаметром 0,65 мм в центре плоского зеркала. Добротность резонатора составляет $\sim 3 \cdot 10^5$, постоянная времени ~ 1 мкс, а эффективная длина ~ 240 м. Волноводный тракт спектрометра собран из стандартных волноводных секций основного сечения. Стоячие волны в тракте минимизируются вентилем, установленным после источника излучения. Возбуждающее излучение и отклик резонатора разделяются 4-полюсным направленным ответвителем. Перед приемником отклика резонатора установлен регулируемый аттенюатор. 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, центральная частота которого стабилизировалась с помощью системы ФАПЧ.

Регистрация отклика резонатора осуществлялась при линейном сканировании частоты возбуждающего излучения. Детектирование отклика резонатора в 60-ГГц диапазоне в ранней версии спектрометра осуществлялось точечно-контактным диодом Шоттки [Liebe, 1975], а в 138-ГГц диапазоне — охлаждаемым жидким гелием InSb-болометром [Liebe, 1984-1]. В более поздней версии [Liebe, 1992] приемником и одновременно анализатором отклика резонатора являлся автоматический векторный (позволяющий одновременно анализировать амплитуду и фазу принимаемого сигнала) анализатор цепей, имеющий на входе супергетеродинный приемник. Отклик резонатора регистрировался при пошаговом (51 точка с шагом 10 кГц) сканировании частоты излучения в пределах ± 250 кГц относительно центра отклика. В каждой точке делалось по 128 измерений с последующим усреднением результатов. Десятикратная запись отклика применялась для повышения точности измерений и определения статистической неопределенности данных. Параметры отклика определялись путем оптимизации параметров модельной функции. Чувствительность спектрометра по оценке авторов при исследовании 60-ГГц полосы составляла менее $4,6 \cdot 10^{-8}$ см $^{-1}$ (0,02 дБ/км) [Liebe, 1992], а в диапазоне 138 ГГц $\sim 1,2 \cdot 10^{-7}$ см $^{-1}$ (0,05 дБ/км) [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 (*вариационная чувствительность*), ограниченной статистической точностью измерения параметров резонансного отклика.

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

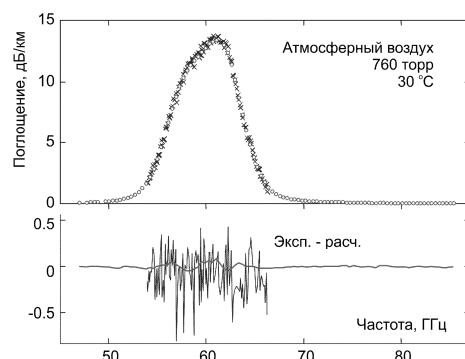


Рис. 2.39. Измерения спектра воздуха в районе 60-ГГц полосы поглощения атмосферного кислорода, сделанные с помощью нижегородского спектрометра (кружки) [Makarov, 2011] и спектрометра Либе (кресты) [Liebe, 1992] в одинаковых условиях. Внизу: отличия экспериментальных спектров от модельных [Makarov, 2013]

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. Для получения этой записи применялся резонатор длиной 39,4 см, помещенный в термостабилизированную камеру, обеспечивающую стабильность температуры в пределах 0,2 °C. Эффективная длина пустого резонатора составляла около 320 м [Makarov, 2011]. Несмотря на то что в обоих случаях изменилась абсолютная величина поглощения, записи совпадают друг с другом настолько, что их отличие становится заметным только при вычитании расчетного поглощения (нижняя часть рис. 2.39). Видно, что отличие проявляется только в статистическом разбросе точек и что отношение сигнала к шуму на нижегородской записи больше примерно в 10 раз. Среднеквадратичное отклонение точек в остатке спектра Либе соответствует поглощению $5,4 \cdot 10^{-7}$ см⁻¹, что на порядок превышает оценку вариационной чувствительности спектрометра [Liebe, 1992]. Аналогичная величина для нижегородской записи составляет $4,7 \cdot 10^{-8}$ 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. [Makarov, 2011] и разд. 3.1.2) 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 $1,7 \cdot 10^{-8}$ см⁻¹, превышающую вариационную чувствительность этого спектрометра примерно в 4 раза.

Лилльский спектрометр

Еще одним, многократно применявшимся для исследования атмосферного поглощения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн и поэтому заслуживающим внимания является резонаторный спектрометр, созданный в университете г. Лилль, Франция [Bauer, 1986]. Схема этого спектрометра представлена на рис. 2.40.

Измерительным элементом является полуконфокальный резонатор Фабри-Перо. Зеркала отполированы до оптического качества и покрыты золотом. Диаметры плоского и сферического зеркал составляют соответственно 16 и 25 см. Радиус кривизны сферического зеркала 160 см. 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 1,4 мм, расположенных в центре сферического зеркала, к каждому из которых подведен волновод RG 99/U ($3,099 \times 1,549$ мм). Резонатор размещён внутри вакуумной камеры из нержавейки. 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 $\pm 0,05$ °C, что обеспечивает стабильность резонатора во время многочасовых измерений. В качестве источника излучения в диапазоне 150—240 ГГц используется пассивный удвоитель или утроитель частоты, подключенный к клистрону, а при измерениях на частоте 350 ГГц применялась ЛОВ. Частота излучения клистронов и ЛОВ стабилизировалась системой ФАПЧ по микроволновому синтезатору диапазона 4—18 ГГц. 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.

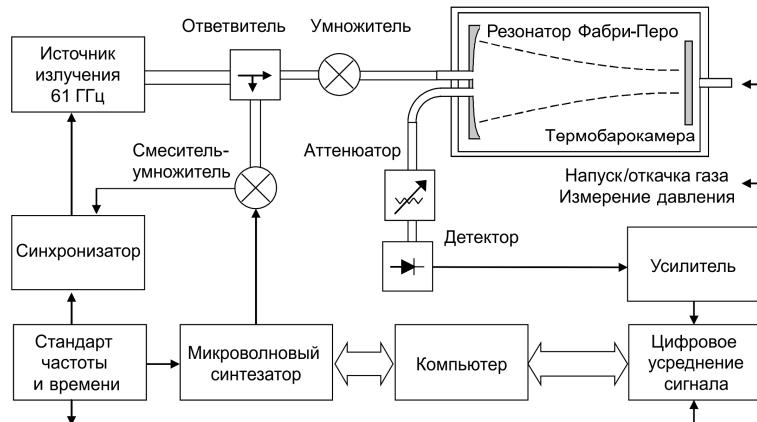


Рис. 2.40. Схема лилльского спектрометра [Bauer, 1986]

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 опубликованные измерения, выполненные с его помощью, сделаны только в отдельно взятых 9 точках по частоте в диапазоне 153—350 ГГц. Эти точки отмечены на рис. 2.41 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].

Ни в одной из публикаций не приводятся оценки чувствительности спектрометра, но это можно сделать, используя опубликованные данные измерений. Каждая точка на рис. 2.41 — результат усреднения серии измерений при 8—10 различных температурах (см. далее разд. 3.2.1). Среднеквадратичное отклонение точек в одной серии меняется в широких пределах от $2 \cdot 10^{-10}$ см $^{-1}$ до $1,1 \cdot 10^{-7}$ см $^{-1}$.

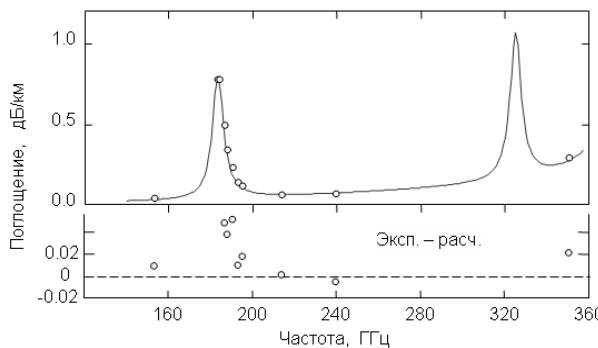


Рис. 2.41. Диапазон частот измерений, выполнившихся с помощью лилльского спектрометра. Гладкая кривая соответствует модельному поглощению смеси водяного пара (1 торр) с азотом (750 торр) при температуре 23 °C, результаты измерений показаны точками. Внизу — разность измеренного и расчетного поглощения

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. 2.41 экспериментальных точек и модельного поглощения (для оценки использовалась специализированная версия Millimeter Wave Propagation Model, позволяющая рассчитывать поглощение во влажном азоте) составляет $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$. Основным источником этой погрешности авторы считают неконтролируемые 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 прецизионное пилообразное фазонепрерывное сканирование с возрастанием и убыванием частоты излучения в режиме ФАПЧ и усреднение ширины наблюдаемых при этом резонансных откликов. Именно эта ключевая отличительная особенность спектрометра позволила достичь 20-герцовой статистической точности измерения ширины резонансного отклика (см. рис. 2.19 и 2.20), что соответствует чувствительности спектрометра к изменению коэффициента поглощения газа $4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$.

2) Оптимизация волноводного тракта спектрометра и разработанная методика учета его базовой линии позволили минимизировать один из основных принципиальных для резонаторных спектрометров источник систематических ошибок, связанных с неконтролируемыми вариациями величины связи резонатора с излучением. Это позволило реализовать при широкодиапазонных исследованиях спектров 20-герцовую статистическую точность измерений ширины резонанса (см. рис. 2.36), что в настоящее время и ограничивает чувствительность спектрометра.

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 (см. рис. 2.32).

2.4.5. Перспективы развития

Практически все направления дальнейшего развития нижегородского резонаторного спектрометра очевидным образом следуют из сравнения его параметров с аналогичными инструментами, что было сделано в предыдущем разделе. 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 сигнала к шуму при регистрации отклика. Одним из принципиальных ограничивающих факторов тут является качество спектра возбуждающего резонатор излучения, которое может быть повышенено путем уменьшения фазовых шумов в опорном сигнале системы ФАПЧ (см. разд. 2.2.2). В настоящем разделе будут рассмотрены возможные способы улучшения характеристик спектрометра по всем этим трем направлениям.

Сокращение потерь времени при переключениях частоты излучения

Рассмотрим сначала потери времени при переключениях частоты, соответствующих переходам с одной моды резонатора на другую. При этом происходит разрыв кольца ФАПЧ не только источника возбуждающего излучения, но и генератора опорного сигнала в микроволновом синтезаторе частоты. 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 более полной реализации возможностей резонаторного спектрометра желательно сконструировать систему управления частотой излучения, позволяющую быстрые переключения без потери фазы колебаний в идеале во всем рабочем диапазоне частот ЛОВ. Принципиальная возможность создания такой системы на основе расширения диапазона фазонепрерывного сканирования частоты в системе ФАПЧ с СПЦС при цифровом делении частоты сигнала ПЧ (см. разд. 2.2.2 и рис. 2.15) была показана в работах [Кипров, 2001; Третяков, 2006].

Из выражений (2.42) и (2.47) для частоты излучения источника в таком синтезаторе следует, что ширина диапазона сканирования тем больше, чем выше частота (и, следовательно, диапазон перестройки) 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 такого быстрого синтезатора, могут быть найдены на интернет-сайтах крупнейших производителей (см., например, Analog Devices или L-3 Narda-MITEQ). 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. Сущест-

вуют малошумящие широкодиапазонные усилители промежуточной частоты 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, при самых скромных оценках, 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 (оконечного усилителя), способного за время переключения изменить напряжение, прикладываемое к источнику излучения, на соответствующую величину. Для ЛОВ миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов переключение частоты, например на 10 ГГц, означает необходимость изменения напряжения примерно на 200 В. Сделать усилитель, сочетающий такой динамический диапазон с нужным быстрым действием (время реакции должно быть менее 1 мкс), довольно сложно. К счастью, для резонаторного спектрометра такой режим переключений не требуется.

Практический интерес здесь представляет режим, в котором система ФАПЧ последовательно переключает частоту излучения с одной моды резонатора на другую, совершая необходимое сканирование частоты для записи резонансного отклика после каждого переключения. Максимальное изменение частоты излучения при этом соответствует межмодовому интервалу (~300 МГц). Это означает, что быстрое изменение напряжения составляет около 6 В, т. е. не выходит за пределы ширины динамического диапазона применяющегося в системе ФАПЧ оконечного усилителя. 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 рабочих частот ЛОВ (~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

Другим большим резервом сокращения времени измерений в нижегородском резонаторном спектрометре является повышение скорости регистрации резонанса. Использующийся в спектрометре до настоящего времени СПЦС ограничивает скорость сканирования частоты тем, что минимальное 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 \times 10 (Programmed Test Sources, Inc.) с высокоскоростным интерфейсом BSD. Стремительное развитие высокоскоростной электроники позволяет рассчитывать на появление в ближайшее время еще более быстрых СПЦС. Таким образом, может быть реализован режим ФАПЧ возбуждающего резонатор 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.

Еще одним не принципиальным, но практически важным 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 [Овсянников, 2005]. Вывод формул, необходимых для таких расчетов, представлен в приложении 2.3.

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 самого 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 $2t$. На рис. 2.42 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. 2.42, 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.

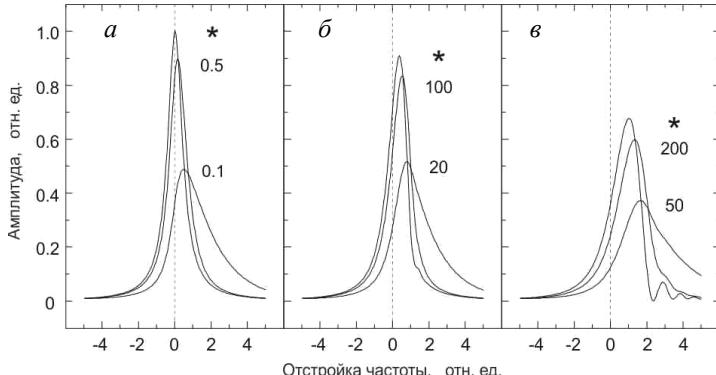


Рис. 2.42. Расчетная форма резонансного отклика при различных скоростях сканирования ($a — 0,027; б — 0,5$ и $в — 2$ отн. ед.) частоты возбуждающего излучения и различных значениях ширины полосы приемных цепей. Амплитуда и отстройка от резонансной частоты нормированы соответственно на амплитуду и полуширину неискаженного отклика

Отклик, показанный на рис. 2.42, *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 наблюданного 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 которых растет с ростом скорости. Влияние ширины полосы принимающих цепей на форму принимаемого сигнала (см. рис. 2.42), приводит к запаздыванию отклика и его расплыванию в сторону сканирования частоты. Ширина полосы приемника, необходимая для наблюдения неискаженного отклика, линейно растет 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 сигнала к шуму 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 (см. рис. 2.42). Пропорционально амплитуде уменьшается отношение сигнала к шуму 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. Увеличивая ширины отклика, нужно соответственно увеличить ширину 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. 2.43 в логарифмическом масштабе. Время эксперимента T_{exp} на рисунке нормировано на продолжительность аналогичного эксперимента при максимальной скорости сканирования частоты в существующем спектрометре, соответствующей времени переключения 60 мкс. Зависимость имеет минимум при скорости сканирования порядка 2 отн. ед., которая и является оптимальной с учетом сделанных предположений и параметров резонатора, использованных для этого эксперимента.

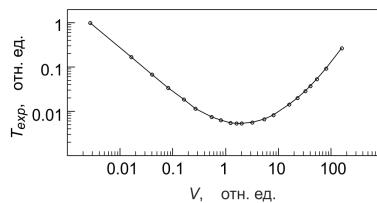


Рис. 2.43. Зависимость времени эксперимента T_{exp} от скорости сканирования частоты V при условии сохранения точности определения параметра затухания

Из рисунка видно, что оптимальная скорость дает выигрыш во времени эксперимента более двух порядков, что может быть использовано для наблюдения

за изменениями величины поглощения в режиме реального времени или для повышения чувствительности и точности измерений путем увеличения их числа.

Повышение чистоты спектра излучения

Проявление фазовых шумов возбуждающего излучения, которое видно на записи отклика резонатора на рис. 2.19, говорит о том, что статистическая точность определения параметров резонанса может быть увеличена, если использовать в резонаторном спектрометре источник излучения с более чистым спектром. В разд. 2.2.2 показано, что 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]. В работах [Schibli, 2008; Martin, 2009] показано, что применение быстродействующих систем ФАПЧ позволяет получить собственную ширину каждой составляющей оптической гребенки на два порядка уже предела, соответствующего квантовым шумам лазера. Абсолютная ширина спектра составляющей гребенки и стабильность ее частоты задаются параметрами эталонного источника излучения, к которому вся 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 миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн (см., например, [Goyette, 1995; Yasui, 2011; Song, 2008; Mouret, 2009; Makarov, 2014; Füser, 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, стабилизованный 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 миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны, в качестве опорных сигналов для ФАПЧ источника излучения, которым возбуждается резонатор. Эта возможность была впервые экспериментально продемонстрирована в работе [Третьяков, 2010]. Схема установки, позволившая реализовать такую стабилизацию частоты излучения, приведена на рис. 2.44.

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



Рис. 2.44. Схема системы ФАПЧ ЛОВ по одной из компонент гребенки частот, создаваемой ФС-лазером

Перенос лазерной гребенки в миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны (оптико-терагерцевая конверсия) происходит на серийном планарном СВЧ-диоде Шоттки (см. рис. П2.5 в приложении 2.1), с гарантуемой производителем граничной частотой 2—5 ТГц. Излучение лазера фокусируется на полупроводник (GaAs) в контактной области диода, приводя к возникновению субпикосекундных импульсов концентрации фотоиндущированных носителей. Импульсы концентрации, и соответственно проводимости, образуют гребенку опорных терагерцевых частот, при этом стабильность межмодового интервала оптической гребенки обеспечивает стабильность терагерцовой гребенки. Диод установлен на открытом срезе волновода широкодиапазонного субмиллиметрового смесителя-умножителя (приложение 2.1). 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 (см. разд. 2.4.2). Частота биений (сигнал ПЧ) составляла 30 МГц, и на этой же частоте работал фазовый детектор синхронизатора. На входе синхронизатора установлен фильтр низких частот с частотой отсечки 80 МГц, блокирующий попадание компонент терагерцовой гребенки на фазовый детектор. 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 высокостабильного 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.

Глава 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АТМОСФЕРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Строгое решение задачи о поглощении излучения газом требует учета движения всех молекул и их взаимодействия друг с другом, что в настоящее время не представляется возможным. Достаточно хорошим приближением для атмосферных приложений является разделение общего поглощения на две части. Первая соответствует поглощению, которое наблюдалось бы, если бы газ был почти идеальным. Составляющие его молекулы, хоть и не материальные точки, но очень маленькие сферы, которые двигаются со средней тепловой скоростью, не взаимодействуя друг с другом, и поглощают излучение в течение промежутка времени, равного среднему времени между соударениями, которые происходят мгновенно и не приводят к слипанию молекул. В подавляющем большинстве случаев это соответствует резонансному взаимодействию молекул с излучением и резонансным спектральным линиям в их спектрах (см. разд. 1.2).

Вторая часть соответствует поглощению, возникающему при учете неидеальности газа, а именно, в результате парного взаимодействия молекул (см. разд. 1.2.6 и 1.3). Учет одновременного взаимодействия трех, четырех и более молекул для земной атмосферы не имеет смысла ввиду их ничтожной малости. В подавляющем большинстве случаев все проявления неидеальности газов отражаются на их спектрах в виде небольшой «подставки» под резонансным спектром. Это поглощение очень плавно зависит от частоты, поэтому его называют *нерезонансным поглощением, или континуумом*.

В соответствии с таким разделением поглощения данная глава тоже делится на две большие части.

В разд. 3.1 разбираются экспериментальные исследования резонансного поглощения излучения молекулами атмосферных газов. Фактически речь пойдет об атмосферных линиях. Несмотря на то что в атмосфере Земли можно найти почти все молекулы, наибольшее значение для распространения излучения миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов 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 методами резонаторной спектроскопии. Для сравнения приводятся аналогичные данные, полученные с помощью спектрометров других типов.

Следующий по распространенности атмосферный газ, молекулы которого имеют дипольный момент и, следовательно, могут резонансно взаимодействовать с излучением и иметь вращательный спектр — закись азота (N_2O). Линии N_2O видны при наблюдении за атмосферой со спутников в верхних разреженных слоях атмосферы и вносят вклад в радиационный баланс Земли. Они должны учитываться в моделях распространения излучения наряду с линиями других малых газовых составляющих атмосферы (оzone — O_3 , двуокись серы — SO_2 , аммиак — NH_3 , окись углерода — CO и др.). Однако ничтожное объемное содержание закиси азота в атмосфере (менее $10^{-5}\%$) исключает возможность наблюдения резонансных линий N_2O в воздухе при атмосферном давлении даже с помощью самых высокочувствительных резонаторных спектрометров, которым посвящена настоящая работа. Поэтому значения спектроскопических параметров линий N_2O , как и других значимых микропримесей атмосферы, определяются при низких давлениях с помощью спектрометров других типов и экстраполируются на атмосферные условия.

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 (см. разд. 1.3). 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 миллиметровых 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]. Изначально модель разрабатывалась в Институте телекоммуникационных наук (США) (Institute for telecommunication sciences, Boulder) Гансом Либе, поэтому иногда в честь создателя ее называют «моделью Либе». Отметим, что в части, относящейся к поглощению миллиметровых волн атмосферным кислородом, эта модель уникальна. Все другие модели, применяющиеся в настоящее время при зондировании атмосферы, используют эту часть МPM. В большинстве случаев сравнение с МPM позволяет наглядно оценить качество получаемых данных.

Другим часто упоминающимся источником данных для сравнения является специализированная для атмосферных приложений база спектроскопических данных HITRAN [Rotman, 2013]. Эта база, по мнению автора, является наиболее популярной в современном мире благодаря ее доступности, а также регулярности пополнений и обновлений. Приведенная в базе информация основана на совокупности имеющихся экспериментальных и теоретических данных о молекулярных спектрах. Занесение данных в базу происходит по решению экспертного совета, который критически оценивает их качество и присваивает соответствующий код возможной погрешности. Опыт показывает, что такая оценка, как правило, объективно отражает реальность. Однако бывают случаи, когда новые высокоточные экспериментальные данные оказываются за пределами приведенных в базе погрешностей.

3.1. Атмосферные линии

Когда говорят об атмосферных линиях миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн, то обычно имеют в виду наиболее выдающиеся спектральные особенности, т. е. резонансные линии молекул H_2O и 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 H_2O и 8 линий O_2 . Практически все они являются диагностическими атмосферными линиями и используются при дистанционном зондировании атмосферы для определения ее влажности, температуры и давления. Поэтому тщательное исследование каждой из них является важной научной задачей. 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.

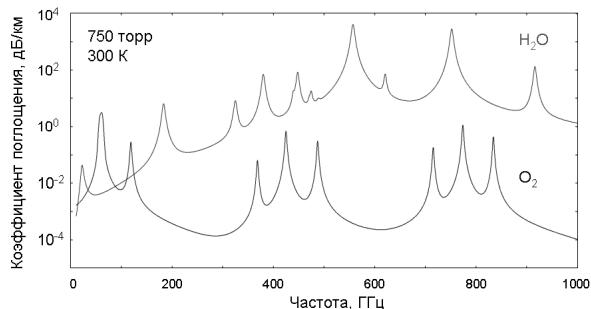


Рис. 3.1. Резонансные спектры кислорода и паров воды в диапазоне частот до 1 ТГц в атмосферном воздухе при температуре 27 °C, давлении 750 мм. рт. ст. и влажности 8 г/м³ (по результатам расчета с помощью MPM)

Общий подход к экспериментальному определению параметров молекулярных спектральных линий включает в себя четыре основных этапа: а) экспериментальное измерение коэффициента поглощения исследуемого газа при заданных термодинамических условиях в заданном диапазоне частот (см. разд. 2.3); б) написание модельной функции коэффициента поглощения (см. разд. 1.2), наиболее точно соответствующей условиям экспериментальной записи и учитывающей при необходимости особенности эксперимента, в которую искомые параметры линии входят в качестве варьируемых; в) оптимизация (математическая подгонка) модельной функции под экспериментальные данные методом минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных точек от модельной функции. Для этого в настоящее время можно использовать специализированные программы обработки спектроскопических данных (например, «PeakFit» или «TableCurve», разрабатываемые в Systat Software Inc.) или встроенные функции аппроксимации данных из расчетных программ общего назначения; г) анализ результата оптимизации с целью выявления возможной неадекватности модельной функции или избыточности числа варьируемых параметров и оценка статистических погрешностей определения параметров и степени их взаимной корреляции. После этого заключительного этапа при необходимости делается коррекция модельной функции и повторение оптимизации. Существенно уменьшить влияние взаимной корреляции и получить более надежные значения искомых параметров линий можно методом одновременной оптимизации нескольких спектров, записанных в рамках одного экспериментально-

го цикла и отличающихся друг от друга, например, давлением, температурой или даже составом исследуемого газа (см., например, [Benner, 1995; Plateaux, 2001; Jacquetmart, 2001; Slocum, 2015]). Одновременная обработка позволяет использовать априорно известные зависимости искомых параметров от изменяемых условий регистрации спектров.

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]). Вместо исходной центрально-симметричной структуры атома О, состоящей из трех P - и одной S -орбиталей и напоминающей по форме куб, образуется новая, тоже практически центрально-симметричная структура, состоящая из четырех гибридных SP -орбиталей, весьма похожая на тетраэдр (SP^3 -гибридизация). Две вершины тетраэдра соответствуют заполненным орбиталям (по два спаренных электрона на каждой), а две другие соответствуют исходным P -орбиталам двух неспаренных электронов атома О. К этим вершинам присоединяются атомы Н со своими неспаренными электронами на S -орбиталах, образуя ковалентные связи между атомами с общими спаренными электронами на полностью заполненных орбиталах. В равновесной конфигурации молекулы воды угол между связями ($104,53^\circ$) оказывается чуть меньше, чем он был бы в правильном тетраэдре ($109,47^\circ$), а расстояние между каждым из ядер Н и ядром О (длина связи) составляет $0,95785 \text{ \AA}$, что и определяет характерный размер молекулы H_2O . Внутренняя электронная оболочка атома О с двумя спаренными электронами на S -орбитали остается практически невозмущенной. Кислород «оттягивает» на себя электронную плотность и «обнажает» атомы Н, в результате чего молекула воды приобретает дипольный момент, направленный по оси симметрии молекулы от кислорода к водородам.

С точки зрения спектроскопии молекула водяного пара относится к классу асимметричных волчков, поскольку все три главных момента инерции у нее различны. Поскольку в молекуле присутствуют два легких атома водорода, вращательные постоянные, обратно пропорциональные главным моментам инерции, весьма велики. Для основного изотополога молекулы H_2^{16}O они составляют примерно 279,5, 437,2 и 823,0 ГГц. Это приводит к тому, что вращательный спектр молекулы H_2O очень нерегулярный с сильно разнесенными по спектру линиями и эффектом столкновительной связи линий (см. разд. 1.2.2)

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

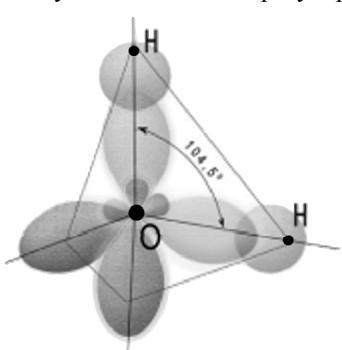


Рис. 3.2. Равновесная структура молекулы воды. Условно изображены SP -гибридизированные орбитали внешней электронной оболочки атома О и S -орбитали атомов Н. Внутренняя электронная оболочка атома О не показана

Линии H_2O весьма интенсивны, во-первых, из-за тех же больших вращательных постоянных, что приводят к малой статсумме (т. е. все молекулы газа оказываются распределенными по относительно небольшому количеству энергетических уровней), а во-вторых, из-за того что молекула обладает большим дипольным моментом. Его величина 1,8546(6) Д, соответствующая равновесной конфигурации молекулы, была экспериментально измерена с помощью эффекта Штарка [Clough, 1973].

Для идентификации линий, как обычно в молекулярной спектроскопии, используют комбинацию квантовых чисел, соответствующих переходу молекулы из нижнего вращательного состояния в верхнее. Вращательное состояние классического асимметричного волчка полностью характеризуется тремя проекциями полного углового момента на главные оси. Ту же информацию можно извлечь из величины полного углового момента и двух его проекций. Практически так же характеризуется квантовое вращательное состояние асимметричной молекулы. Для этого используется набор квантовых чисел J, K_a, K_c , соответствующих полному угловому моменту молекулы и двум его проекциям на оси симметрии молекулы в приближении вытянутого и сплющенного симметричного волчка [Townes, 1955].

Три фундаментальных колебательных состояния молекулы H_2O (см. разд. 1.2.1) соответствуют симметричным (одновременное попеременное сжатие и растяжение О—Н-связей) и антисимметричным (сжатие одной О—Н-связи, сопровождаемое растяжением другой, и наоборот) колебательным движениям и изгибу (гармонические изменения угла между О—Н-связями без изменения их длины). Частоты этих колебаний в H_2^{16}O составляют примерно $v_1 = 109,6$, $v_3 = 112,6$ и $v_2 = 47,8$ ГГц соответственно, из чего следует, что все колебательно-вращательные переходы молекулы расположены далеко за пределами миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов. Тем не менее из-за межмолекулярных соударений часть молекул оказывается в возбужденных колебательных состояниях. Доля таких молекул невелика. Например, в равновесном водяном паре при комнатной температуре относительная часть молекул, находящихся в самом нижнем (однократно возбужденном изгибном) колебательном состоянии, составляет всего около 0,03 %. 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 миллиметровом и субмиллиметровом 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 (H_2^{16}O , H_2^{18}O , H_2^{17}O , HD^{16}O , HD^{18}O и HD^{17}O , с процентным содержанием соответственно 99,73, 0,200, 0,03719, 0,03107, 0,0000623 и 0,00001159) из девяти стабильных изотополов 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 частоты 22 ГГц и принадлежащей основному изотопологу в основном колебательном состоянии, используется запись, соответствующая изменению вращательного состояния молекулы, $J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J_{K_a, K_c} = 6_{1,6} \leftarrow 5_{2,3}$. При этом переходе растет величина полного углового момента и изменяются значения его проекций.

Можно упомянуть еще одну особенность основного изотополога молекулы воды, которая связана с наличием спина $1/2$ у ядра водорода (протона). Благодаря этому существует два спиновых изомера молекулы воды. Они соответствуют тому, что ядерные спины протонов в молекуле могут быть параллельны (общий ядерный спин равен единице) или антипараллельны (общий спин равен нулю). Соответствующие состояния называют *ортого-* и *пара-состояниями*. В силу статистики, связанной с перестановками тождественных ядер, отношение числа пара- и орто-состояний молекул в обычных условиях составляет $1/3$. Переходы между этими состояниями запрещены правилами отбора, поэтому водяной пар можно рассматривать как смесь, состоящую на 25% из пара- и на 75% из орто-молекул воды (ортово-вода и пара-вода).

Полный угловый момент молекулы \mathbf{F} является векторной суммой орбитального момента \mathbf{J} и ядерного спина \mathbf{I} . При спине, равном единице, по общему правилу сложения моментов это означает, что возможны только три значения полного углового момента, соответствующие трем возможным ориентациям спина относительно орбитального момента. Следовательно, в орто-воде каждый вращательный уровень расщеплен на три подуровня (для их идентификации используют квантовое число F , которое в рассматриваемом случае может принимать три значения, равные $J - 1$, J и $J + 1$), между которыми могут происходить регулярные переходы. Такое расщепление называют *сверхтонкой структурой* вращательных уровней. Соответствующая сверхтонкая структура спектральных линий может наблюдаться в эксперименте.

На диаграмме рис. 3.3 (справа внизу) показаны разрешенные переходы. На схеме молекулы (справа вверху) условно показана одинаковая направленность спинов протонов. Наиболее интенсивные линии соответствуют переходам $F' \leftarrow F$ с правилами отбора $\Delta F = 1$ (отмечены на записи спектра и показаны более яркими стрелками на диаграмме уровней).

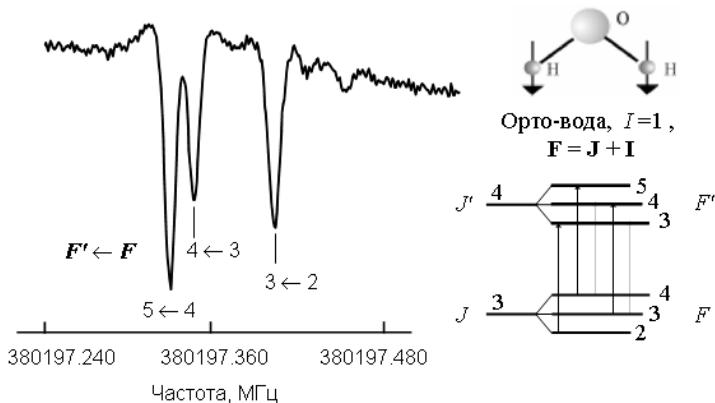


Рис. 3.3. Диаграмма сверхтонкой структуры уровней молекулы орто-воды на примере перехода $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$ (справа внизу) и экспериментальный спектр [Golubiatnikov, 2006] сверхтонких компонент вращательной линии (слева)

Расщепление невелико, поэтому для его исследования используются методы субдоплеровской спектроскопии (см., например, [Golubiatnikov, 2006] и ссылки там), однако его вклад может стать заметным при точном моделировании формы

диагностических атмосферных линий для интерпретации данных спутниковых наблюдений. Уровни пара-воды не расщепляются, и ее линии не имеют тонкой структуры.

Линии орто- и пара-воды можно различить по квантовым числам переходов. В состояниях с четным колебательным числом V_3 (соответствует номеру обертона фундаментальных колебаний с антисимметричным растяжением связей) в орто-молекулах четность K_a и K_c разная, а в пара-молекулах одинаковая. В состояниях с нечетным V_3 , наоборот, разная четность K_a и K_c соответствует пара-, а одинаковая — орто-молекулам.

Рассмотрение возможности нарушения отношения орто/пара в атмосферном водяном паре и, как следствие, изменение интенсивностей диагностических атмосферных линий, по мнению автора, не имеет оснований. Это следует из того, что в жидкой воде обмен атомами водорода между оказавшимися по соседству молекулами-мономерами H_2O происходит примерно за 10 пс (см. обзор [Magx, 2006]). Обмен быстро происходит и в твердой фазе, и даже если молекула воды оказалась в контакте (в матрице) с другими молекулами [Sliter, 2011]. И если представить, что по какой-то причине пара-ортобаланс в газовой фазе был нарушен, то протонный обмен, происходящий на атмосферной пыли, аэрозолях, в снежинках и в непрерывно образующихся и вновь испаряющихся атмосферных микрокаплях, восстановит следующее из статистики отношение 1/3.

Перечисленные особенности молекул воды приводят к тому, что ее линии 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 частоты 22 ГГц и $3_{1,3} \leftarrow 2_{2,0}$ вблизи 183 ГГц (см. рис. 3.1). Обе эти линии 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. Исследованиям параметров этих линий и сравнительному анализу результатов этих исследований будет уделено особое внимание.

В субмиллиметровом 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. Почти все они хорошо видны на рис. 3.1. Исследованиям именно этих линий, представляющих наибольший интерес для спектроскопических приложений, и посвящен следующий раздел. В нем приводится ретроспективный обзор всех известных исследований атмосферных линий с помощью резонаторных спектрометров, а затем полученные параметры линий сравниваются с данными других исследований.

Экспериментальные исследования

22-ГГц линия

Наличие спектральной линии поглощения в водяном паре вблизи частоты $0,78 \text{ см}^{-1}$ (23,3 ГГц, орто-вода) было теоретически предсказано в первой половине прошлого века на основе измерений линий вращательного спектра в ИК-диапазоне (см. [Dennison, 1940] и ссылки там).

Первое экспериментальное исследование этой линии было неожиданным образом стимулировано военными. Оно состоялось благодаря разработке мощных источников излучения 1-см диапазона для авиационных и морских радаров. При испытаниях выяснилось, что чувствительность радара при работе на определенных частотах очень сильно зависит от погодных условий, и в частности от влажности воздуха. Причиной оказалось то, что разработчики радаров того времени ничего не знали про атмосферные линии поглощения и частота радара совпала с резонансной линией водяного пара. Так, волей случая, ученым посчастливилось воспользоваться уже разработанными источниками излучения и всей соответствующей им волноводной и прочей вспомогательной техникой. С ее помощью поглощение излучения атмосферным воздухом было промерено в лабораторных условиях при атмосферном давлении, температуре 45°C и сильно различающихся (от 10 до $50 \text{ г}/\text{м}^3$) влажностях в диапазоне частот 17—40 ГГц [Becker, 1946]. Для исследования использовался очень высокодобротный ($Q \sim 600000—800000$) объемный неперестраиваемый резонатор, получивший название «эхо-ящик», хотя правильнее было бы назвать его комнатой — размер стенок «ящика», сделанных из листов полированной меди на деревянном каркасе, составлял около 2,5 м. Величина поглощения определялась по времени затухания мощности излучения внутри резонатора (см. разд. 2.1). Для равномерного распределения энергии по резонатору использовался «перемешиватель мод», по всем параметрам напоминающий мощный потолочный вентилятор. Мощность излучения измерялась с помощью 360 термопар, равномерно развешанных по всему объему камеры. Применение пары хром-константан с сечением проводников $0,025 \times 0,5 \text{ мм}$ обеспечило необходимую для таких измерений малую постоянную времени. Однородность исследуемой газовой смеси поддерживалась системой непрерывной циркуляции, которая позволяла увлажнять подаваемый в камеру воздух. Наличие значительного запаса мощности излучения (до 40 кВт), а также тщательность подготовки и проведения экспериментов обеспечили очень высокое, даже по современным меркам, качество полученных спектроскопических данных.

На рис. 3.4 приведены данные измерений [Becker, 1946] при влажности $30 \text{ г}/\text{м}^3$ в сравнении с расчетом поглощения с помощью МРМ.³

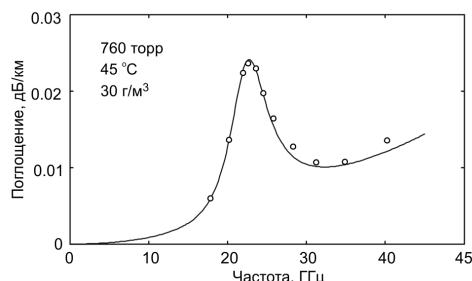


Рис. 3.4. Результаты лабораторных измерений [Becker, 1946] поглощения излучения во влажном воздухе в окрестности 22-ГГц линии (кружки) и расчетное поглощение в условиях эксперимента с помощью МРМ (сплошная линия)

Достоинством этого исследования является то, что авторы опубликовали не только значения определенных ими параметров спектральной линии, но и все основные результаты измерения коэффициента поглощения. Это позволяет заново обрабатывать эти данные с целью уточнения параметров линии и континуума в этой спектральной области с учетом постоянно появляющихся новых, все более точных данных о спектре атмосферного воздуха. В качестве примера такого уточнения можно указать на то, что для определения базовой линии спектрометра (см. разд. 2.3) поглащающая камера заполнялась сухим воздухом. Зарегистрированный спектр сухого воздуха (содержащий вместе с вкладом собственных потерь резонатора поглощение в атмосферном кислороде) вычитался из записей спектров влажного воздуха. При этом не учитывалось, что расположенная по соседству 60-ГГц полоса поглощения атмосферного кислорода дополнительно уширяется водяным паром (см., например, [Koshelev, 2015] и ссылки там). Это дает небольшую, но систематическую погрешность в определении параметров линии.

Для извлечения параметров наблюдаемой линии из полученных данных использовалась следующая модельная функция:

$$M(v) = C_1 \cdot v \cdot I_c^{VW}(v) + C_2 \cdot v^2, \quad (3.1)$$

где $I_c^{VW}(v)$ — функция формы резонансной линии Van Флека — Вайскопфа (1.99), а C_1 и C_2 — коэффициенты, значения которых варьируются при оптимизации функции к экспериментальным данным вместе с центральной частотой v_c и столкновительной полушириной линии Δv_c . В функции (3.1) используется выражение (1.100) учитывающее то, что энергия поглощаемого кванта излучения заметно меняется в пределах контура линии. Второе слагаемое одновременно учитывает вклад дальних крыльев других линий водяного пара и континуальное поглощение (см. разд. 1.3.1). Результаты оптимизации (3.1) к экспериментальным данным показаны на рис. 3.5. Они позволяют определить все основные параметры линии при 45 °C.

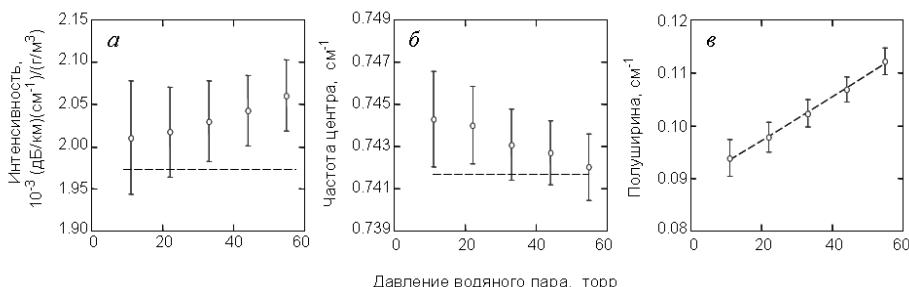


Рис. 3.5. Результаты оптимизации параметров функции (3.1) к экспериментальным данным работы [Becker, 1946]. Вертикальными линиями показана оценка статистической погрешности параметра (среднеквадратичное отклонение или 1σ)

Нормированная на влажность воздуха интегральная интенсивность линии (рис. 3.5, *a*) не должна меняться от влажности. Усредненная по всем экспериментальным спектрам интенсивность линии составила $4,41(10) \cdot 10^{-25}$ см/мол, что всего на 3 % превышает современное значение из базы данных HITRAN (пересчитанное к 45 °C по (1.97)) и согласуется с ним в пределах 3σ . Отметим, что погрешность расчетных интенсивностей, приведенных в HITRAN для диагностических атмо-

сферных линий воды составляет по оценкам спектроскопистов около 1 %, хотя экспертный совет базы дает более консервативную оценку в 5—10 %.

Частота центра наблюдаемой линии (рис. 3.5, б) и её ширина должны изменяться при изменении влажности в соответствии с (1.94). Усредненная по всем экспериментальным записям частота центра наблюдаемой линии определяется как $0,743(2) \text{ см}^{-1} = 22,28(6) \text{ ГГц}$, что в пределах статистической погрешности совпадает с высокоточным значением «центра тяжести» линии $22235079,85(5) \text{ кГц}$, которое получается из результатов более поздних измерений частот сверхтонких компонент этой линии методом провала Лэмба [Kukolich, 1969], если усреднить их с весом, равным их относительным интенсивностям. Отметим, что авторы [Becker, 1946], как минимум, в два с половиной раза завышают погрешность измерения частоты. Частота наблюдаемого центра совпадает на всех записях в пределах статистической погрешности, тем не менее наблюдается ее систематическое (практически линейное) уменьшение с ростом влажности, соответствующее параметру самосдвига $\delta_w = -1,61(14) \text{ МГц/торр}$.

Ширина линии (рис. 3.5, в) складывается из самоуширения и уширения воздухом. Общее давление газа и его влажность строго контролировались в эксперименте, что позволяет однозначно определить параметры столкновительного уширения давлением водяного пара $\gamma_w = 16,13(39) \text{ МГц/торр}$ и воздуха $\gamma_a = 3,49(2) \text{ МГц/торр}$.

Результаты исследования [Becker, 1946] знамениты еще тем, что именно они позволили впервые экспериментально подтвердить то, что форма линии Ван Флека — Вайскопфа лучше подходит для описания профиля широких атмосферных линий миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн, чем полная форма Лоренца [Van Vleck, 1945] или Гросса [Gross, 1955]. Это было сделано в работе [Hill, 1986]. Для сравнения различных форм линий был введен параметр асимметрии, характеризующий линейный перекос линии при отстройке частоты от ее центра на величину, равную полуширине линии:

$$R = \frac{I(v_0 + \Delta v) - I(v_0 - \Delta v)}{(I(v_0 + \Delta v) + I(v_0 - \Delta v))/2}, \quad (3.2)$$

где $I(v)$ — функция формы линии. Значения параметра R для формы Ван Флека — Вайскопфа хорошо согласуются с данными работы [Becker, 1946], а при использовании форм Лоренца или Гросса отличие теоретических от получающихся из измерений значений R значительно выходит за пределы максимально допустимых экспериментальных погрешностей.

Следующее тщательное исследование параметров этой линии делалось более 20 лет спустя [Liebe, 1969-1, 1969-2]. Для исследования использовался дисперсионный спектрометр [Thomson, 1968] на основе высокодобротного резонатора, заполняемого исследуемым газом. Источником излучения служил клистрон, частота которого контролировалась двумя способами: с помощью калиброванного резонатора (с относительной погрешностью $\sim 5 \cdot 10^{-7}$) или волномера (погрешность $\sim 5 \cdot 10^{-6}$). Не-принципиальной отличительной особенностью этого спектрометра, по сравнению с рассмотренными в главе 2, было то, что непосредственно измеряемой величиной являлось изменение частоты собственной моды резонатора при заполнении его исследуемым газом (уравнения (2.27) — (2.29)). Это изменение связано с изменением показателя преломления n и, следовательно, скорости распространения излучения в резонаторе $c = c_0/n$, где c_0 — скорость в вакууме. Коэффициент поглощения в ис-

следуемом образце однозначно определяется по показателю преломления с использованием соотношений Крамерса — Кронига для комплексной диэлектрической проницаемости среды (см., например, [Ландау, 1982], с. 393—396). Для повышения точности измерений в спектрометре использовался принцип одновременного возбуждения в резонаторе двух мод на кратных частотах, так что частота одной моды оказывалась на линии поглощения (в районе 22 ГГц), а вторая — вне ее (около 11 ГГц). Это позволяло при сканировании частоты источника излучения определять с высокой точностью сдвиг частоты 22-ГГц моды относительно 11-ГГц моды по времени между импульсами, соответствующими возбуждению высокочастотной и низкочастотной мод резонатора. Для калибровки спектрометра резонатор заполнялся аргоном, показатель преломления которого не зависит от частоты. Получающаяся при этом чувствительность спектрометра по коэффициенту поглощения составляла по оценке авторов $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$.

Поглощение исследовалось при температуре 27 °C в чистом водяном паре [Liebe, 1969-1] и в смеси со всеми основными атмосферными газами, включая Не и CO₂ [Liebe, 1969-2], что важно для точного расчета параметра уширения линии воздухом. Измерения делались при относительно низких давлениях (до нескольких торр в газовых смесях и до ~20 торр в чистом водяном паре). Результат измерения интегральной интенсивности линии — $4,226(85) \cdot 10^{-25} \text{ см/мол}$ — оказался на 3,5 % ниже современного значения из HITRAN.

Измеренный параметр самосдвига частоты линии $\delta_w = -1,38 \text{ МГц/торр}$ хорошо согласуется с упоминавшимся выше результатом работы Беккера и Аутлера [Becker, 1946].

Параметры столкновительного уширения линии получились $\gamma_w = 17,99(18)$ и $\gamma_a = 3,751(19) \text{ МГц/торр}$. Приведенное здесь значение γ_a рассчитано из измерявшихся в работе [Liebe, 1969-2] параметров уширения линии давлением N₂, O₂, Ar и CO₂ с учетом их распространенности в атмосфере. Отметим, что применение для расчета упрощенного выражения (1.95) дает погрешность около 0,5 %, что соответствует максимальной статистической погрешности определения параметра уширения в работе [Liebe, 1969-2].

183-ГГц линия

Наличие линии поглощения водяного пара вблизи 6 см⁻¹ (пара-вода) также следовало из измерений линий в ИК-диапазоне [Dennison, 1940]. Приблизительный расчет частоты (6,15 см⁻¹) и интенсивности¹ линии был сделан в работе [King, 1947]. Ее первое экспериментальное наблюдение состоялось почти на 10 лет позже, чем линии у 22 ГГц, и 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 пуч-

¹ Пересчет найденного значения интенсивности с учетом хорошо известной в настоящее время центральной частоты перехода дает величину $7,894 \cdot 10^{-23} \text{ см/мол}$, что всего на 1,1 % больше современного значения из HITRAN.

кового спектрометра [Huissoon, 1971] и по методу провала Лэмба [Golubiatnikov, 2006].

Первое исследование параметров 183-ГГц линии при давлениях плоть 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 в этом спектрометре определялся на частоте собственной моды колебаний 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 с полуконфокальной системой из одного вогнутого и одного плоского зеркала диаметром около 23 см, разнесенных на 60—75 см, 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. Насколько данные этих измерений соответствуют реальности, можно судить по их сравнению с расчетом по МРМ (рис. 3.6).

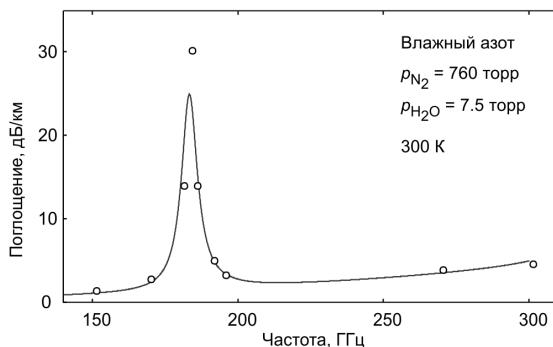


Рис. 3.6. Результаты лабораторных измерений поглощения [Frenkel, 1966-1] во влажном азоте в окрестности 183-ГГц линии (точки) и результат расчета поглощения в условиях эксперимента с применением МРМ (с учетом изменения параметров модели при смене сухого воздуха на чистый азот)

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 (ее ширина полагалась такой же, как и у 183-ГГц линии) 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]. 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 (1.95) 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 (см. гл. 2) [Кипнов, 2000; Третьяков, 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 (см. разд. 2.3). 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 в точности 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—90 % и $\pm 2\%$ при влажностях 0—10 %. Сухие атмосферные газы, перед тем как попасть в резонатор, пропускались через стеклянную колбу с дважды дистиллированной водой. Изменение скорости потока газа 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 негерметичного 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 0,2—0,5 % от насыщающей, или 40—100 $\text{мг}/\text{м}^3$) с точностью, достаточной, чтобы ее влияние на результаты обработки исследуемых спектров было меньше статистических ошибок измерений.

Широкодиапазонная запись спектра занимала несколько часов. Небольшие вариации поглощения, вызванные дрейфом температуры, влажности и давления, учитывались с помощью современной версии MPM, в которой число учитываемых линий и их параметры подстраивались соответственно анализируемому газу. По возможности использовались экспериментальные или расчетные данные (например, из HITRAN или [Gamache, 2003-1; Gamache, 2003-2]). При отсутствии и того, и друго-

го 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 исследуемого газа во время эксперимента получающийся коэффициент поглощения α представлялся в виде

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha, \quad (3.3)$$

где α_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

$$\Delta\alpha(T, P, H, v) = \text{MPM}(T, P, H, v) - \text{MPM}(T_0, P_0, H_0, v). \quad (3.4)$$

Возможные неточности параметров модели (при небольших отличиях текущих параметров от средних) вносят в такой пересчет пренебрежимо малый вклад.

Большое отношение сигнала к шуму 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 (1.100) и квадратичного по частоте (включая линейный и постоянный члены) полинома, учитывающего совокупный вклад в наблюдаемое поглощение крыльев других резонансных атмосферных линий и континуума. В качестве примера на рис. 3.7 показана экспериментальная запись линии в лабораторном атмосферном воздухе и результаты анализа ее формы с применением полного профиля Лоренца (1.98), Ван Флека — Вайскопфа (1.99) и Гросса (1.101).

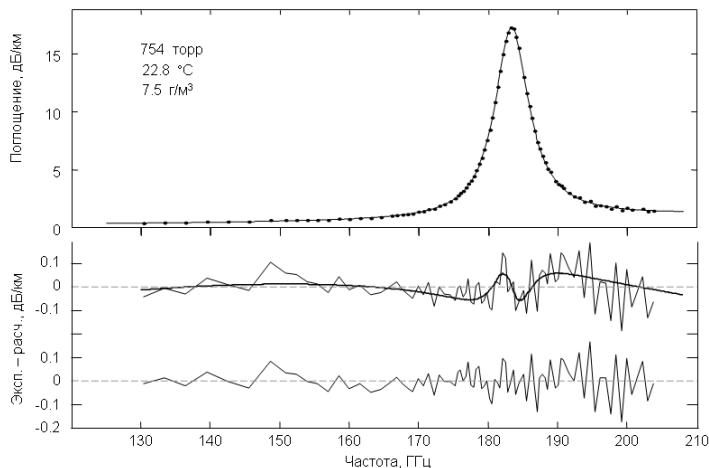


Рис. 3.7. Пошаговая запись (точки) 183-ГГц линии водяного пара в атмосферном воздухе и результат ее аппроксимации модельной функцией (линия). В нижней части в увеличенном масштабе ломанными линиями показаны остатки аппроксимации при использовании полной формы Лоренца (верхний) и Ван Флека — Вайскопфа (нижний), гладкой линией показан остаток, получающийся, если рассчитанное с применением формы Ван Флека — Вайскопфа поглощению аппроксимируется полной формой Лоренца

Отношение сигнала к шуму на записи, определяемое как отношение амплитуды линии на центральной частоте к среднеквадратичному отклонению экспериментальных точек от модельной функции, составляет около 270. Результаты аппроксимации наблюдаемого поглощения разными профилями совпадают с точностью до толщины гладкой линии в верхней части рис. 3.7. 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, особенно 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, 1969] о более точном соответствии модели Ван Флека — Вайскопфа широким атмосферным линиям миллиметрового 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/м³ [Tretyakov, 2003]. Интегральная интенсивность наблюдаемой линии рассчитывалась по найденным в результате оптимизации модельной функции амплитудам и ширинам по соотношению (1.80). На рис. 3.8 найденные значения 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 линейной функцией. В нижней части в увеличенном масштабе показаны отклонения экспериментальных точек от линии. Вертикальные линии соответствуют статистическим погрешностям измерений (3σ).

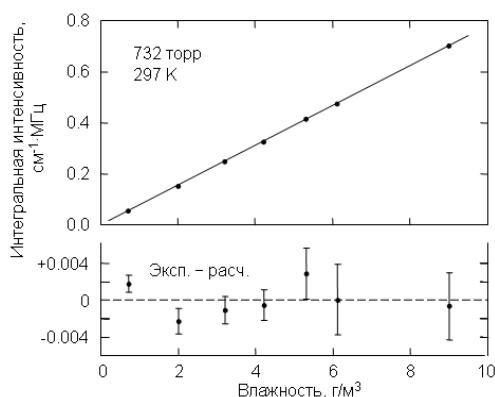


Рис. 3.8. Зависимость от влажности интегральной интенсивности 183-ГГц линии в смеси лабораторного воздуха с сухим азотом

Нормированная на концентрацию поглощающих молекул интенсивность линии, определяемая как тангенс угла наклона прямой, наилучшим образом проходящей через экспериментальные точки с учетом их погрешностей, 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 интенсивности с данными современных методов расчета свиде-

тельствует о высоком качестве того и другого. Именно такие совпадения дают спектроскопистам основание считать, что реальная погрешность, с которой известны интенсивности диагностических атмосферных линий, составляет около 1 %. Напомним, что приведенная в HITRAN оценка возможной погрешности интенсивности для данной линии составляет 5—10 %.

Частота центра v_c наблюдаемой в экспериментах 183-ГГц линии систематически оказывалась немного меньше, чем несмещенная давлением частота молекулярного перехода, известная из работы [Huissoon, 1971]. В первых экспериментах [Krupnov, 2000], в которых учет базовой линии спектрометра делался на основе расчета собственных потерь излучения в резонаторе (см. разд. 2.3), 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 его основные составляющие — азот и кислород. Они непрерывно продувались через камеру спектрометра для уменьшения влияния на результат измерений процессов адсорбции и десорбции молекул исследуемых газов 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 соответствующими параметрами столкновительного уширения линии. Эти измерения можно считать первыми лабораторными измерениями параметра сдвига одной из важнейших диагностических атмосферных линий. Полученные значения параметров в пределах приведенных статистических погрешностей согласуются с результатами более поздних высокоточных лабораторных измерений [Golubiatnikov, 2005-3] при давлениях газа до нескольких торр с применением спектрометра с радиоакустическим детектированием поглощения (спектрометр РАД¹).

Таблица 3.1

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

Уширяющий газ	γ , МГц/торр	δ , 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

Интересно отметить, что первое сообщение [Pamhrey, 2000] о проявлении 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, размещенного на борту орбитального спутника UARS [Barath, 1993], исследователи получили $\delta_a = -0,19(4)$ МГц/торр, а анализ данных радиометра ATLAS/MAS [Croskey,

¹ Принцип действия спектрометра РАД кратко представлен в разд. 3.1.2.

1992], 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 правильно. Особенностью лимбовых спутниковых измерений является очень большая длина трассы (до сотен километров), на которой формируется принимаемый сигнал, что обеспечивает высокую чувствительность метода к малым поглощениям. Несколько 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» [Pamhrey, 2000].

325-ГГц линия

Положение линии воды, соответствующей вращательному переходу $5_{1,5} - 4_{2,2}$ пара-молекулы 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, использующего гармоники частоты излучения клистрона [Lichtensten, 1966]. Первый метод дал оценку столкновительного уширения линии воздухом, а второй позволил установить ее частоту, которая была определена как 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] при комнатной температуре. Отношение сигнала к шуму 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. 3.9. Видно, что на профиль 325-ГГц линии в этих условиях очень сильное влияние оказывает низкочастотное крыло значительно (примерно на порядок) более интенсивной линии поглощения водяного пара вблизи 380 ГГц, соответствующей переходу $4_{1,4} - 3_{2,1}$. Кроме того, для точного анализа формы наблюдаемой 325-ГГц линии необходимо учитывать поглощение в практически незаметной на записи малоинтенсивной линии водяного пара $10_{2,9} - 9_{3,6}$ вблизи 321 ГГц (сплошная линия), а также крылья других резонансных линий (пунктир) и континуум (точечная).

Для определения параметров линий использовалась модельная функция вида

$$M(v) = C_1 \cdot v \cdot I_c^{VW}(v) + I_{321}^{VW}(v) + I_{380}^{VW}(v) + C_2 \cdot v^2 + C_3 \cdot v + C_4, \quad (3.5)$$

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.

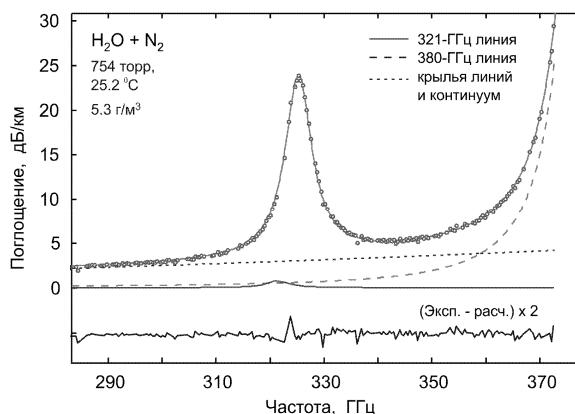


Рис. 3.9. Данные измерений (точки) спектра смеси паров H_2O с N_2 в окрестности 325-ГГц линии и их аппроксимации модельной функцией (3.5). В нижней части ломаной линией показан остаток аппроксимации

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). 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.

Таблица 3.2

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

Спектрометр	γ , МГц/торр		δ , МГц/торр		Интенсивность, см/мол.
	$\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$	
Резонаторный	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)	—

380-ГГц и 448-ГГц линии

Линии, соответствующие вращательным переходам орто-молекулы воды $4_{1,4}-3_{2,1}$ и $4_{2,3}-3_{3,0}$ вблизи 380 и 448 ГГц (см. рис. 3.1), как и в предыдущих случаях, были предсказаны из ИК-измерений. Их положение уточнялось с помощью микроволновых видеоспектрометров, работающих при низких давлениях, с допле-

ровской [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. Результаты экспериментальных исследований столкновительного уширения 380-ГГц линии основными атмосферными газами можно найти 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. 3.10) были получены с помощью нижегородского резонаторного спектрометра при комнатной температуре [Tretyakov, 2013-1]. Методика работы с газами была такая же, как и в двух предыдущих случаях при широкодиапазонных исследованиях 183-ГГц и 325-ГГц линий.

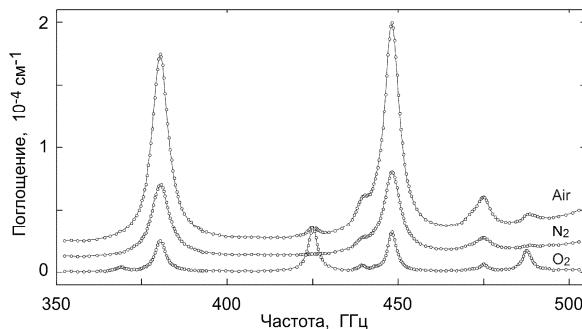


Рис. 3.10. Спектры атмосферного воздуха, азота и кислорода в смеси с водяным паром при атмосферном давлении, комнатной температуре и низкой влажности. Спектры азота и воздуха подняты соответственно на 10^{-5} и $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$

Сложность анализа спектров по мере продвижения в коротковолновую область сильно возрастает, что связано с регулярным ростом интенсивности линий (см. разд. 1.2.1) и, как следствие, с необходимостью учитывать все большее и большее число линий, попадающих в исследуемый диапазон. 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 H_2^{16}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); H_2^{18}O $4_{1,4} - 3_{2,3}$ (390,6 ГГц) и $4_{2,3} - 3_{3,0}$ (489,0 ГГц) и HD^{16}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 попадающие в этот спектральный диапазон 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 корре-

ляции. 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 сигнала к шуму. Поглощение, соответствующее этим линиям, а также всем остальным интенсивным линиям водяного пара и кислорода, лежащим за пределами рассматриваемого диапазона, рассчитывалось с помощью МРМ и вычиталось из всех 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 г/м³ (относительная влажность 3,4 %), воздуха — около 1,63 г/м³ (8,0 %), а при записи спектра кислорода она изменялась от 0,13 до 0,22 г/м³ (0,6—1,1 %). В таких условиях вклад континуального поглощения (преимущественно определяющегося влажностью газа) 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

$$M(v) = \sum_i C_i \frac{v}{v_{0i}} (I_c^{vw}(v))_i + C_1 \cdot v + C_2. \quad (3.6)$$

В ней суммируются профили Van Флека — Вайскопфа всех анализируемых линий. Дополнительные 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 Δv_c и положение центра v_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. 3.11 показан результат анализа записи спектра влажного азота.

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. Полученные в результате этого исследования значения параметров столкновительного уширения и сдвига линий водяного пара приведены в табл. П3.1 приложения 3.

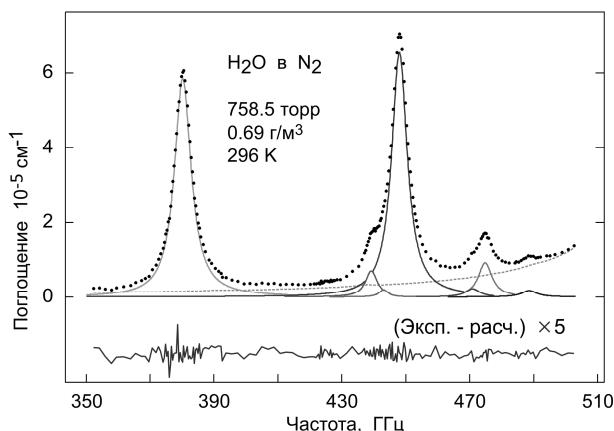


Рис. 3.11. Экспериментально измеренное поглощение во влажном азоте при атмосферном давлении и комнатной температуре (точки) и семь составляющих его резонансных спектральных линий (сплошные кривые), параметры которых определены в результате оптимизации модели (3.6) к экспериментальным точкам. Расчетный вклад крыльев линий, находящихся за пределами диапазона и континуума, показан гладкой точечной кривой. Внизу — остаток оптимизации в увеличенном масштабе

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.

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.

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 очень большое количество спектрометров, отличающихся друг от друга по тому или иному признаку. Однако, кроме принципа «пробного резонанса», на котором основаны резонаторные спектрометры (см. гл. 2), можно выделить всего два подхода, различающихся по общефизическому принципу действия и позволяющих исследовать молекулярные спектральные линии.

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, наполненный поглощающим газом (регистрация поглощения по принципу «на просвет»). Спектр коэффициента поглощения газа при этом можно найти, пользуясь выражением Бугера — Ламберта — Бэра (1.2):

$$\alpha(v) = -\frac{1}{l} \ln \left(\frac{W(v)}{W_0(v)} \right), \quad (3.7)$$

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

Второй подход связан с регистрацией изменения свойств газа при поглощении излучения. Примером является уже упоминавшийся в этой главе спектрометр РАД (с радиоакустическим детектированием поглощения) [Кирнов, 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 высокочувствительным микрофоном. В этом случае выходной сигнал спектрометра S пропорционален поглощенной газом мощности и при помощи тех же соотношений может быть представлен в виде

$$S \sim W_0 - W = W_0 \left(1 - e^{-\alpha(v)l} \right). \quad (3.8)$$

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

$$S \sim W_0 \cdot \alpha(v)l. \quad (3.9)$$

Преимуществом этого 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. Поскольку в этом случае, если нет поглощения, то нет и сигнала. 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 неконтролируемые и неизбежные 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 меняются и условия распространения излучения. Изменяется показатель преломления среды. Одного этого недостаточно, 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 сигнала к шуму.

Результаты исследования параметров 183-ГГц линии с помощью видеоспектрометров при больших давлениях можно найти в работах [Hemmi, 1968; Emery, 1972]. В первом случае длина ячейки составляла 164 м, а во втором 6 м. Характерные наборы данных приведены на рис. 3.12, где для сравнения показаны результаты расчета поглощения по современной версии МРМ для таких же экспериментальных условий. Аналогичные записи этих же линий с применением нижегородского резонаторного спектрометра можно найти на рис. 3.7 и 3.11.

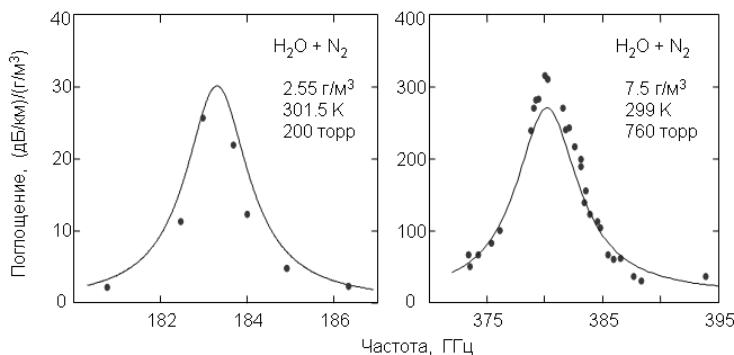


Рис. 3.12. Примеры измерения поглощения (точки) вблизи диагностических атмосферных линий при больших давлениях с применением видеоспектрометров ([Hemmi, 1968] слева и [Emery, 1972] справа) и результат расчета поглощения по современной версии МРМ для условий экспериментов (линии)

Эти исследования наглядно продемонстрировали бесперспективность подобных попыток для получения высокой точности измерений параметров спектральных линий.

Более высокая точность определения параметров линии с применением видеоспектрометров может быть достигнута при таких условиях, 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. 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 десятков до сотен миллиторр; при таких относительно низких давлениях на форму линии оказывает заметное влияние доплеровское уширение (см. разд. 1.2.2), что приходится учитывать при обработке данных. Характерный пример записи линии показан на рис. 3.13. 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, напри-

мер, от рис. 3.9, где внешне похожая кривая соответствует низкочастотному крылу интенсивной 380-ГГц линии.

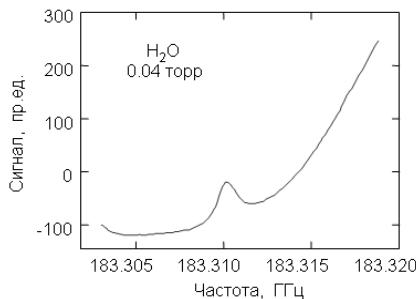


Рис. 3.13. Пример записи 183-ГГц линии с помощью видеоспектрометра [Goyette, 1990]

Рисунок 3.13 показывает, насколько сильно влияние интерференции излучения может проявляться даже при самых низких в таких экспериментах давлениях. Понятно, что это влияние может быть источником систематических ошибок при измерении параметров. Тем не менее его предварительный учет экспериментальным методом с применением выражения (3.7), а затем учет его возможного «недоучета» введением в модельную функцию профиля линии дополнительного квадратичного по частоте полинома позволяет измерять стокновительные параметры линии и их зависимость от температуры.

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 $W_0(v)$, 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 [Tretyakov, 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. фактически в одной 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, где газ взаимодействует с излучением. Даже поперечный размер ячейки много больше длины волны излучения, поэтому усреднение интерференции оказывается весьма эффективным. Увеличение длины радиоакустической ячейки для повышения чувствительности ограничено тем, что упругость мембранны микрофона при малых давлениях всегда меньше упругости газа и микрофон работает как приемник давления. Приращение давления, являющееся полез-

ным сигналом, при увеличении длины ячейки не увеличивается, так как в большинстве случаев, за исключением лишь самых интенсивных линий миллиметрового и субмиллиметрового диапазона ($\alpha \sim 1 \text{ см}^{-1}$), газ поглощает излучение и разогревается практически равномерно по всей длине ячейки. Увеличение общей мощности, поглощенной газом, при увеличении длины ячейки компенсируется таким же увеличением объема нагреваемого газа. 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. Пример записи профиля 183-ГГц линии с помощью спектрометра РАД приведен на рис. 3.14. Результаты применения РАД для исследования столкновительных параметров 183-ГГц линии можно найти 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.

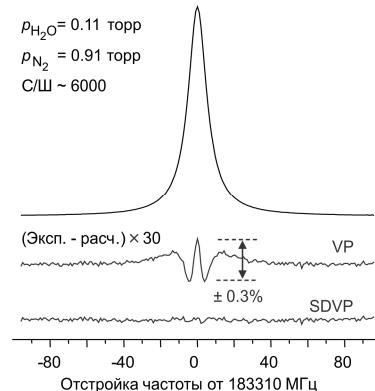


Рис. 3.14. Запись 183-ГГц линии во влажном азоте, полученная с помощью спектрометра РАД (верхняя кривая) и остатки оптимизации к записи профиля Фойгта (средняя линия) и профиля, учитывающего эффект «ветра» (см. разд. 1.2.2) (нижняя линия). Остатки показаны в 30-кратно увеличенном масштабе

К экспериментальному определению параметров уширения рассматриваемой линии давлением воздуха можно также отнести результаты *натурных измерений*, проведенных непосредственно в атмосфере по схеме видеоспектрометра с разнесенным 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 неста-

бильности термодинамических условий объекта исследования и невозможности их непрерывной регистрации на всех участках трассы.

В качестве примера на рис. 3.15 показаны результаты измерений из работы [Дрягин, 1966] и для сравнения результат моделирования поглощения в этих условиях с помощью современной версии MPM.

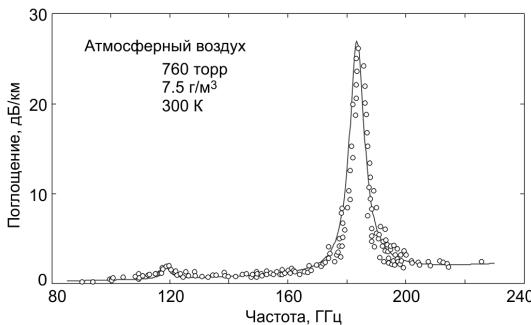


Рис. 3.15. Результаты измерения (точки) атмосферного поглощения на приземных трассах (по данным рис. 1 и 2 работы [Дрягин, 1966]) и рассчитанное (линия) для этих же условий поглощениe с помощью современной версии MPM

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 [Pumphrey, 2000] базирования. При таких измерениях калибранный высокочувствительный и, как правило, узкополосный приемник излучения регистрирует излучение молекул, вращательные 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. Отметим, что неполнота модели поглощения, неопределенность других 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 [Pumphrey, 2000].

Еще одним источником экспериментальных данных для сравнения могут служить спектральные измерения колебательно-вращательных линий водного пара в ИК-диапазоне. Основанием для этого является известный факт, что при столкновении молекул преимущественно происходит релаксация их вращательных состояний. Для молекулы H_2O детальный анализ этого был сделан в работах [Gamache, 2004-1, -2], где было показано, что, 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 , соответствующего полному угловому моменту молекулы. 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 широкодиапазонные колебательно-вращательные спектры водяного пара в чистом виде и в смеси с основными атмосферными газами 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 был получен в эксперименте, например, к принятой для большинства атмосферных баз данных температуре 296 К, с помощью соотношения (1.96). 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, например, значения параметров из работы [Golubiatnikov, 2005-1].

В тех случаях, когда параметр уширения воздухом определялся как сумма составляющих, соответствующих основным атмосферным газам, следует учитывать поправку, связанную с недостаточной адекватностью такой модели сухого воздуха. Оценку величины этой поправки можно найти в разд. 1.2.3. Пересчитанные таким образом результаты всех известных измерений параметров столкновительного уширения 183-ГГц линии давлением воздуха и водяного пара приведены на рис. 3.16. Известных данных о параметрах сдвига 183-ГГц линии давлением значительно меньше, чем об уширении. Все они собраны в табл. 3.3.

Таблица 3.3
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	-0,19(4)	[Bauer, 1989]
	-0,27(5)	[Pumphrey, 2000], MAS
	-0,069(16)	[Pumphrey, 2000], MLS
	-0,096(10)	[Tretyakov, 2003]
	-0,106	[Golubiatnikov, 2005-1]
	-0,106(390*)	[Payne, 2008]
		HITRAN

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

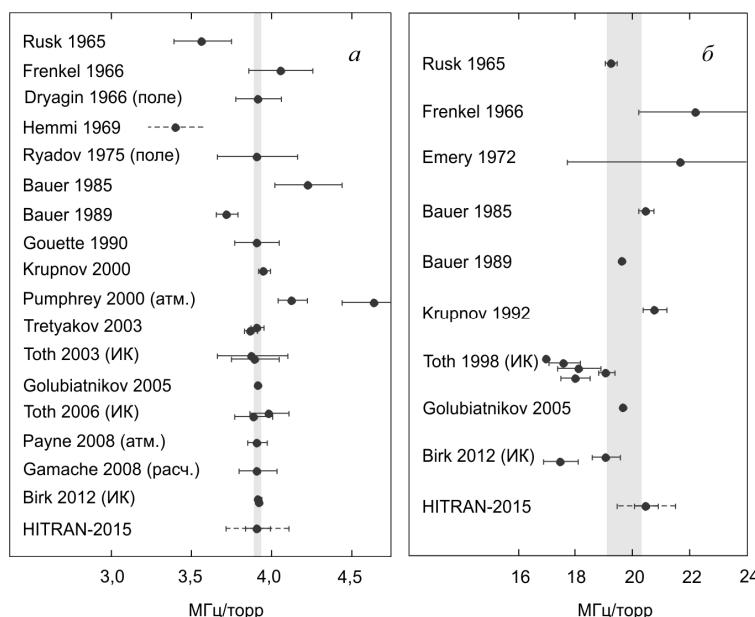


Рис. 3.16. Параметр столкновительного уширения 183-ГГц линии давлением сухого воздуха (а) и водяного пара (б) при 296 К по результатам различных исследований в хронологическом порядке. Затемненная область соответствует наиболее вероятному значению параметра и его погрешности

Рисунок 3.16 и таблица 3.3 наглядно демонстрируют проблему неизвестных систематических погрешностей измерений, широко обсуждавшуюся в литературе. Результаты даже очень тщательно проведенных исследований могут отличаться друг от друга, значительно выходя за пределы допустимых погрешностей измерений. Проблема возникает из-за того, что систематические погрешности очень плохо поддаются оценкам. Поэтому авторы обычно приводят лишь статистическую погрешность, соответствующую разбросу получаемых значений относительно используемой ими модели. Наиболее распространенными источниками систематической погрешности 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 получения 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, обзорные статьи [Gamache, 2004-1; Payan, 2005]), что для определения достоверного значения параметров линий необходимо

ходимы 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. Очевидно, что само по себе это не исключает возможности присутствия систематических ошибок. Но если резонаторный спектрометр используется в комплексе со спектрометром другого типа, то это позволяет быстро и эффективно выявлять и минимизировать возможные источники систематических ошибок.

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. 3.17, 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 экспериментальных точек от линий.

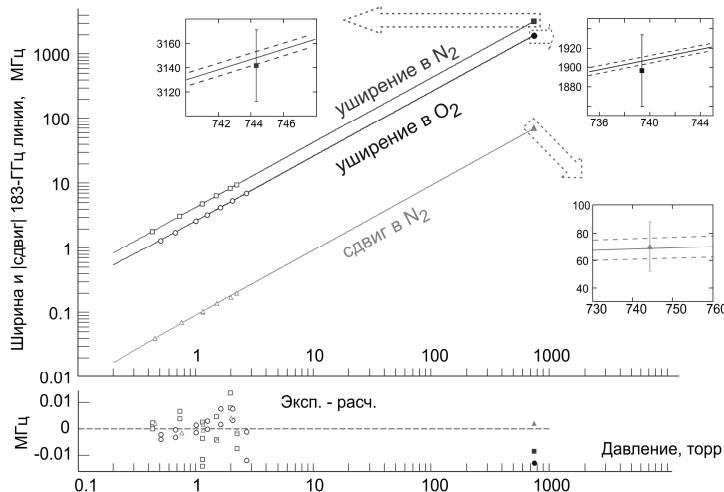


Рис. 3.17. Уширение и модуль сдвига (сдвиг частоты линии давлением азота отрицательный) давлением основных атмосферных газов 183-ГГц линии по результатам измерений с применением комплекса спектрометров

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 система-

тические 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. 3.16, *a*, откуда видно, что последующие измерения не привели к уточнению значения параметра.

Внимательное рассмотрение рис. 3.16 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; Hemmi, 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. 3.16, *a*). Однако параметр самоуширения (см. рис. 3.16, *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. Видно, что значения параметров, получающихся при лимбовых спутниковых радиометрических измерениях [Pumphrey, 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 [Payne, 2008] хорошо согласуются с высокоточными лабораторными 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. 3.16 это значение обозначено как Gamache, 2008).

3.1.2. Спектр кислорода

Молекула кислорода (здесь и далее подразумевается основной изотополог молекулярного кислорода $^{16}\text{O}_2$, естественная распространенность которого составляет более 99,5 %) является вторым после воды поглотителем миллиметрового и субмиллиметрового 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 (спаренные электроны), а два оставшихся свободные. Спаренные электроны отличаются друг от друга лишь направлением спина. Они образуют устойчивую систему, не имеющую ни собственного магнитного момента, ни спина. Удивительным, противоречивым и до сих пор не имеющим простого объяснения является следующий факт (см. теорию молекулярных орбиталей, например, [Vaggett, 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, моле-

кула кислорода имеет магнитный момент и молекулярный спин, как будто в ней имеется 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 это не так. Два электрона остаются на особом положении. В основном электронном состоянии молекулы (его обычно обозначают $^3\Sigma$) суммарный орбитальный момент этих электронов равен нулю, но их спины параллельны. Молекула обладает суммарным молекулярным спином S , модуль которого равен единице (одной постоянной Планка \hbar). В результате молекула имеет магнитный дипольный момент, что обеспечивает возможность ее взаимодействия с электромагнитным излучением и наличие вращательного спектра. Уравнения Максвелла симметричны относительно электрической и магнитной составляющих поля. Однако единица электрического диполя (дебай) соответствует примерно 100 единицам магнитного диполя (*магнетон Бора*), и следовательно эффективность магнитодипольного взаимодействия невелика по сравнению с электродипольным. Магнитный дипольный момент кислорода равен двум магнетонам Бора. Поэтому интенсивность линий кислорода значительно меньше интенсивности линий водяного пара. В силу фундаментальных принципов квантовой механики, связанных с тождественностью одинаковых ядер, энергетические уровни с четным значением квантового числа, характеризующего вращательное состояние молекулы, отсутствуют.

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: когда спин и орбитальный момент одновы направлены, противоположны и ортогональны. Квантовое число 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, соответствующих различным проекциям спина, т. е. спин-вращательное взаимодействие в молекуле O_2 расщепляет каждый вращательный уровень молекулы на три подуровня, которые называют уровнями *тонкой структуры* (рис. 3.18).

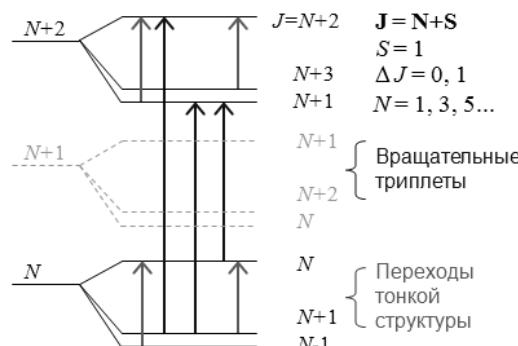


Рис. 3.18. Фрагмент диаграммы вращательных уровней молекулы кислорода. Запрещенный из-за симметрии вращательный уровень (четные N) показан пунктиром. Стрелки — разрешенные правилами отбора переходы при поглощении кванта излучения

Правило отбора для магнитодипольных переходов $\Delta J = 0, 1$ обуславливает два типа разрешенных переходов. Это переходы с изменением вращательного состояния (вращательные переходы с изменением N) и переходы между уровнями тонкой структуры внутри вращательного состояния (без изменения N), соответствующие переориентации спина. Вращательные переходы образуют в спектре характерные триплеты. Энергии чисто вращательных уровней ($J = N$) и соответствующие частоты переходов можно рассчитать, пользуясь выражениями (1.23) и (1.24). Расстояние между линиями в триплетах соответствует величине тонкого расщепления вращательных уровней. Оно составляет около 60 ГГц. Два первых триплета, соответствующих переходам $N = 3 \leftarrow 1$ и $N = 5 \leftarrow 3$ с центрами около 420 и 780 ГГц, видны на рис. 3.1. Величина тонкого расщепления уровней 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 (см. рис. 3.1). Исключение составляет линия самого нижнего перехода $J = 1 \leftarrow 0, N = 1$, частота которой оказывается примерно вдвое больше (118,75 ГГц). Теоретическое описание величины расщепления вращательных уровней и выражения для вычисления частот линий тонкой структуры в спектре кислорода можно найти в работе [Miller, 1953]. Наиболее точные в настоящее время значения вращательных констант и констант тонкой структуры молекулы $^{16}\text{O}_2$ приведены в [Drouin, 2010].

Среди переходов тонкой структуры можно выделить две серии (иногда говорят две *ветви*) переходов. Одни идут с нижнего уровня тонкой структуры на верхний, а другие — со среднего уровня на верхний (см. рис. 3.18). Формально их различают по знаку изменения квантового числа J : переходы, при которых полный угловой момент уменьшается ($J \leftarrow J+1, \Delta N = 0$ или $J' \leftarrow J = N \leftarrow N+1$), обозначают как N^+ , а переходы с увеличением полного углового момента ($J \leftarrow J-1, \Delta N = 0$ или $J' \leftarrow J = N \leftarrow N-1$), соответственно, как N^- . Вид 60-ГГц полосы кислорода в атмосферном воздухе при нескольких давлениях, а также положения и относительные интенсивности линий N^+ - и N^- -ветвей приведены на рис. 3.19.

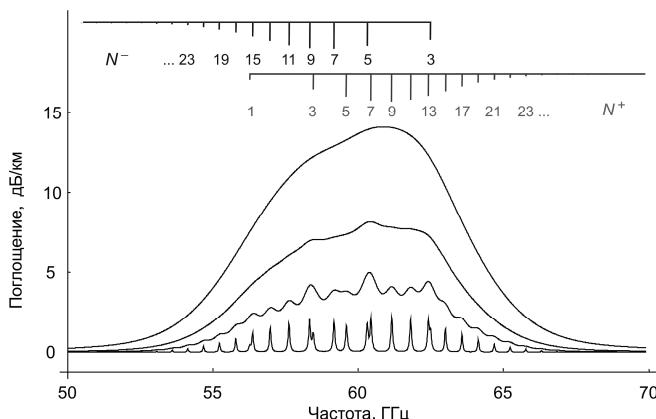


Рис. 3.19. 60-ГГц полоса кислорода в атмосферном воздухе при комнатной температуре и давлениях (снизу вверх) 20, 200, 400 и 760 торр по данным МРМ. В верхней части вертикальными линиями отмечены положения и относительные интенсивности линий тонкой структуры, формирующих полосу

Говоря о спектре кислорода, надо учитывать, что для магнитодипольных переходов оказываются ненулевыми матричные элементы дипольного момента (1.34), соответствующие переходам из исходного состояния в то же самое состояние ($\Delta N = 0, \Delta J = 0$). Это так называемые *нерезонансные переходы*. Поскольку при нерезонанском переходе состояние молекулы не меняется, то центральная частота оказывается строго равной нулю¹. Однако столкновительное взаимодействие молекул приводит к неопределенности энергии их состояний. В пределах этой неопределенности возможны переходы с ненулевым изменением энергии, удовлетворяющие правилам отбора $\Delta N = 0; \Delta J = 0$. Нерезонансный переход полностью подобен резонансному между двумя различными энергетическими уровнями, неопределенность энергии которых обусловлена столкновениями, и его профиль также описывается профилем Ван Флека — Вайскопфа. Но равенство нулю центральной частоты такой резонансной линии приводит к тому, что ее профиль даже при небольшой отстройке частоты от «резонанса» вырождается в постоянное, не зависящее от частоты поглощении (его не следует путать с нерезонансным поглощением, связанным с неидеальностью газа (см. разд. 1.3)). Это поглощение называют «дебаевским» в честь П. Дебая, фактически предсказавшего этот эффект при анализе дисперсионных свойств полярных жидкостей:

$$\alpha_D(v, p, T) = \frac{8\pi^2 n \mu^2}{3kTc} \frac{\gamma_D p}{v^2 + (\gamma_D p)^2}, \quad (3.10)$$

где γ_D фактически является коэффициентом столкновительного уширения линии поглощения на нулевой частоте (ср. с (1.44) и (1.99)). Классическое объяснение дебаевского поглощения в кислороде предложено в работе [Van Vleck, 1947]. Магнитный дипольный момент, вызванный движением тех же электронов, которые обуславливают молекулярный спин, не может быть связан с остовом молекулы так жестко, как электрический дипольный момент. Соударения молекул вызывают изменения взаимной ориентации векторов орбитального углового момента \mathbf{N} и вектора спина \mathbf{S} . Поглощаемая энергия при нерезонансных переходах идет на восстановление их исходной взаимной ориентации. В состояниях с ортогональным расположением векторов \mathbf{N} и \mathbf{S} ($J = N$) у вектора спина больше свободы за счет возможности прецессии вокруг \mathbf{N} , поэтому наибольший вклад в нерезонансное поглощение вносят переходы в состояниях, когда \mathbf{N} и \mathbf{S} параллельны ($J = N \pm 1$), в которых требуется больше энергии на восстановление столкновительного возмущения. Интенсивности нерезонансных переходов на четыре-пять порядков меньше интенсивностей вращательных переходов и переходов тонкой структуры, тем не менее их вклад заметен в экспериментально наблюдаемых спектрах поглощения кислорода.

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 (см. разд. 1.2.2). В молекуле кислорода связь спина с орбитальным моментом слабая. Вектор спина прецессирует вокруг вектора углового момента.

¹ В интенсивность линии частота перехода входит как множитель. Поэтому для расчета интенсивности нерезонансных переходов используют близкие к нулевым «искусственные частоты», которые и приводятся в базах спектроскопических данных при обозначении соответствующих линий.

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 лишь к мгновенному изменению оси квантования спина, совпадающей в данном случае с вектором орбитального момента, а собственное движение спина продолжается практически без изменения (ср. с переключением двухчастотного осциллятора из разд. 1.2.2). Контуры всех линий тонкой структуры кислорода перекрываются друг с другом настолько, что при атмосферном давлении все они сливаются 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.

На рис. 3.20 в качестве примера приведена диаграмма уровней, демонстрирующая столкновительную связь серий N^+ - и $(N+2)^-$ -линий тонкой структуры (ср. с рис. 1.13).

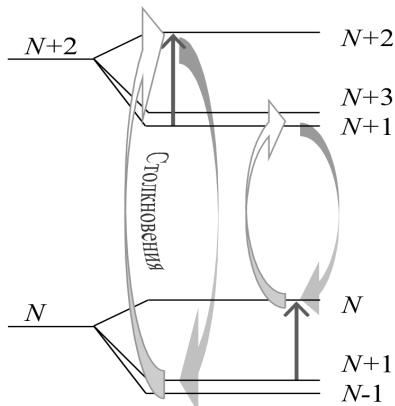
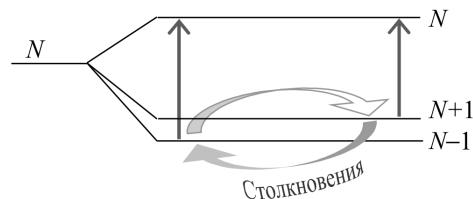


Рис. 3.20. Диаграмма столкновительной связи пары переходов тонкой структуры молекулы кислорода. Разрешенные излучательные и столкновительные переходы, участвующие в спектральном обмене, показаны соответственно обычными и фигуральными стрелками

При построении диаграммы использовался тот факт, что преимущественными переходами при соударениях являются такие, при которых соблюдаются правила отбора для излучательных переходов, т. е. в большинстве случаев при соударениях молекула либо перейдет в соседнее вращательное состояние, либо останется в исходном. Известно, что разрешенными, хотя и с меньшей вероятностью, даже в полярных молекулах являются также столкновительные переходы с $\Delta J = 2, 3, \dots$. Из-за слабой связи спина с орбитальным моментом в молекуле кислорода столкновительные переходы с любого на любой подуровень тонкой структуры в пределах ближайших вращательных состояний с $\Delta J = 2, 3, 4, \dots$ намного более вероятны, чем аналогичные столкновительные переходы полярных молекул. Исходя из этого, можно легко нарисовать диаграммы, аналогичные рис. 3.20, для связи трех оставшихся пар ($(N)^+$ и $(N+2)^+$; $(N)^-$ и $(N+2)^-$; $(N)^-$ и $(N+2)^+$), показанных на рис. 3.18 излучательных переходов тонкой структуры, принадлежащих двум соседним вращательным состояниям. Еще более простой оказывается диаграмма столкновительной связи между переходами N^+ и N^- в одном и том же вращательном состоянии (рис. 3.21). Таким образом, все линии тонкой структуры кислорода, включая отдельно расположенные

женную 118-ГГц линию, столкновительно связаны друг с другом. Величина связи пары линий тем больше, чем больше вероятность соответствующих столкновительных переходов, больше относительное число молекул газа, способных совершать такие переходы (т. е. больше статистический вес соответствующих уровней), и меньше разность центральных частот линий. Отметим, что столкновительная связь оказывает влияние на форму линий не только обычных резонансных, но и «нулевых» переходов.

Рис. 3.21. Диаграмма столкновительной связи переходов тонкой структуры кислорода в одном вращательном состоянии



Для теоретического описания результата столкновительной связи группы линий используют так называемую *матрицу столкновительной релаксации* (матрица столкновительного взаимодействия). 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 конкретной пары линий определяется вероятностью соответствующих столкновительных переходов, обеспечивающих связь линий (диаграммы на рис. 3.20, 3.21 и их аналоги). Диагональные элементы матрицы, формально соответствующие взаимодействию линии «сама с собой», являются коэффициентами столкновительного уширения соответствующих линий. 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 (существенными являются только соседние с диагональными элементами матрицы) 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 (см. (1.89), (1.92) и (1.100)):

$$\alpha_{band}^{\text{band}}(v) = \sum_i \frac{\alpha_{abi}}{\pi} \left(\frac{v}{v_{0i}} \right)^2 \left(\frac{\Delta v_{ci} + Y_i \cdot (v - v_{0i})}{(v - v_{0i})^2 + \Delta v_{ci}^2} + \frac{\Delta v_{ci} - Y_i \cdot (v + v_{0i})}{(v + v_{0i})^2 + \Delta v_{ci}^2} \right). \quad (3.11)$$

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

$$\begin{aligned} \alpha_{band}^{\text{band}}(v) &= \sum_i \frac{\alpha_{abi}}{\pi} \left(\frac{v}{v_{0i}} \right)^2 \left(\frac{\Delta v_{ci} \cdot (1 + G_i) + Y_i \cdot (v - v_{0i} - D_i)}{(v - v_{0i} - D_i)^2 + \Delta v_{ci}^2} + \frac{\Delta v_{ci} \cdot (1 + G_i) - Y_i \cdot (v + v_{0i} - D_i)}{(v + v_{0i} + D_i)^2 + \Delta v_{ci}^2} \right) \\ D &= d \cdot p^2, \quad G = g \cdot p^2, \end{aligned} \quad (3.12)$$

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

Если взаимодействие усиливается (например, с ростом давления газа), 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.

Вклады эффекта интерференции линий 1-го и 2-го порядка по давлению в профиль 60-ГГц полосы при атмосферном давлении и комнатной температуре, соответствующие выражениям (3.11) и (3.12), показаны на рис. 3.22. Вклад 0-го порядка соответствует сумме профилей линий полосы без учета эффекта. Поправка 1-го порядка соответствует разности поглощения, посчитанного по формуле (3.11), и вклада нулевого порядка. Поправка 2-го порядка соответствует разности поглощений, высчитанных по формулам (3.11) и (3.12).

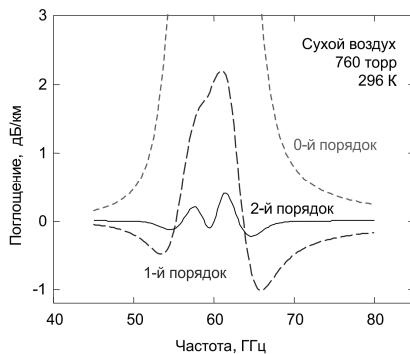


Рис. 3.22. Вклады столкновительной связи линий тонкой структуры кислорода первого (крупный пунктир) и второго порядка (сплошная линия) по давлению в профиль поглощения 60-ГГц полосы при атмосферном давлении и комнатной температуре, рассчитанные с применением МРМ [Makarov, 2011]

Косвенным 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 экспериментально установленный факт, что температурная зависимость параметров интерференции линий полосы отличается от соответствующих температурных зависимостей параметров уширения линий $\gamma(T)$. В обоих случаях сказывается температурная зависимость частоты соударений, которую можно аппроксимировать простейшим степенным выражением $(T_0/T)^{n_\gamma}$ (см. разд. 1.2.4). 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

$$y(T) = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_\gamma} \left(y_0 + y_1 \frac{T_0}{T} \right) \quad (3.13)$$

или несколько более удобная для интерпретации формула

$$y(T) = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_\gamma} \left(y_0 + y_1 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right), \quad (3.14)$$

в которой y_0 является параметром интерференции при температуре 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 (3.13) и (3.14) лишь тем, что в них вместо n_γ получается $2n_\gamma$. Это отличие возникает из-за того, что коэффициенты 1-го порядка пропорциональны сумме членов, включающих индивидуальные элементы матрицы столкновительного взаимодействия, каждый из которых характеризуется T -зависимостью частоты соударений, а для коэффициентов 2-го порядка сумму составляют произведения двух элементов. Выражения (3.13) и (3.14) используют при моделировании поглощения вместо их аналога (1.96), 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, соответствующих переходам с $\Delta J = 0$ (Q -полосы), 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. Его величина для линий, отвечающих малым N , составляет порядка нескольких мегагерц на гаусс [Hill, 1954]. Поэтому при давлениях близких к атмосферному столкновительное уширение намного превышает зеемановское и последнее никак не оказывается на форме наблюдаемого 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 (либо они не полностью скомпенсированы искусственно созданными магнитными полями), 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 (см., например, [Hartmann, 1994]). Исследования спектра кислорода вызваны также 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» в работе [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, [Prado, 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] и приведенным там ссылкам.

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 (до 76 дБ/км в максимуме) 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 (точность измерений составляла 10—20 %), выполненными методом вариации дальности приема на приземной трассе длиной 0,12—2,2 км [Lamont, 1948]. Результаты первых высокоточных измерений частот 25 линий (до $N = 25$) из спектра тонкой структуры при низком давлении с помощью видеоспектрометра с зеемановской модуляцией¹ можно найти в работе [Burkhalter, 1950]. Эти данные последовательно дополнялись и уточнялись многими исследователями [Gokhale, 1951; Mizushima, 1954; Zimmerger, 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], в которой тоже использовался видеоспектрометр с зеемановской модуляцией. Наименьшая погрешность определения частот (порядка нескольких килогерц) 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 ~1 кГц и предсказывать частоты

¹ Зеемановская модуляция оказалась удобной не только потому, что она позволяла организовать синхронное детектирование слабого сигнала поглощения на частоте модуляции, но и потому, что постоянный ток, пропускаемый через обмотку модулятора, в принципе позволял при правильно выбранной пространственной ориентации газовой ячейки скомпенсировать влияние магнитного поля Земли.

неизмерявшихся линий практически со столь же высокой точностью. Частоты наиболее значимых линий, найденные на основании этих констант, приведены в приложении (табл. П3.2), там же приведены расчетные значения интенсивностей линий 60-ГГц полосы в соответствии с данными HITRAN. Неопределенность расчета по оценкам спектроскопистов составляет около 1 %.

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; Zimmerman, 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 (см. рис. 3.19), что связано с уменьшением заселенности соответствующих уровней (см. разд. 1.2.1). Параметр столкновительного уширения тоже имеет плавную зависимость от вращательного состояния молекулы. Наиболее явно выраженным при этом является общее уменьшение параметра с ростом вращательного возбуждения. Это можно объяснить чисто классическим эффектом, связанным с инерционностью волчка: чем быстрее вращение, тем сильнее должно быть воздействие, приводящее к изменению состояния волчка, и тем стабильнее его состояние. Время столкновительной релаксации высоковозбужденных вращательных состояний больше, а параметр уширения, соответственно, меньше.

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*). Наиболее явно эффект выражен в чистых газах, когда резонансно взаимодействуют молекулы, находящиеся в одинаковых состояниях. Малое время столкновения в силу принципа неопределенности приводит к неопределенности вращательного состояния, и, следовательно, резонансное взаимодействие может происходить между молекулами, находящимися не только в одинаковых, но и в близких по энергии состояниях. Число молекул, с которыми молекулы-поглотители взаимодействуют резонансным образом, зависит от вращательного состояния поглотителя. Существенными факторами являются расстояние до ближайших уровней и их заселенность. Поскольку разность энергий между соседними вращательными состояниями растет квадратично, то очевидно, что наиболее сильно вращательный резонанс будет сказываться при небольших значениях вращательного квантового числа, когда при его увеличении одновременно увеличивается и число резонансных с ним состояний, и их заселенность. 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. В общем случае в качестве аппроксимирующей функции можно использовать, например, выражение вида

$$\gamma(m) = \frac{\sum_{i=0}^4 a_i m^i}{1 + \sum_{i=0}^4 b_i m^i}, \quad (3.15)$$

где m — вращательное квантовое число, а a и b — варьируемые параметры. Для параметров уширения линий 60-ГГц полосы кислорода подходит и более простая версия (3.15):

$$\gamma(N) = a_1 + \frac{a_2}{1 + a_3 N + a_4 N^2 + a_5 N^4}. \quad (3.16)$$

Коэффициенты функции (3.16), 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. 3.23). Значения коэффициентов, позволяющие воспроизводить экспериментальные данные об уширении линий [Tretyakov, 2005; Koshelev, 2015, 2016] (в МГц/торр при 296 К), приведены в табл. 3.4. 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.

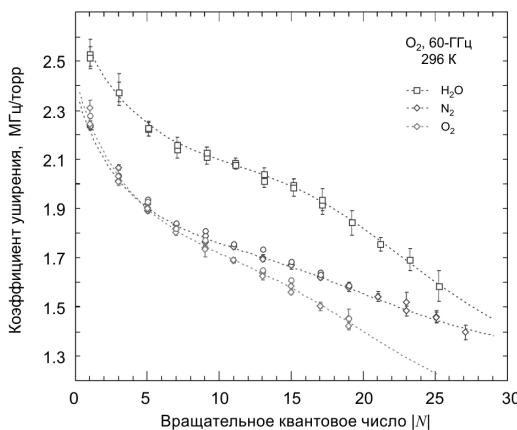


Рис. 3.23. Результаты измерений столкновительного уширения линий тонкой структуры кислорода давлением основных атмосферных газов (кружки — данные работы [Tretyakov, 2005], ромбы — [Koshelev, 2015], квадраты — [Koshelev, 2016]) и их аппроксимация функциями (3.16) с коэффициентами из табл. 3.4 (линии)

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 (1.96) 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 ± 15 кГц/торр.

Таблица 3.4

Коэффициенты эмпирической функции (3.16) для расчета параметров уширения линий тонкой структуры молекулы кислорода в различных вращательных состояниях

Коэффициент	γ_{O_2} (296)	γ_{N_2} (296)	γ_w (296)	γ_{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 (до нескольких торр) давлениях газов, когда столкновительная связь никак не проявляется и 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] — нерезонансного резонаторного спектрометра аналогичного тому, который позволил получить первые высокоточные данные о 22-ГГц линии H_2O [Becker, 1946] (разд. 3.1.1). 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 (рис. 3.24).

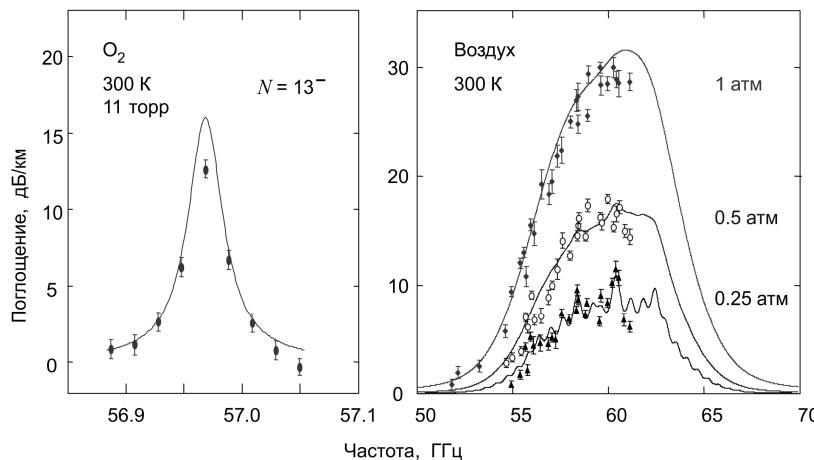


Рис. 3.24. Поглощение, измеренное с помощью «эхо-ящика» (точки-символы) [Artman, 1954], в чистом кислороде вблизи одиночной линии (слева) и в воздухе в пределах 60-ГГц полосы (справа). Сплошные линии — результат расчета по современной версии МРМ

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 по-

глощение 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 (или эффективное сечение столкновительного взаимодействия молекул) не является константой, величина которой в несильно сжатых газах определяется лишь свойствами молекул (см. разд. 1.2.2), 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, указанное 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 резонансной линии (3.11), учитывающей эффект столкновительной связи линий, было сделано в 1975 году [Rosenkranz, 1975].

Экспериментальным подтверждением разработанной теории столкновительной связи линий тонкой структуры кислорода стало обстоятельное исследование [Liebe, 1977], выполненное в Институте телекоммуникационных наук (США) с помощью дисперсионного резонаторного спектрометра [Liebe, 1975]. Работа проводилась под руководством Ганса Либе, занимавшегося вопросами практического моделирования распространения миллиметрового излучения в атмосфере и известного как разработчик модели МРМ [Liebe, 1989] и ее последующего развития и уточнения. Фактически работа [Liebe, 1977] 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 наглядно 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 (минимально обнаружимое изменение коэффициента поглощения составляло $\pm 0,05$ дБ/км) позволила измерить параметры уширения и интенсивности основных линий, составляющих 60-ГГц полосу, с относительной точностью 1—4 %. Измерения интенсивностей линий подтвердили точность теоретических расче-

тов [Van Vleck, 1947]. 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 полученные значения параметров отлично согласуются с современными данными. Относительное отличие параметров уширения линий полосы давлением воздуха от самоуширения (эффективность уширения воздухом) 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 (согласно современным данным) к значению этого параметра для наиболее интенсивных линий полосы (рис. 3.25).

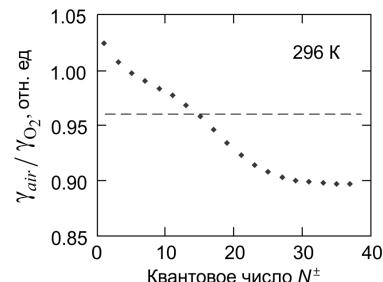


Рис. 3.25. Эффективность уширения линий 60-ГГц полосы воздухом. Точки — современные данные (см. табл. 3.4). Пунктир — значение 0,96, экспериментально определенное [Liebe, 1975] по линии $N = 9^+$

Температурная зависимость столкновительного уширения всех линий полосы в воздухе была оценена по результатам исследования уширения линии $N = 9^+$ в чистом кислороде при четырех температурах в диапазоне от 252 до 325 К. Оптимизация выражения (1.96) к этим данным с учетом погрешности измерений дает $n_\gamma = 0,84(4)$, что в пределах погрешности практически совпадает с современным значением 0,784(11) [Koshelev, 2016]. Однако в работе [Liebe, 1977] величина n_γ была округлена до 0,9, и это значение использовалось в ранних версиях МРМ.

Анализ результатов измерений поглощения в пределах профиля полосы в воздухе при давлениях 100—800 торр (данные, соответствующие 600 торр, приведены на рис. 3.26) позволил впервые определить значения коэффициентов y_i (см. (3.11), (1.92)), которые характеризуют столкновительную связь линий кислорода в первом приближении по давлению, что дало возможность адекватно моделировать атмосферное поглощение в этой области спектра.

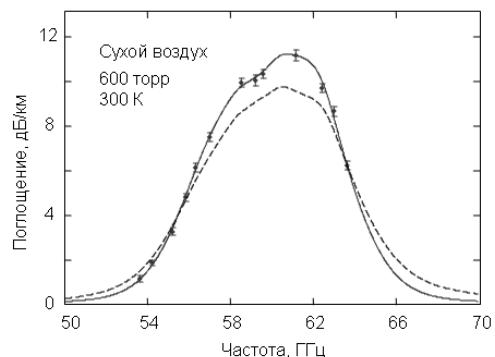


Рис. 3.26. Результаты измерения поглощения в атмосферном воздухе в диапазоне 60-ГГц полосы с помощью резонаторного спектрометра [Liebe, 1977] (точки). Сплошная линия — расчет по современной версии МРМ, для сравнения пунктир — модельное поглощение без учета эффекта столкновительной связи

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 (3.11) для моделирования профиля 60-ГГц полосы кислорода в воздухе, или в земной атмосфере есть условия, для которых нужно использовать более точное приближение (3.12), учитываящее эффекты 2-го порядка по давлению?

Для ответа на этот вопрос в Лаборатории реактивного движения (Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California), 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 (около 0,6 % на 60 ГГц и 2 % на 120 ГГц). Чувствительность спектрометра к изменению поглощения оценивалась как ± 1 дБ/км. Измерения поглощения в пределах полосы осуществлялись в чистом кислороде при повышенных давлениях (около 2 атм.) и пониженной температуре (до -11°C), 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 (рис. 3.27) 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.

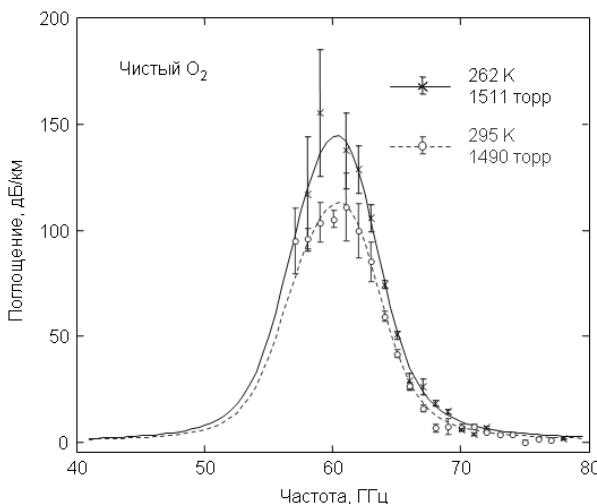


Рис. 3.27. Поглощение в чистом кислороде по данным работы [Read, 1988] (точки). Для сравнения линиями показаны результаты соответствующих расчетов по современной версии МРМ

Интересно отметить, что во всех трех перечисленных выше исследованиях 60-ГГц полосы с применением резонаторных спектрометров (рис. 3.24, 3.26 и 3.27) полученные экспериментальные данные находятся ближе к реальности (т.е. лучше согласуются с более точной современной моделью), чем к моделям поглощения, которые были получены авторами на основе этих данных или были использованы для их интерпретации.

Требование более точного моделирования распространения миллиметровых волн в атмосфере, выдвигаемое быстроразвивающимися методами радиолокации и радиометрии, привело к необходимости проведения исследования 60-ГГц полосы на качественно новом уровне, включающем детальные спектральные записи профиля поглощения и их теоретический анализ в широком интервале температур и давлений. Такая работа была организована в Институте телекоммуникационных наук (США) под руководством Ганса Либе. 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 больших ослаблениях. С его помощью было измерено более 5000 значений коэффициента поглощения излучения в искусственном воздухе (смесь кислорода с азотом в отношении 20,45 / 79,55) в диапазоне частот 49—67 ГГц с шагом 0,1 ГГц. Измерения проводились при одиннадцати давлениях от 1,3 до 101 кРа (соответствует высотам над поверхностью Земли от 0 до 30 км с шагом 3 км) и при трех температурах около 6, 30 и 54 °C. Научный отчет об этой работе и полученные экспериментальные данные [Liebe, 1991] находятся в открытом доступе на сайте Института телекоммуникационных наук.

В качестве примера на рис. 3.28 показаны результаты измерений, соответствующие температуре 6,05 °C и высотам над поверхностью от 0 (давление 760 торр) до 15 км (91 торр) с шагом 3 км, демонстрирующие впечатляющее количество и высокое качество полученных данных.

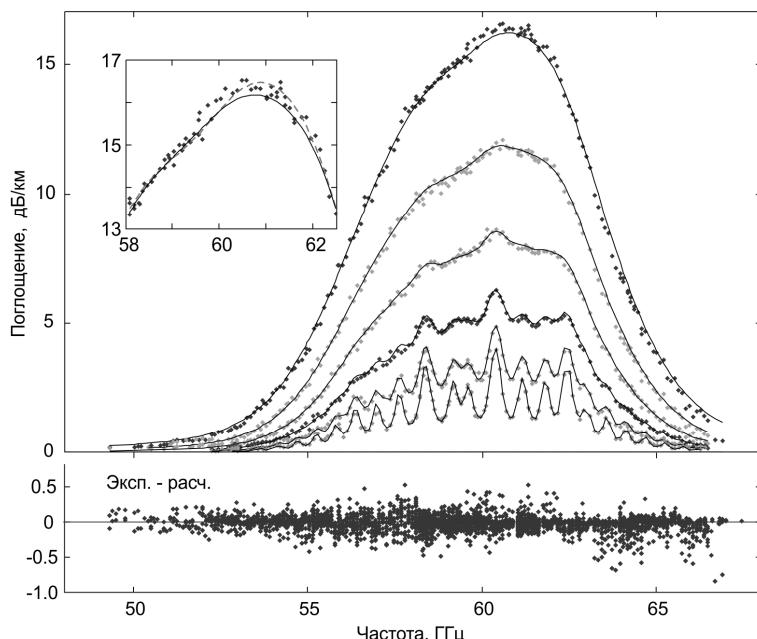


Рис. 3.28. Ослабление мощности излучения атмосферным кислородом [Liebe, 1991]. Сплошные линии — расчет по МРМ [Liebe, 1992]. На вставке — часть данных при давлении 760 торр. Пунктир — расчет по современной версии МРМ [Makarov, 2011] с учетом вклада интерференции линий 2-го порядка по давлению. Внизу — отклонение данных [Liebe, 1991] от расчета по МРМ-92

На основе этих данных были уточнены коэффициенты столкновительной связи линий полосы, с учетом их зависимости от температуры, и создана новая версия модели распространения миллиметровых волн в атмосфере МРМ-92 [Liebe, 1992]. Повышение качества моделирования проявляется в том, что стандартное отклонение экспериментальных точек от расчетов по новой модели (гладкие линии на рис. 3.28) оказывается примерно в два раза меньше, чем в предыдущей версии модели МРМ-89 [Liebe, 1989]. Опираясь на хорошее соответствие модели полученным данным, авторы МРМ-92 отмечают, что приближение (3.11) 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 (линейной по давлению) 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, наблюдающееся только при самой низкой температуре и максимальном давлении (верхняя серия на рис. 3.28), т. е. в условиях наиболее сильной интерференции линий.

Следующий цикл экспериментальных исследований профиля 60-ГГц полосы поглощения связан с созданием нижегородского резонаторного спектрометра [Кипров, 1999, 2000] (см. разд. 2.4). 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 [Кипров, 1999, 2000], указывали на возможное наличие систематических отклонений данных эксперимента от результатов расчета поглощения по МРМ-92.

Первые количественные измерения профиля полосы в чистом кислороде и атмосферном воздухе, выполненные с применением этого спектрометра, представлены в работе [Третяков, 2005]. Измерительный резонатор спектрометра был изолирован от окружающего воздуха полиэтиленовым чехлом. Базовая линия спектрометра (соответствующая собственным потерям резонатора) определялась экспериментально при заполнении резонатора чистым азотом. Исследуемый газ непрерывно продувался через камеру резонатора. Его температура и давление соответствовали лабораторным условиям. Относительная влажность газа непрерывно контролировалась с помощью высокоточного датчика (погрешность измерений 1—2 %). Для исследования использовался технически чистый кислород и атмосферный воздух из тщательно проветриваемого помещения. Влияние небольших вариаций температуры, влажности и давления во время экспериментов на результат измерения учитывалось с помощью расчета соответствующего изменения поглощения по МРМ (3.4).

Оказалось, что измеренный профиль поглощения полосы в атмосферном воздухе в среднем хорошо согласуется и с предшествующими измерениями [Liebe, 1991], и с расчетами по МРМ-92 (рис. 3.29, кривая А). Однако среднеквадратичный разброс экспериментальных точек в этих экспериментах (~0,05 дБ/км) получился в несколько раз меньше, чем в предшествующих. Это позволило выявить систематические отклонения измерений от модели. Вид отклонений оказался в значительной

степени совпадающим с теоретически предсказанный [Smith, 1981] формой поправки к профилю поглощения, связанной с вкладом эффекта столкновительной связи линий полосы 2-го порядка по давлению (рис. 3.29, кривая В). Это совпадение позволило авторам заявить о первом экспериментальном наблюдении проявления этого эффекта. Не имея, однако, достаточно данных для разработки модели поглощения, учитывающей эффекты 2-го порядка, они ограничились лишь уточнением коэффициентов интерференции 1-го порядка (рис. 3.29, кривая Б). Для атмосферного воздуха они оказались на несколько процентов больше соответствующих коэффициентов из МРМ-92. Для чистого кислорода коэффициенты у до этой работы не определялись. Полученные значения оказались примерно вдвое больше результата их теоретического предсказания в работе [Smith, 1991].

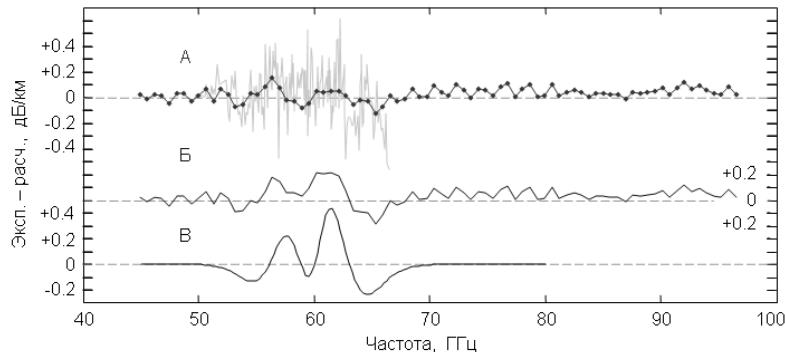


Рис. 3.29. Разность результатов измерений профиля 60-ГГц полосы в атмосферном воздухе при 755 торр и 22 °C [Tretyakov, 2005] (точки, соединенные линией) и расчетов по моделям МРМ-92 и МРМ-05 (А и Б соответственно). В зоне А показана аналогичная разность для данных [Liebe, 1991] при 760 торр и 30 °C (бледная линия). Вклад эффекта интерференции линий 2-го порядка [Makarov, 2011] в профиль полосы в условиях эксперимента (кривая В)

Интересно отметить, что полученная в результате этой работы модель поглощения (МРМ-05) при атмосферном давлении давала более заметные систематические отклонения от экспериментальных данных (рис. 3.29, кривая Б), 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 измерительный резонатор нижегородского резонаторного спектрометра был размещен в термостате, который обеспечивал более стабильные условия измерений, чем в предыдущих опытах, и позволял проводить исследования спектров атмосферных газов при атмосферном давлении в диапазоне температур от –30 до +60 °C. Были получены 15 записей профиля 60-ГГц полосы в атмосферном воздухе (рис. 3.30, а).

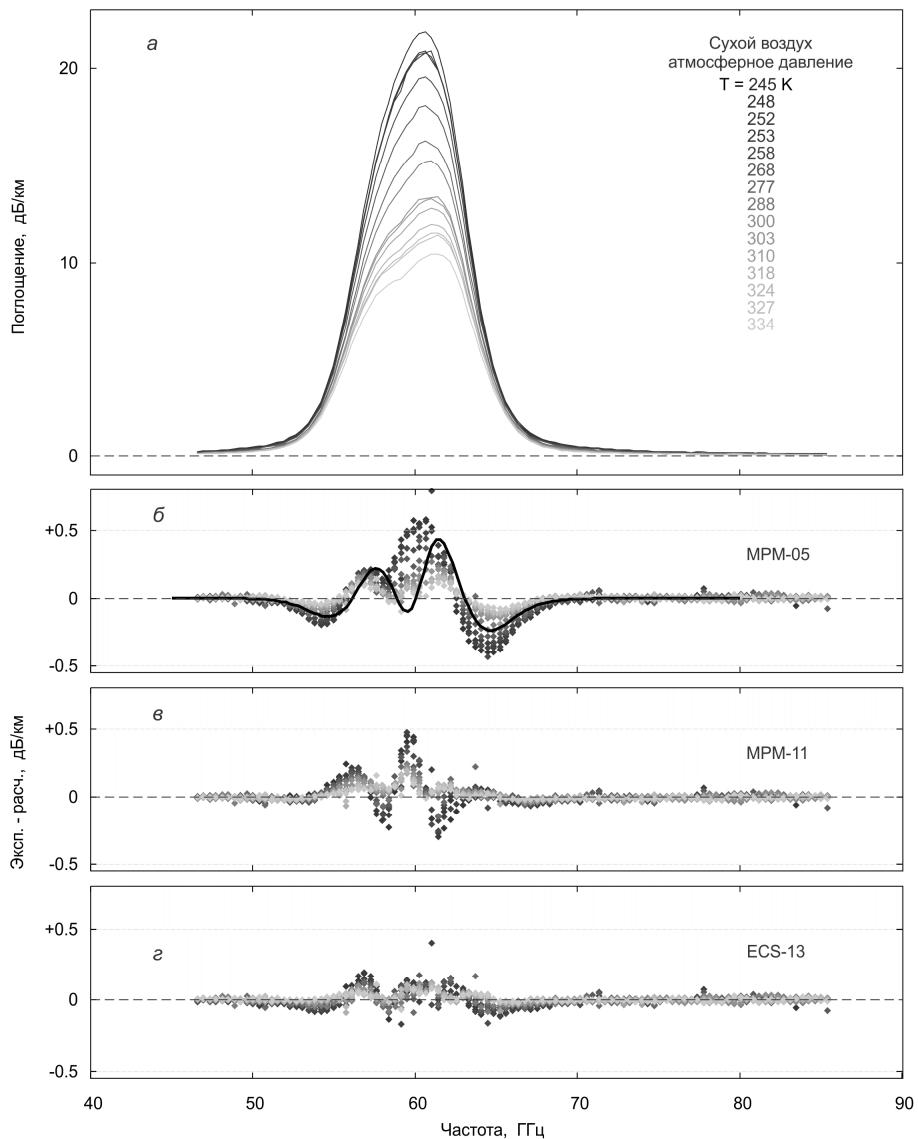


Рис. 3.30. Экспериментальные записи [Makarov, 2011] 60-ГГц полосы в сухом воздухе при атмосферном давлении и различных температурах (*α*) и разности измеренного и рассчитанного по различным моделям поглощения (соответственно, модели 1-го порядка [Tretyakov, 2005], 2-го порядка [Makarov, 2011] и обобщенная модель [Makarov, 2013]) — *β*, *γ* и *δ*. Сплошная кривая на рис. *β* — вклад эффекта интерференции линий второго порядка по давлению (см. рис. 3.22), рассчитанный по МРМ-11 для средних условий экспериментов

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 преды-

дущей работой. Основной особенностью, непосредственно связанной с проведением измерений при отрицательных температурах, было осушение воздуха. Для этого воздух пропускался через медную трубку, охлаждаемую с помощью жидкого азота. Атмосферная влага замерзала в трубке, а вылетающие оттуда снежинки задерживались плотным сухим холодным фильтром. Несмотря на тщательный выбор степени охлаждения и скорости потока воздуха, анализ данных показал, что концентрация кислорода в анализируемом газе 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 (77,4 К) немного ниже температуры конденсации кислорода (90,2 К), поэтому он мог намерзать на стенах холодной трубы. Поэтому концентрация O_2 оказалась варьируемым параметром, величина которого подбиралась по наилучшему среднему совпадению наблюдаемого профиля полосы с расчетом по МРМ-05. Это исключило возможность экспериментальной проверки интегральной интенсивности полосы, оценка погрешности расчета которой составляет в настоящее время один-два процента. Примерно такой же оказалась бы погрешность измерения, связанная с неопределенностью концентрации O_2 . Тем не менее это обстоятельство никак не могло повлиять на результат исследования эффекта интерференции линий, поскольку столь небольшие изменения заметно влияют на амплитуду полосы, но пренебрежимо мало меняют ее форму.

Стабильные условия обеспечили примерно в 5 раз более низкий уровень аппаратурного 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 (3.11) от экспериментальных данных (рис. 3.30, б) и использовать их для определения коэффициентов модели второго порядка (3.12).

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 (подробности можно найти в работах [Tretyakov, 2005; Makarov, 2011]). 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 (3.12) имеющимся экспериментальным данным, так и соответствующий теоретическим принципам, использованным при разработке модели (3.12), в частности, плавности зависимости коэффициентов от квантовых чисел линий (рис. 3.31), что существенно уменьшает число степеней свободы при поиске решения.

Найденные 15 наборов коэффициентов интерференции (y , g и d) позволили определить их температурные зависимости. На рис. 3.32 показаны температурные

зависимости нормированных на $(300/T)^{0.8}$ коэффициентов y для линий $N = 1^+, 17^+$ и 17^- . При обработке данных считалось, что $n_\gamma = 0.8$ для всех линий полосы.

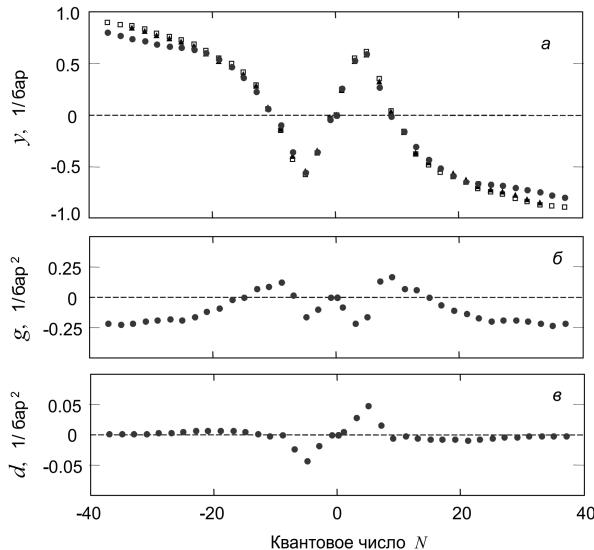


Рис. 3.31. Коэффициенты столкновительной связи первого (*а*) и второго (*б* и *в*) порядка для линий тонкой структуры кислорода в воздухе при 300 К. По оси абсцисс вправо и влево от нуля отложены значения квантовых чисел N^+ и N^- соответственно. Кружки — значения из работы [Makarov, 2011], треугольники и квадраты — из работ [Liebe, 1992; Tretyakov, 2005]

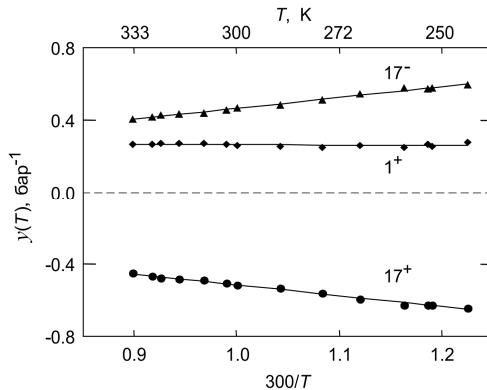


Рис. 3.32. Температурные зависимости нормированных на $(300/T)^{0.8}$ коэффициентов интерференции первого порядка y для линий $N = 1^+, 17^+$ и 17^- . Точки — значения, найденные из записей спектра (см. рис. 3.30, *а*), а линии — результат их линейной аппроксимации

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 оказывается весьма значительной.

Найденные в результате этой работы значения коэффициентов y_0 , y_1 , g_0 , g_1 , d_0 и d_1 , соответствующие выражению (3.12), приведены в табл. П3.3 (см. приложение 3).

Полученная таким образом модель поглощения (MPM-11), учитывающая эффект интерференции линий тонкой структуры кислорода до 2-го порядка по давлению включительно, существенно лучше описывала экспериментальные данные, чем предыдущая модель 1-го порядка MPM-05 (ср. рис. 3.31, в и б). Среднеквадратичное отклонение всего массива экспериментальных точек уменьшилось почти вдвое. Наибольшее улучшение описания достигнуто на крыльях полосы, что наиболее ценно для задач дистанционного зондирования, использующих радиометры именно этих диапазонов. Тем не менее довольно 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 явным образом указывало на неполную адекватность модели 2-го порядка для учета эффекта и стимулировало дальнейшее развитие теоретических методов.

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 (детали можно найти в работе [Makarov, 2013] и ссылках 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 строить матрицу, соответствующую столкновениям с условной усредненной молекулой воздуха, что, безусловно, является существенным приближением предложенной модели. Оно оправдано незначительным отличием в столкновительных параметрах соответствующих линий (см. рис. 3.23 и 3.25). Диагональные элементы матрицы взаимодействия, соответствующие коэффициентам столкновительного уширения линий, считались известными [Tretyakov, 2005] (значения для неизмерявшихся линий находились путем экстраполяции) и использовались для нормировки остальных элементов. Полуэмпирическое конструирование элементов матрицы включало использование трех настроенных параметров. Для определения их значений использовались те же экспериментальные данные, полученные на нижегородском резонаторном спектрометре, что и при создании модели MPM-11 [Makarov, 2011]. Значения настроенных 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 температурную зависимость, которая достаточно хорошо аппроксимировалась линейной функцией. Алгоритм численного расчета поглоще-

ния в 60-ГГц полосе атмосферного кислорода при любой заданной температуре и давлении на основе найденных таким образом значений настроенных параметров фактически является моделью поглощения (ECS-13). Ее соответствие экспериментальным данным видно на рис. 3.30, 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. 3.30 (около 100 точек по частоте), на современном персональном компьютере с помощью МРМ-11 происходит для пользователя мгновенно, то применение ECS-13 требует около минуты. 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 (см. разд. 1.2.2), была успешно решена путем аналитической аппроксимации [Humlíček, 1982]. В любом случае с учетом стремительного 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, составляющее при комнатной температуре всего около $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ даже в чистом O_2 , наоборот, создает дополнительные сложности.

Первое наблюдение 118-ГГц линии и первые оценки величины ее стокновительного уширения в чистом O_2 [Anderson, 1951; Hill, 1954] были сделаны с помощью видеоспектрометров с зеемановской модуляцией. Чтобы хоть немного увеличить отношение наблюдаемого сигнала к шуму авторы [Anderson, 1951] охлаждали кислород до -80°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 результатов в журнале «Nature» свидетельствует о высокой оценке значимости полученных данных. Для исследования использовался классический видеоспектрометр с генератором гармоник и супергетеродинным приемником. Особенностью работы, обеспечившей высокую чувствительность спектрометра, была газовая ячейка, длина которой составляла около 150 м. Исследование проводилось в чистом сухом кислороде при комнатной температуре (300 К) в очень широком 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. Данные измерений при давлениях от 8 до 760 торр представлены на рис. 3.33, где все они пересчитаны к давлению 760 торр в предположении, что линия уширяется давлением линейно и симметрично относительно центра (максимальная погрешность такого пересчета составляет менее 0,07 дБ/км, что значительно меньше ошибки измерений).

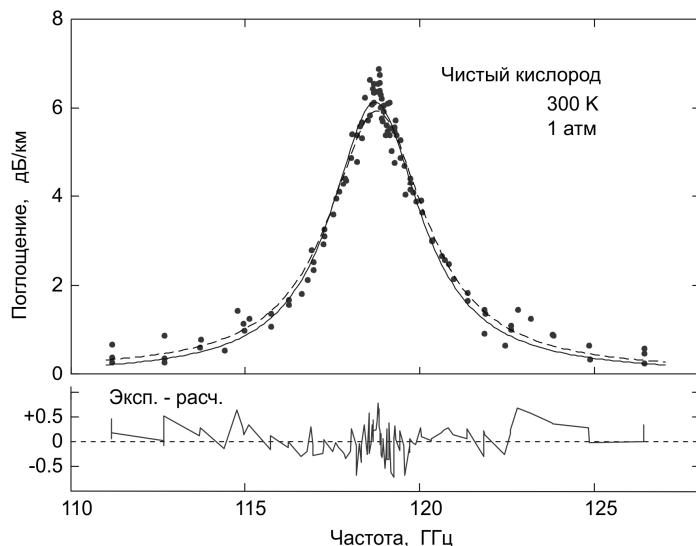


Рис. 3.33. Данные измерений поглощения в чистом O_2 [Schulze, 1963], пересчитанные к атмосферному давлению (точки). Сплошная линия — результат оптимизации профиля Ван Флека — Вайскопфа к данным измерений, пунктир — расчет по модели МРМ-05. Внизу показано отклонение данных от профиля Ван Флека — Вайскопфа

Оптимизация профиля Ван Флека — Вайскопфа к полученным данным давала заметный систематический остаток (нижняя часть рис. 3.33), что позволило авторам [Schulze, 1963] говорить о недостаточно точном соответствии этой теоретической 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 тоже связано с «эхом-ящиком» [Gimmestad, 1976]. Такой спектрометр был

создан в Лаборатории Резерфорда — Эплтона (Rutherford Appleton Laboratory (RAL)), Англия. Эффективная длина пути составляла 100 ± 1 м. Измерения проводились в чистом кислороде при 299 ± 2 К и $50,1 \pm 0,1$ торр. Результаты измерений в сравнении с расчетом по модели МРМ-05 представлены на рис. 3.34.

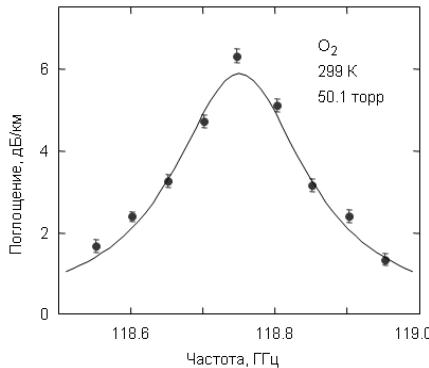


Рис. 3.34. Данные измерений поглощения в чистом O_2 [Gimmestad, 1976] (точки) и расчет по модели МРМ-05 (линия)

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от расчета составляет $\sim 0,2$ дБ/км. Однако 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 ± 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]. В спектрометре использовалось лишь характерное для резонатора эффективное увеличение длины взаимодействия. Измерения делались при таких давлениях газа (до нескольких торр), что ширина наблюдаемой линии была меньше ширины резонансной кривой. Небольшие размеры резонатора позволяли реализовать метод зеемановской модуляции и синхронного детектирования сигнала для наблюдения линий. Это дало возможность использовать для описания формы наблюдаемого сигнала аналитическое выражение, типичное для спектрометров электронного парамагнитного резонанса [Wahlquist, 1961], в которое столкновительная ширина входит как параметр. 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, связанных 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 118-ГГц линии в O_2 , N_2 и воздухе. Получающиеся значения n_γ составляют соответственно 1,04(11), 0,61(9) и 0,70(9).

Еще одно исследование 118-ГГц линии методом резонаторной спектроскопии было сделано в Лаборатории реактивного движения (Jet Propulsion Laboratory), США [Read, 1988]. Поглощение определялось по изменению ширины резонансного отклика при заполнении резонатора газом. Измерения делались при смещении частоты излучения вверх и вниз от положения максимума линии. Они выполнялись в чистом кислороде при нескольких давлениях в диапазоне от 50 до 100 торр при комнатной температуре и одно измерение было сделано при 262 К. Результаты измерений, пересчитанные к 300 К, представлены на рис. 3.35 в предположении, что крылья линии симметричны относительно ее центра.

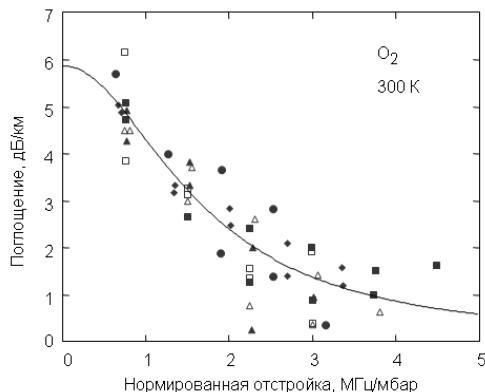


Рис. 3.35. Поглощение в чистом O_2 вблизи максимума 118-ГГц линии (разные символы соответствуют разным сериям измерений [Read, 1988]). Линией показан результат расчета по модели MPM-05

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 (формула (3.16) с соответствующими коэффициентами табл. 3.4), что свидетельствует об отсутствии систематических ошибок измерений.

Следующий цикл исследований параметров 118-ГГц линии связан с созданием нижегородского резонаторного спектрометра (см. разд. 2.4). Первые записи линии были сделаны непосредственно в лабораторном атмосферном воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении [Tretyakov, 2001]. Базовая линия спектрометра (или аппаратная функция, т. е. условное поглощение, соответствующее собственным потерям излучения в резонаторе) в этих опытах 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 (758 торр, 21 °C) и нулевой влажности. Затем к ним оптимизировалась модель Ван Флека — Вайскопфа (варьировались все параметры модели) 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. 3.36. Отношение сигнала к шуму 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. 3.36). Коэффициент уширения линии давлением воздуха получился равным 2,14(7) МГц/торр, что неплохо согласовывалось с результатами предшествующих исследований.

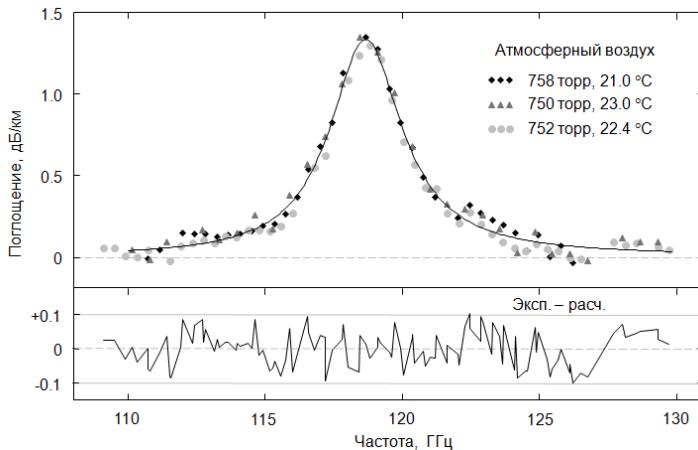


Рис. 3.36. Результаты первых записей 118-ГГц линии с помощью нижегородского резонаторного спектрометра [Tretyakov, 2001]. Данные трех экспериментов (разные символы) пересчитаны к поглощению в изолированной линии в сухом атмосферном воздухе при 758 торр, 21 °C. Внизу — разность между данными и оптимизированным 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 линейного по давлению 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. 3.33 (частично пересчитанных от низких давлений, при которых сдвиг должен быть меньше), оно составляет 60 ± 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 [Кропнов, 2002-1]. Ввиду важности вопроса и с учетом возможности прямого измерения столь существенного по величине сдвига при низких давлениях, в ИПФ РАН было предпринято исследование, в котором кроме резонаторного спектрометра использовался упоминавшийся выше спектрометр РАД [Golubiatnikov, 2003-2; Третьяков, 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 этого противоречия стало то, что в ходе этого исследования было проанализировано следствие влияния эффекта столкновительной связи линий тонкой структуры кислорода на форму 118-ГГц линии. Даже при атмосферном давлении линия 1^- выглядит как изолированная, практически не перекрывающаяся крыльями с 60-ГГц полосой. При комнатной температуре поглощение в крыле полосы на частоте 118 ГГц составляет менее 1 % от амплитуды линии. Тем не менее оказалось, что эффект связи достаточно велик, чтобы сказатьсь в виде смещения максимума линии в сторону полосы. Действительно, в первом приближении по давлению (см. (3.11)) проявление эффекта связи линий похоже на линейный «перекос» формы линии относительно ее центра. При недостаточном отношении сигнала к шуму искажение формы линии «тонет» в шумах и перекос линии проявляется только как смещение положения ее максимума. Величина смещения увеличивается квадратично с ростом давления (рис. 3.37).

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 сигнала к шуму (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 более 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 $C/W > 100$ представлялось реальным, как минимум, в чистом O_2 . Кроме этого, аппаратурные шумы резонаторного спектрометра, связанные с неконтролируемым изменением коэффициента связи возбуждающего излучения с резонатором в зависимости от частоты и проявлявшиеся в предыдущем исследовании (см. рис. 3.36), можно было уменьшить методом экспе-

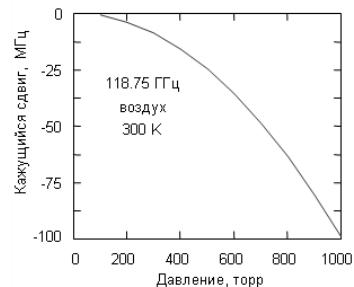


Рис. 3.37. Смещение максимума 118-ГГц линии в зависимости от давления как следствие эффекта столкновительной связи с 60-ГГц полосой

риментального определения этой зависимости, заменяя исследуемый газ в резонаторе на непоглощающий (см. разд. 2.3). С помощью этого метода были сделаны измерения поглощения в 20-ГГц окрестности линии в чистом кислороде и атмосферном воздухе (в качестве непоглощающего газа использовался азот, испаряемый из жидкой фазы). Эксперименты проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении. Исследуемые газы медленно продувались через полиэтиленовый пакет, закрывающий резонатор. Достигнутое отношение С/Ш на записях составило около 500 для чистого O_2 (рис. 3.38) и немного менее 100 для воздуха.

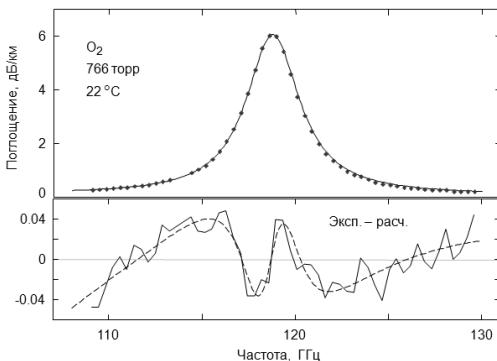


Рис. 3.38. Поглощение в чистом кислороде [Tretyakov, 2004] (точки) и соответствующий расчет с помощью МРМ-05 (гладкая линия). Внизу — отличие наблюдаемой линии от контура Van Флека — Вайскопфа, оптимизированного к экспериментальным точкам (ломаная линия), пунктир — разность контура Van Флека — Вайскопфа и его аналога (3.11), учитывающего столкновительную связь линий

Оптимизация контура (3.11) 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 Van Флека — Вайскопфа для описания 118-ГГц линии (см. рис. 3.38). Полученные значения параметров интерференции $-4,6(4)$ и $-5,9(29) \cdot 10^{-5}$ торр $^{-1}$ соответственно для чистого кислорода и воздуха хорошо согласовывались с результатами предшествующих работ. Так, в МРМ-92 для воздуха использовалось значение $-3,1 \cdot 10^{-5}$ торр $^{-1}$. Теоретическое значение $-7,8 \cdot 10^{-6}$ торр $^{-1}$ для кислорода было известно из работы [Smith, 1981]. Модельная функция для обработки данных этих экспериментов кроме контура линии (3.11) 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 на полученных спектрах 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 °С 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 хорошо согласуется с современным значением $0,9913 \cdot 10^{-26}$ см/мол., которое получается при пересчете данных HITRAN 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 сдвиг 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 этого 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 этого 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 непринципиальные, 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. Поток шел либо, минуя камеру по внешнему «холостому» контуру, либо по рабочему контуру через установленный в камере большой радиатор. К этому же радиатору был прикреплен гибкий нагревательный элемент. Мощность нагрева плавно регулировалась приложенным 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 $+60$ °C с погрешностью $\sim 0,2$ °. Как и во всех предшествующих экспериментах, газы медленно продувались через камеру термостата, которая позволяла проводить измерения только при атмосферном давлении. Стабильные термодинамические условия исследуемых газов, а также стабильность волноводного тракта возбуждения резонатора и регистрации его отклика позволяли достигать в экспериментах с чистым O₂ отношения С/Ш на записях линии до 800, что обеспечивало высокую статистическую точность определения параметров линии. Во всех случаях применение функции профиля линии (3.11) 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. 3.39 (точки). Квадраты и треугольники на рисунке — данные работ [Tretyakov, 2007-2] и [Makarov, 2008]. Диапазон ошибок для этих точек соответствует 1σ статистической погрешности измерений. 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. Пунктирная линия на рисунке соответствует функции $2,244(296/T)^{0,774}$.

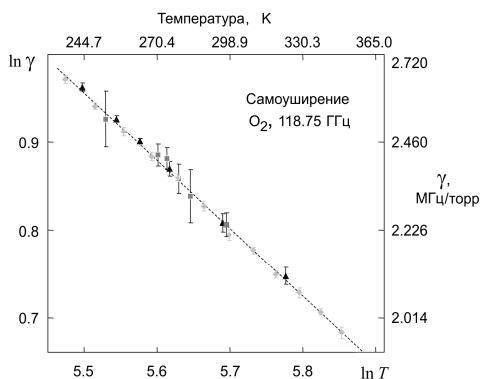


Рис. 3.39. Температурная зависимость коэффициента столкновительного уширения 118-ГГц линии в чистом O_2

Оптимизация коэффициентов степенной функции (1.96) ко всем данным, приведенным на рис. 3.39 с весами, обратно пропорциональными квадрату неопределенности, дает значения $\gamma(296) = 2,244(2)$ МГц/торр, $n_\gamma = 0,774(7)$ и показывает, что все данные согласуются друг с другом в пределах погрешности измерений.

Из-за незначительности проявления эффекта столкновительной связи на фоне экспериментального шума (нижняя часть рис. 3.38) погрешность определения величины соответствующего параметра значительно больше, чем параметра уширения линии. Анализ результатов показал, что для этой линии, как и для линии $N = 1^+$ (см. рис. 3.32), после учета ожидаемой температурной зависимости $(T_0/T)^n\gamma$ (см. (3.13)) полученные данные в пределах погрешности измерений не зависят от температуры. Данные измерений в чистом кислороде, пересчитанные к 300 К, показаны на рис. 3.40, где квадрат, кружки и треугольники — соответственно данные работ [Tretyakov, 2004, 2007-2; Makarov, 2008]. Диапазон ошибок соответствует 1σ статистической погрешности измерений. Пунктир — средневзвешенное по всем данным значение $4,72(10) \cdot 10^{-5}$ торр $^{-1}$.

Усредненная по всем экспериментам частота центра линии при атмосферном давлении была определена как 118,749(2) ГГц, т. е. линейный с давлением сдвиг частоты линии не может превышать нескольких килогерц на торр. Выражение для температурной зависимости интегральной интенсивности 118-ГГц линии получается из (1.41) с учетом зависимости $Z(T)$ и того, что для этой линии $E_a = 0$:

$$S(T) = S(T_0) \frac{1}{T} \left(1 - \exp \left(-\frac{h\nu_0}{kT} \right) \right). \quad (3.17)$$

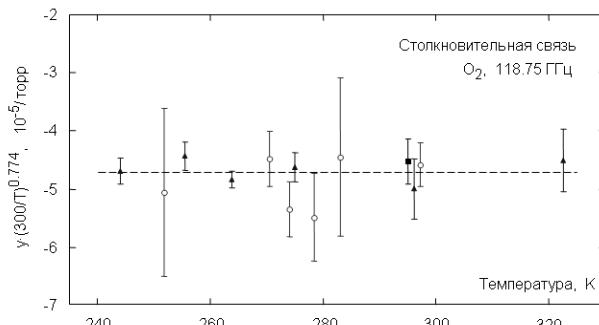


Рис. 3.40. Результаты измерения коэффициента столкновительной связи 118-ГГц линии в чистом O_2

При определении интегральной интенсивности линии в этих исследованиях предполагалось, что искажение ее формы за счет столкновительной связи мало и использовалось простое соотношение (1.80). Статистическая погрешность измерения при этом во всех экспериментах в чистом O_2 составляла менее 1 %. Более того, во второй серии экспериментов [Makarov, 2008], проводимых в стабильных лабораторных условиях, среднеквадратичный разброс экспериментальных точек от теоретической зависимости (3.17) составлял менее 0,5 %, что демонстрирует высокие потенциальные возможности спектрометра. На рис. 3.41 приведены результаты измерения интегральной интенсивности 118-ГГц линии в чистом O_2 с помощью нижегородского резонаторного спектрометра (точки) [Makarov, 2008]. Пунктирная линия соответствует теоретической зависимости интенсивности от температуры (3.17) при $S(296) = 9,74 \cdot 10^{-26}$ см/мол. В нижней части рисунка показаны отклонения экспериментальных точек от теоретической кривой, указанные диапазоны возможных ошибок соответствуют 3σ статистическим погрешностям измерений.

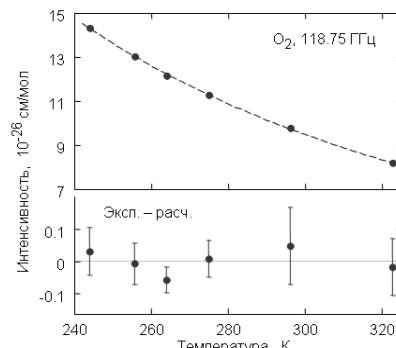


Рис. 3.41. Результаты измерения интегральной интенсивности 118-ГГц линии в чистом O_2 с помощью нижегородского резонаторного спектрометра

Учитывая, что точность теоретических расчетов интенсивности составляет около 1 %, результаты 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_2 составляла более 98 %) погрешность полученных значений интенсивности должна оцениваться в два-три процента из-за возможной систематической погрешности. Совпадение результатов измерений и расчетов в таких пределах лишь подтверждает точность последних.

Результаты измерения столкновительных параметров линии в атмосферном 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 высокоточных 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, $n_{O_2} = 1,00(5)$) значительно отличались от уже известных к тому времени результатов работы [Tretyakov, 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. 3.42.

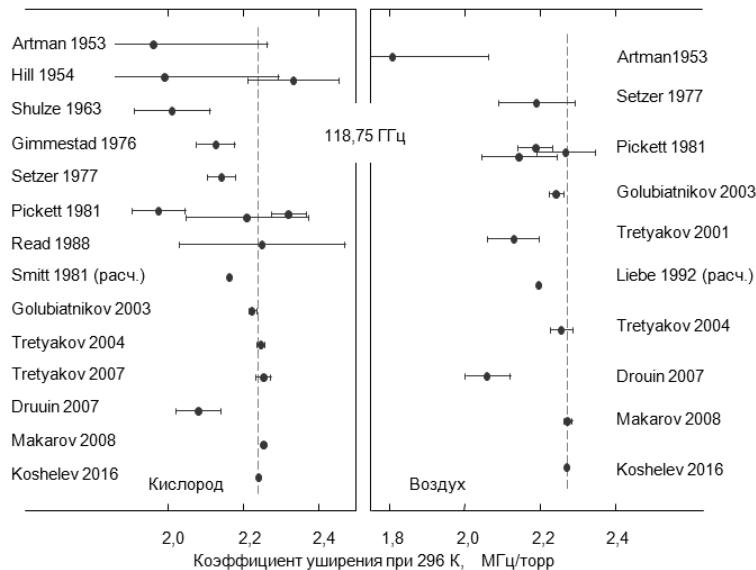


Рис. 3.42. Результаты измерений коэффициента столкновительного уширения 118-ГГц линии различными авторами в хронологическом порядке, пересчитанные к 296 К, при $n_{O_2} = 0,765(7)$ и $n_{air} = 0,778(6)$ [Koshelev, 2016]

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 [Babcock, 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 %. Тем не менее 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 [Кирнов, 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 ± 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 частотный диапазон исследований. Это позволило существенно 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 [Koshelev, 2016], а значения коэффициентов уширения с учетом возможной 3%-ной систематической ошибки согласуются с результатами измерений на спектрометре РАД [Кирнов, 2002-2; Golubiatnikov, 2003-1].

Первое и пока единственное исследование линий первого вращательного триплета O_2 методом резонаторной спектроскопии связано с нижегородским спектро-

метром (см. разд. 2.4). Результаты этого исследования, проведенного при комнатной температуре и атмосферном давлении в непрерывно перекрываемом диапазоне частот 350—500 ГГц, представлены в работе [Tretyakov, 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 (паспортное содержание O_2 более 98 %). Исследуемые газы медленно (15—20 л/мин) продувались через полиэтиленовый пакет, закрывающий измерительный резонатор. Полностью избавиться от паров воды в газе было невозможно даже при исследовании чистого кислорода. Вода была и в кислородном баллоне и диффундировала через стенки пакета. Это значительно усложняло анализ спектра кислорода, поскольку линии водяного пара, перекрывающиеся крыльями с линиями O_2 на записи спектра, оказались сравнимыми с ними по амплитуде (см. рис. 3.10).

Тем не менее использование итеративной процедуры с применением МРМ (детали в разд. 3.1.1) 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. 3.43).

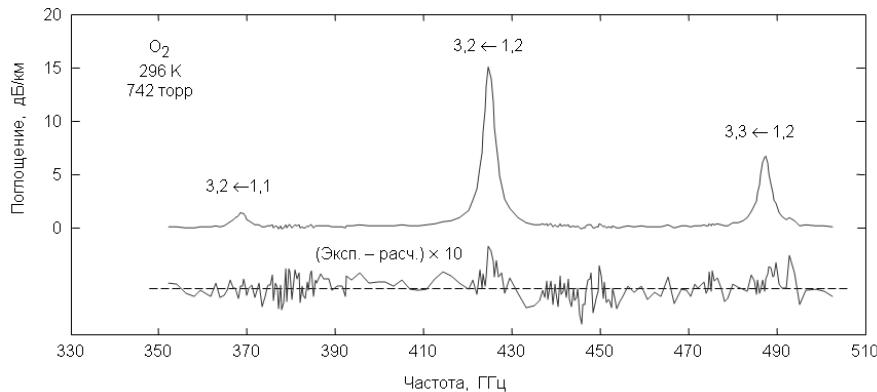


Рис. 3.43. Спектр первого вращательного триплета O_2 в чистом кислороде [Tretyakov, 2013-1], полученный с помощью резонаторного спектрометра. Над линиями указаны квантовые числа соответствующих переходов N' , $J' \leftarrow N$, J . Внизу приведена разность между экспериментальным спектром и расчетом по МРМ-05 с параметрами линий триплета из работ [Krupnov, 2002-2; Golubiatnokov, 2003-1]

Для определения параметров линий использовалась модельная функция (3.6). Найденные коэффициенты уширения давлением воздуха и кислорода в пределах статистической погрешности 1σ оказались совпадающими с результатами измерений всех линий на спектрометре РАД [Krupnov, 2002-2; Golubiatnokov, 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 расчетными данными из HITRAN (табл. 3.5), что гово-

рит о том, что точность расчетов значительно выше, чем оценка неопределенности интенсивностей в 10—20 %, приведенная для этих линий в HITRAN. Отметим, что разность между экспериментальным и расчетным (где использовались параметры из HITRAN) спектром (см. рис. 3.43) немного уменьшалась при увеличении интенсивности линий примерно на 2 %.

В табл. 3.5 кроме измеренных интенсивностей и их статистических погрешностей измерений (1σ) также приведены частоты линий триплета, которые соответствуют расчету по наиболее точным к настоящему времени значениям вращательных постоянных [Drouin, 2010].

Таблица 3.5

Частоты и интенсивности линий первого вращательного триплета O_2
в чистом кислороде и воздухе

Частота, МГц	$N', J' \leftarrow N, J$	Kислород	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

Сравнить между собой все известные к настоящему времени результаты измерений параметров уширения линий триплета можно по табл. 3.6. Данные в таблице пересчитаны к 296 К с использованием показателей степени температурной зависимости соответствующих параметров линий тонкой структуры из работы [Koshelev, 2016]. К этим данным в полной мере относится обсуждение аналогичных результатов для 183-ГГц линии водяного пара (см. разд. 3.1.1).

Таблица 3.6

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_2			2,26(3)		2,25(16)	2,25
	N_2						
	Air						2,20
425 ГГц	O_2	1,71(22)	2,19(1)		2,03(2+6)	2,18(14)	2,21
	N_2	2,58(28)	2,22(2)		2,18(2+6)		
	Air					2,14(7)	2,21
487 ГГц	O_2			2,11(3)		2,14(3)	2,09
	N_2			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 %.

3.2. Атмосферный континуум

Для более глубокого понимания приведенного в этом разделе материала представляется уместным кратко напомнить 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 в данной книге классификации составляющих общего поглощения излучения газом.

Первая классификация исходит из того, сколько молекул-мономеров газа участвует в поглощении.

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 (приложение П1.2). Соответствующее поглощение оказывается отнесененным 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. Взаимодействие 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 разделение поглощения на составляющие не вызывает затруднений. К мономолекулярному поглощению естественно отнести спектр мощности полных цугов осцилляций мономеров, что и сделано в этой книге. 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 из-за различия в эффективном сечении столкновения, которое определяет уширение и сдвиг линий мономера (1.93).

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 очень 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 начинают производить цуги осцилляций, одновременно взаимодействуя с полем излучения. Эта классификация непосредственно связана с неидеальными свойствами газа. Давление реального газа может быть представлено в виде разложения по степеням его концентрации с соответствующими виримальными коэффициентами: $p = An + Bn^2 + Cn^3 + \dots$. Аналогичным образом спектр газа или общее поглощение излучения газом можно разложить на составляющие:

$$\alpha_{total}(v) = \alpha_1(v)n + \alpha_2(v)n^2 + \alpha_3(v)n^3 + \dots ,$$

где $\alpha_1(v)$, $\alpha_2(v)$, $\alpha_3(v)$ являются нормированными на число частиц спектрами моно-, би- и тримолекулярного поглощения соответственно. Виримальные 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-мономерах, 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 упомянутые выше составляющие общего поглощения по обеим классификациям, а также дебаевское поглощение.

3.2.1. Качественные 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 (1.150), 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):

$$\alpha_{cont}(v, T) = C_w(v, T) p_w^2 + C_{air}(v, T) p_{air} p_w + C_{dry}(v, T) p_{air}^2, \quad (3.18)$$

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 миллиметровом диапазоне длин волн континуальное поглощение квадратично зависит от частоты, а его температурная зависимость удовлетворительно описывается простейшей степенной функцией, что позволяет представить выражение (3.18) в виде

$$\alpha_{cont}(v, T) = \left(C_w^0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{x_w} p_w^2 + C_{air}^0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{x_{air}} p_{air} p_w + C_{dry}^0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{x_{dry}} p_{air}^2 \right) \cdot v^2, \quad (3.19)$$

где C_w^0 , C_{air}^0 , C_{dry}^0 , x_{air} , x_w и x_{dry} являются численными коэффициентами. Отметим, что 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 (3.19), полученное нами из (1.150) в предположении, что континуум является результатом бимолекулярного поглощения, полностью совпадает с выражением (1.109), которое получается из гипотезы о том, что определяющим механизмом образования континуума являются дальние крылья резонансных линий атмосферных мономеров (преимущественно молекул 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 аэрозолями¹. Поэтому к настоящему времени систематические лабораторные исследования связанного с влажностью атмосферного континуума в миллиметровом и субмиллиметровом 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 миллиметровой и длинноволновой части субмиллиметрового диапазона длин волн. И лишь группа из НИРФИ, проводившая исследования в наиболее высокочастотной области этого диапазона, где квадратично растущее с частотой континуальное поглощение становится достаточно интенсивным, применяла многоходовые ячейки (типа газовой ячейки Уайта [White, 1942]), длина пути излучения в которых была сопоставима с эффективной длиной пути высокодобротного резонатора. Значительный вклад в уточнение лабораторных 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 миллиметровых 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. Предварительные результаты измерений сообщались в работе [Liebe, 1984-1], а несколько лет спустя появился подробный отчет об этом исследовании [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 изме-

¹ В условиях визуально чистой атмосферы влиянием рассеяния миллиметрового и субмиллиметрового излучения на небольших (размерами до 200 мкм) частицах можно пренебречь, поскольку длины волн много больше размера рассеивающих частиц, а их количество невелико. Поэтому аэрозольное поглощение в этих условиях в основном определяется атмосферной влагой, находящейся в жидкой и твердой фазах. Вопросы, связанные с методами учета этой части атмосферного поглощения, рассмотрены, например, в работах [Liebe, 1991-2; Mätzler, 2010].

ния 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 (3.19). Основные результаты этих измерений представлены на рис. 3.44. Каждая точка на рисунках получена усреднением данных многочисленных измерений. Сплошные линии являются результатом аппроксимации точек соответствующими слагаемыми функции (3.18). Пунктирные линии показывают интервал допустимых погрешностей.

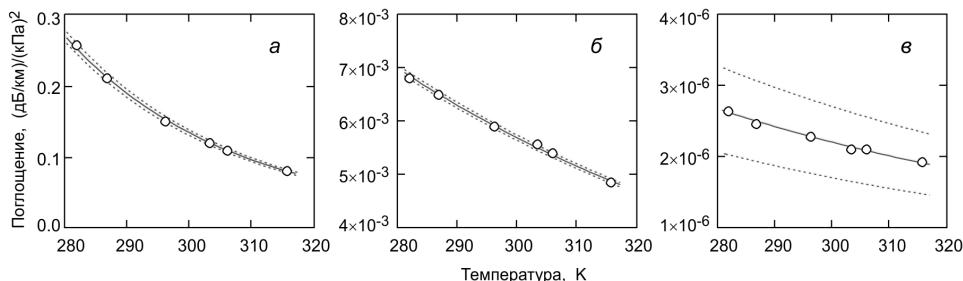


Рис. 3.44. Результаты измерения составляющих атмосферного континуального поглощения на частоте 137,8 ГГц [Liebe, 1987]: квадратичная по влажности (а), линейная по влажности (б) и не зависящая от влажности (в) составляющие поглощения — слагаемые функции (3.18)

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]. Описание спектрометра можно найти в разд. 2.4.3 настоящего издания. Измерения проводились при атмосферном давлении в отдельных точках по частоте в диапазоне 157—350 ГГц (см. рис. 2.41) 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 (CO_2) [Bauer, 1996], аргоном (Ar) [Bauer, 1998], метаном (CH_4) [Godon, 2000], этиленом (C_2H_4) и этаном (C_2H_6) [Bauer, 2001]. Обобщение и попытка физической интерпретации¹ 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 миллиметрового и субмиллиметрового излучения воздухом в окнах прозрачности атмосферы занималась группа ученых НИРФИ. Результаты их лабораторных исследований [Furashov, 1985] представлены на рис. 3.45. Измерения выполнялись при комнатной температуре, атмосферном давлении и различных влажностях воз-

¹ Авторы ошибочно интерпретировали наблюдаемый континуум как столкновительно-индукционное поглощение, что впоследствии критиковалось в работе [Vigasin, 2014].

духа в хорошо контролируемых условиях с помощью многоходовой кюветы, обеспечивающей общую длину трассы около 140 м. Для сравнения на этом же рисунке показаны результаты полевых измерений [Furashov, 1984] на приземной трассе длиной около 1 км. Во всех случаях измерения делались по схеме классического видеоспектрометра «на просвет». В качестве источника излучения использовалась ЛОВ, а приемника — оптико-акустический приемник. В этих работах приведены только результаты измерения общего поглощения и выделения в нем линейной и квадратичной по влажности частей. Разделение вкладов резонансных линий и континуума не делалось. Для пересчета данных к одинаковым метеоусловиям использовалась МРМ.

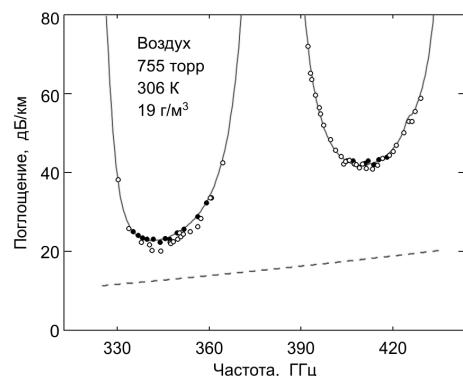


Рис. 3.45. Данные измерений атмосферного поглощения [Furashov, 1984, 1985]. Полевые измерения — закрашенные кружки, лабораторные — незакрашенные. Сплошная и пунктирная линии — расчеты общего поглощения и континуума по современной версии МРМ

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 (с учетом расчетного вклада резонансных линий и линейной по влажности части континуума¹) позволяет авторам утверждать, что в условиях проведенного исследования степень температурной зависимости квадратичной по влажности части континуума 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. 3.46).

Результаты цикла полевых исследований атмосферного поглощения на приземной трассе протяженностью 21,4 км в горной части Аляски в диапазоне температур 4—32 °C и влажности 3—21 г/м³ представлены в работе [Manabe, 1989]. Измерения проводились на частоте 96,1 ГГц по схеме классического спектрометра со стабили-

¹ Отличие расчетных значений, полученных авторами (табл. 2 из работы [Катков, 1995]) от аналогичных данных, полученных с помощью современной версии МРМ, не превышает нескольких процентов, что характеризует надежность результатов.

зированным 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].

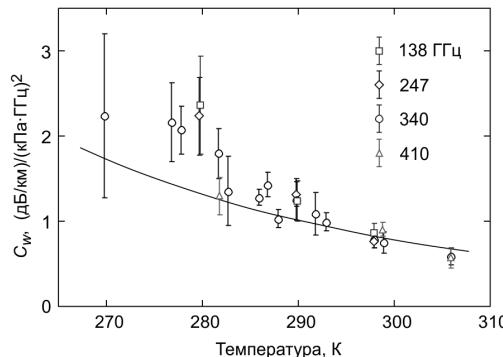


Рис. 3.46. Температурная зависимость квадратичной по парциальному давлению водяного пара составляющей атмосферного континуума C_w по данным рис. 1—3 из работы [Катков, 1995]. Сплошная линия — расчет по современной версии МРМ

Следует отдельно упомянуть об исследованиях атмосферного континуума с применением наземных радиометров, направленных вертикально вверх (измерения в зенит) и принимающих тепловое излучение атмосферы, с одновременным измерением метеопараметров атмосферы с помощью радиозондов, располагающихся на воздушных шарах. Особенностью этих измерений является многократно более сильная зависимость результата измерений от используемой 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 модельного континуума. Отметим, что наблюдаемые 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 со-

гласия 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 миллиметровом 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 применявшийся ранее дифференциальной методики измерений. Ее основной отличительной особенностью является одновременное применение в спектрометре двух резонаторов, имеющих одинаковое распределение поля, но отличающихся по длине ровно 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 континуума), связанную с адсорбцией молекул воды на зеркалах и элементах связи резонаторных спектрометров (см. 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 H_2O поверхностью 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, получаемый испарением из жидкой фазы. 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 такая же форма профиля (1.105), как в работе [Liebe, 1987]. Было продемонстрировано, что после вычитания вклада резонансных линий H_2O из наблюдаемого общего поглощения оставшийся континуум квадратично зависит от частоты (рис. 3.47).

Каждая серия измерений, аналогичная показанным на рис. 3.47, позволяет получить коэффициент, характеризующий континуальное поглощение в исследуемом диапазоне частот при соответствующей температуре и влажности. Примеры зависимости этих коэффициентов от парциального давления водяного пара при постоянной температуре показаны на рис. 3.48. В соответствии с выражением (3.19) 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 $C_{N_2}(T)$ выражения (3.18) при заданной температуре. Эти коэффициенты, измеренные при различных

температурах (рис. 3.49), позволяют найти значения C_w , C_{N_2} , x_{N_2} и x_w из выражения (3.19), необходимые 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.

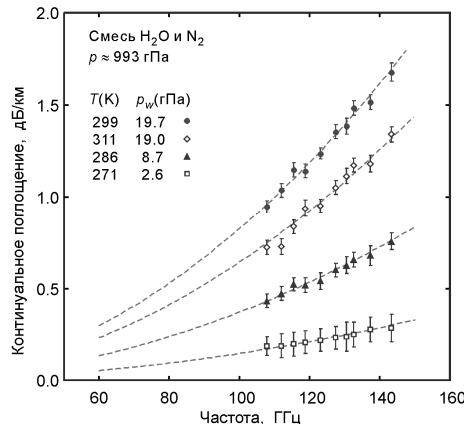


Рис. 3.47. Характерные результаты измерения континуума в смеси водяного пара с азотом при различных комбинациях температуры и влажности смеси [Koshelev, 2011]. Пунктирные линии — функция $y = ax^2$, оптимизированная к экспериментальным данным (точки). Каждая точка — результат усреднения 256 единичных измерений. Приведенная погрешность соответствует среднеквадратичному отклонению единичных измерений (1σ)

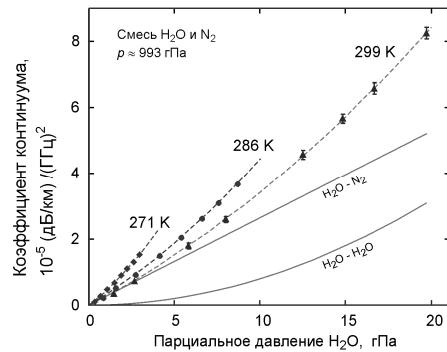


Рис. 3.48. Зависимости коэффициентов континуума во влажном азоте от парциального давления водяного пара [Koshelev, 2011] при трех различных температурах. Погрешности показывают среднеквадратичное отклонение точек от функций $y = ax^2$ в соответствующих сериях измерений (см. рис. 3.47). Сплошные линии — разложение 299-К зависимости на линейную и квадратичную составляющие

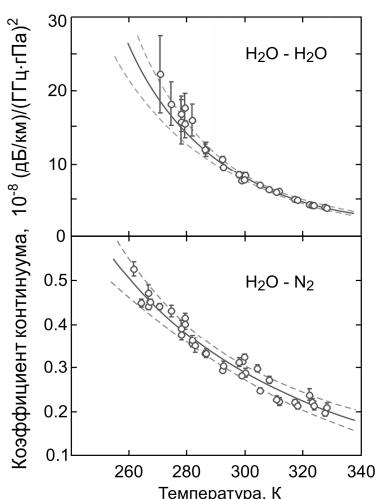
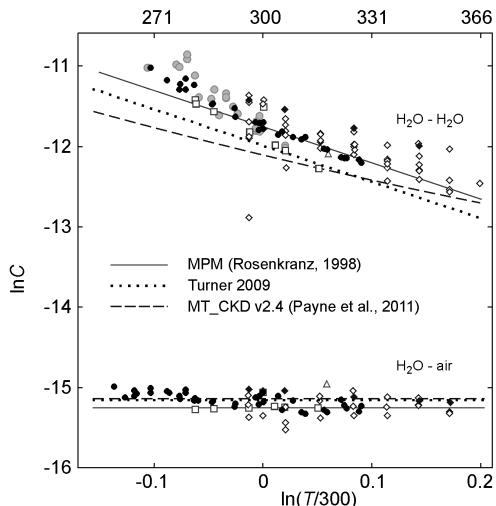


Рис. 3.49. Температурные зависимости коэффициентов континуума во влажном азоте [Koshelev, 2011]. Каждая точка является коэффициентом при квадратичном (вверху) и линейном по влажности (внизу) члене функции, проходящей через соответствующую серию данных (см. рис. 3.48). Сплошные линии — результат аппроксимации точек степенной функцией (3.19), пунктирные — обобщенная оценка погрешности измерений

Результат тщательного анализа серий лабораторных данных [Liebe, 1984-1, 1987; Bauer, 1993, 1995; Godon, 1992] о континуальном поглощении излучения сантиметровых и миллиметровых волн атмосферой можно найти в работах [Rosenkranz, 1998, 1999]. Анализ был выполнен с целью выбора таких коэффициентов эмпирической модели атмосферного континуума (3.19), 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.

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. 3.50, который является аналогом рис. 2 и 5 из работ [Rosenkranz, 1998, 1999] соответственно, с учетом упоминавшегося выше общего для всех трех составляющих континуума множителя $(T_0/T)^3$.

Рис. 3.50. Все наиболее известные экспериментальные данные о температурных зависимостях коэффициентов эмпирической модели атмосферного континуума (3.20): 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 — ($\text{дБ}/\text{км}$)/(ГГц·кПа) 2 , T — кельвин (верхняя шкала)



Логарифмический масштаб шкал на рис. 3.50 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 величины поглощения при заданной температуре — 30—50 % для квадратичной части ($\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$) и 20—30 % для линейной ($\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$), видно, что в среднем разные серии измерений хорошо согласуются друг с другом. Следует особо отметить хорошее согласие наиболее точных лабораторных данных о квадратичной части континуума [Koshelev, 2011] с данными, полученными в полевых условиях на длинной призем-

ной трассе [Катков, 1995]. При комнатной температуре все измерения дают практически одинаковую величину континуального поглощения. Сплошные линии на рисунке соответствуют современной версии МРМ. Их параметры были выбраны в результате упоминавшегося выше анализа [Rosenkranz, 1998]. Функции МРМ не выглядят чужеродными на рис. 3.50 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 в настоящее время лабораторные данные [Koshelev, 2011], поддерживаемые полевыми измерениями [Катков, 1995], свидетельствуют о невозможности описания квадратичной по влажности 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 миллиметровых волн стабильными димерами атмосферного водяного пара по данным наиболее точных на сегодняшний день 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 (см. рис. 1.22). 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. 3.50) заметно улучшает согласие расчетов яркостной температуры атмосферной толщи с результатами радиометрии в зенит. Напомним, что коэффициенты континуума антикоррелированы (выражения (1.108) и (3.18)). 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 воздуха. Коррекция МРМ на основе измерений [Koshelev, 2011] требует одновременного увеличения и линейной, и квадратичной по влажности частей континуума, что на основании вышесказанного, очевидно, приведет к увеличению суммарного поглощения и систематическому расхождению расчетной температуры и измеренной яркостной. 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 (см. рис. 3.50), где расхождение выходит за рамки допустимых ошибок и становится неприемлемым. Аналогичные результаты, полученные при более поздних и более точных радиометрических исследованиях [Payne, 2011], показаны на рис. 3.50 пунктирными линиями.

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. 3.50.

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; Tretyakov, 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 (1.106). 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. Для расчета применялись параметры континуума, соответствующие сплошным линиям на рис. 3.50. Разброс «облака» экспериментальных точек во всем диапазоне составляет около 6°. На этом фоне видно, что при низких и высоких влажностях расчет в среднем хорошо соответствует эксперименту. При средних влажностях заметно систематическое, примерно на 2°, 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, из которых основными молекулами, ответственными за сухой атмосферных континуум, являются азот и кислород. Для того чтобы очень слабый (но все же растущий как квадрат давления) 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. (конструкции резонаторов для изучения поглощения в сухих атмосферных газах в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн представлены, например, в работах [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. [Birnbaum, 1962]. В последующей работе [Ho, 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 [Occelli, 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 [Maguott, 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 [Maguott, 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 миллиметровому и субмиллиметровому диапазонам. Однако погрешность измерений, достигнутая в исследовании [Meshkov, 2007], выполненным с помощью резонаторного спектрометра, в несколько раз меньше, поэтому ниже будут кратко рассмотрены результаты только этого исследования.

Коэффициенты континуума в чистом азоте (99,998 %), кислороде (99,993 %) и их смеси (79/21) 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 общего 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 поляризацией молекул во время столкновений. Полученная зависимость коэффициента поглощения в азоте от температуры $C_{N_2-N_2}(T)$ представ-

лена на рис. 3.51 (верхняя кривая), она позволяет определить коэффициенты выражения (3.19) для азотного континуума $C_{N_2}^0 = 1,877(13) \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-1}/(\text{торр}^2 \cdot \text{ГГц}^2)$ при $T_0 = 300 \text{ К}$ и $x_{N_2} = 3,27(7)$.

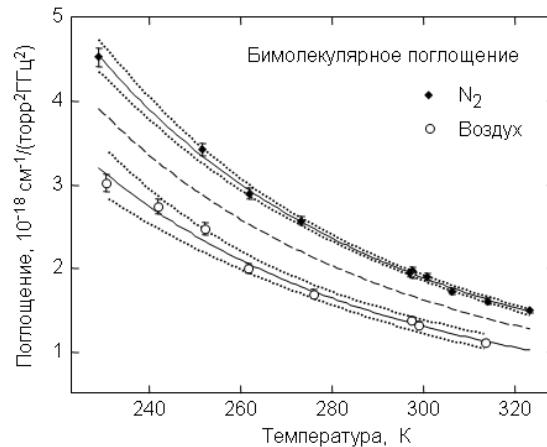


Рис. 3.51. Бимолекулярное поглощение в чистом азоте (верхняя кривая) и в сухом воздухе (нижняя), нормированное на квадрат частоты и давления в зависимости от температуры [Meshkov, 2007]. Точечные линии — интервалы погрешностей измерений, пунктирная — зависимость $0,84 \cdot C_{N_2-N_2}$, что по результатам расчетов столкновительно-индукционного поглощения [Boissoles, 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-индукционное 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 вкладов крыльев разрешенных резонансных линий; 3) в частотный диапазон исследования попадает слабая линия около 233,95 ГГц, соответствующая вращательному переходу изотополога $^{16}O^{18}O$ в естественной концентрации; 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, как и в предшествующих исследованиях, 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 авторы называют эти измерения предварительными и отмечают 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 . Результат представлен на рис. 3.52. Видно, что, не-

смотря 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 соответствующее (3.10) выражение

$$a_D(v, p, T) = 2.552 \cdot 10^{-14} p^2 \left(\frac{300}{T} \right)^{2.8} \left(1 + \left(\frac{\gamma_D p}{v} \right)^2 \right)^{-1}, \quad (3.20)$$

где частота v — в гигагерцах, температура T — в кельвинах, давление сухого воздуха p — в торах, $\gamma_D = 7,47$ 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 обусловлена линейными зависимостями от p интенсивности и столкновительной ширины линии в выражении (3.10). Опираясь на согласие измерений с расчетом (см. рис. 3.52), на следующем этапе обработки авторы [Meshkov, 2007] вычитают дебаевское поглощение, рассчитанное в соответствии с (3.20), из общего, а все, что остается, интерпретируют как квадратично зависящее от частоты и давления бимолекулярное поглощение. Его зависимость от температуры показана на рис. 3.51 (нижний график). Полученные из нее коэффициенты выражения (3.19) для континуального поглощения излучения в сухом воздухе составляют

$$C_{dry}^0 = 1,30(4) \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-1}/(\text{торр}^2 \cdot \text{ГГц}^2) \text{ при } T_0=300 \text{ К и } x_{dry}=3,35(11).$$

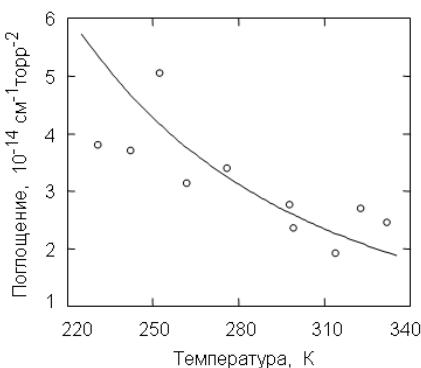


Рис. 3.52. Результат выделения независимой от частоты части поглощения в смеси N_2/O_2 (79/21) в диапазоне 180—260 ГГц [Meshkov, 2007] (точки) и расчетная зависимость дебаевского поглощения в сухой атмосфере от температуры по МРМ (линия)

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-индукционного 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

$$\begin{aligned} \alpha_{air} &= C_{N_2-N_2} p_{N_2}^2 + C_{O_2-N_2} p_{N_2} p_{O_2} + C_{O_2-N_2} p_{O_2} p_{N_2} + C_{O_2-O_2} p_{O_2}^2 = \\ &= C_{N_2-N_2} 0,79^2 p^2 \left(1 + \frac{C_{O_2-N_2} + C_{O_2-N_2}}{C_{N_2-N_2}} \frac{0,21}{0,79} + \frac{C_{O_2-O_2}}{C_{N_2-N_2}} \frac{0,21^2}{0,79^2} \right), \end{aligned} \quad (3.21)$$

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

$$\begin{aligned} C_{O_2-N_2}/C_{N_2-N_2} &= 0,106; \\ C_{O_2-O_2}/C_{N_2-N_2} &= 0,129; \\ C_{N_2-O_2}/C_{N_2-N_2} &= 1,143. \end{aligned}$$

Подставляя найденные значения в (3.21) и полагая, что столкновительно-индцированное 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-индцированного 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. 3.51 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 раздельно рассчитать все необходимые составляющие поглощения (рис. 3.53). Очевидно, что 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 эффектом столкновительной 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 полученных данных [Meshkov, 2007] была не только не учтена частотная зависимость мономолекулярного поглощения, которая хорошо видна на рис. 3.53, но и его величина оказалась переоцененной в среднем на 60 %. 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 совпадающей в пределах допустимых погрешностей с теоретическим предсказанием $0,84 C_{N_2-N_2}$, показанным на рис. 3.51 пунктирной линией. 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 %.

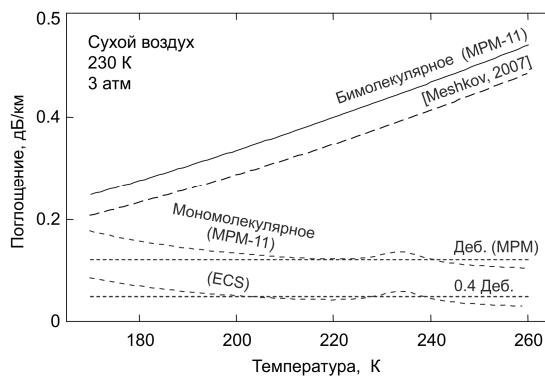


Рис. 3.53. Составляющие поглощения излучения сухим воздухом при 230 К и 3 атм. по данным [Meshkov, 2007] и по результатам расчетов с применением моделей MPM-11 [Makarov, 2011] и ECS [Makarov, 2013]

В качестве итога данного раздела приведем представляющиеся наиболее точными на сегодняшний день значения параметров выражения (3.19), которое используется для эмпирического описания атмосферного континуума, по данным работ [Rosenkraz, 1998] и [Meshkov, 2007] с учетом коррекции.

Коэффициенты выражения (3.19)
 для аппроксимации континуального поглощения миллиметровых волн
 (в (дБ/км)/(кПа·ГГц)²) при $T_0 = 300 \text{ К}$:

$$C_w^0 = 7,82 \cdot 10^{-6}; \quad x_w = 7,5;$$

$$C_{air}^0 = 2,36 \cdot 10^{-7}; \quad x_{air} = 3;$$

$$C_{dry}^0 = 3,93 \cdot 10^{-11}; \quad x_{dry} = 3,24.$$

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 возникновению континуального поглощения. Он остался единственным 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, связанное с дополнительным кратковременным столкновительно-индукцированным дипольным моментом в мономерах. Последний механизм в водяном паре в обычных условиях должен давать (в соответствии с оценками [Vigasin, 1991; Leforestier, 2010; Третьяков, 2015]) пре-небрежимо 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 дальными 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 миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн, 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 поглощения 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. 1.28, 1.29).

Периодичность поглощения предсказывалась результатами квантово-химических расчетов ожидаемого спектра димера [Leforestier, 2007]. Возможность предварительного моделирования спектра существенно облегчала задачу [Кирпов, 2009]. В комбинации с известными характеристиками спектрометра это позволяло проанализировать, в каком частотном диапазоне и при каких термодинамических условиях обнаружение последовательности слабых квазипериодических 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

нуума говорил, что превышение 60%-ной относительной влажности может привести к сильно проявляющимся в спектре артефактам, связанным с конденсацией влаги на элементах измерительного резонатора. Повысить давление пара можно, повышая его температуру, но это неизбежно приводит к существенному усложнению методики и увеличению продолжительности подготовки и проведения эксперимента. Эти рассуждения и обусловили 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, являясь слабо асимметричным волчком, очень похож на двухатомную молекулу. Исследования его вращательного спектра с помощью пучковых спектрометров при температурах в несколько кельвин [Dyke, 1974; Fraser, 1989; Keutsch, 2003-1] показали, что линии, соответствующие многочисленным 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. Отметим, что такая картинка вращательного спектра наблюдается не только для димера воды, но и, например, для его ближайшего наиболее изученного 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 H_2CO по данным HITRAN). Это значит, что положение максимумов ожидаемых пиков в спектре димера можно довольно хорошо рассчитать, пользуясь выражением (1.22). Необходимые для этого эффективные значения вращательных констант $B = 6160,6011(21)$ МГц и $D = 0.050079(91)$ МГц можно найти в результате оптимизации (1.22) к результатам высокоточных пучковых измерений [Dyke, 1974; Fraser, 1989; Keutsch, 2003-1] нескольких первых переходов E^- -типа ($J \rightarrow J+1$, $K = 0$). Результаты такого расчета представлены в табл. 3.7.

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 сводился к трем интервалам, соответствующим диапазонам ЛОВ, применявшихся в резонаторном спектрометре в качестве источников излучения: 100—170, 170—260 и 260—380 ГГц. Последний исключался из-за попадания в него нескольких интенсивных линий мономера H_2O (см. рис. 3.1). 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 все 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 HDO в естественной распространенности изотопов, либо молекуле H_2^{16}O в первом возбужденном изгибном колебательном состоянии. Моделирование показывало, что при выбранном для экспериментов давлении эти линии могут служить полезными спектральными мар-

керами на записи спектра и они не мешают обнаружению димерных пиков. А всего для расчета резонансного спектра мономера в этом диапазоне достаточно учитывать около 100 линий.

Таблица 3.7

Экспериментальные и расчетные значения частот вращательных переходов димера воды E^- -типа ($J \rightarrow J+1, K = 0$)

J	Измерение, МГц	Расчет, МГц
0	12321,00	12321
1	24640,81	24640,8
2	36958,13	36958,2
3	49271,94	49271,99
4	61580,86	61580,97
5	73884,03	73883,94
6	86179,95	86179,71
7	98467	98467,06
8	110745	110744,8
9	—	123011,7
10	—	135266,6
11	—	147508,3
12	—	159735,5
13	—	171947,2
14	—	184142,0
15	—	196318,7
16	—	208476,3
17	—	220613,4
18	—	232728,9
19	—	244821,5
20	—	256890,1

Первый же эксперимент оказался удачным. На записях спектра водяного пара в диапазоне частот 105—150 ГГц после вычитания вклада мономера отчетливо проявлялась последовательность из четырех пиков (рис. 3.54).

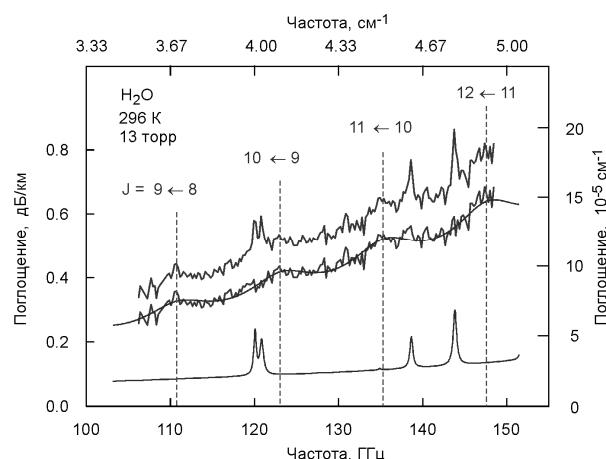


Рис. 3.54. Запись спектра водяного пара (верхняя ломаная линия) и спектр континуума (нижняя ломаная линия), полученный вычитанием расчетного спектра H_2O (нижняя гладкая линия). Вертикальные линии — расчетные частоты вращательных переходов димера воды (см. табл. 3.7). Гладкая извилистая линия — упрощенная модель спектра димера (см. разд. 1.3.3)

Для моделирования этой последовательности была использована сумма лоренцевых контуров, расположенных на частотах ожидаемых димерных пиков (см. табл. 3.7, раздел 1.3.3). Положения пиков в точности соответствовали частотам вращательных линий димера, известных из низкотемпературных пучковых экспериментов (см. табл. 3.7). «Контраст» пиков оказался весьма скромным. Они едва проявлялись с отношением сигнала к экспериментальному шуму 2—3 (см. рис. 3.54). 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. 3.55).

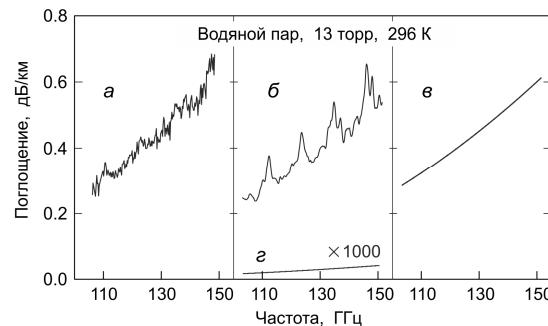


Рис. 3.55. Сравнение наблюдаемого спектра континуума в водяном паре (а) с поглощением, найденным квантово-химическими методами [Scribano, 2007] (б, верхняя кривая), с квадратичной по влажности частью континуума во влажном азоте [Koshelev, 2011] (в) и с тысячекратно увеличенным столкновительно-индуцированным поглощением [Leforestier, 2010] (г)

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 водяного пара (уравнение (1.134)) [Третьяков, 2011] и с квантово-химическими расчетами [Scribano, 2006], и что в соответствии с выводами предшествующих теоретических работ [Викторова, 1966; Вигасин, 1983; Scribano, 2007] именно димерами обусловлено континуальное поглощение миллиметровых волн водяным паром.

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 (см. рис. 3.55). Причина этого, скорей всего, заключается в том, что группировка многочисленных линий

очень нежесткой молекулы $(\text{H}_2\text{O})_2$ в квазипериодическую последовательность вращательных пиков происходит менее выраженно, 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, большая 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 при этом линии димера в тех же условиях должны быть интенсивнее, а большее, чем в расчетах, уширение позволяло предположить, что вращательные пики не начнут расщепляться на составляющие, как видно на вставке рис. 1.29, 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, как и предполагалось, более интенсивных вращательных пиков димера, являющихся продолжением наблюдавшейся ранее серии (рис. 3.56).

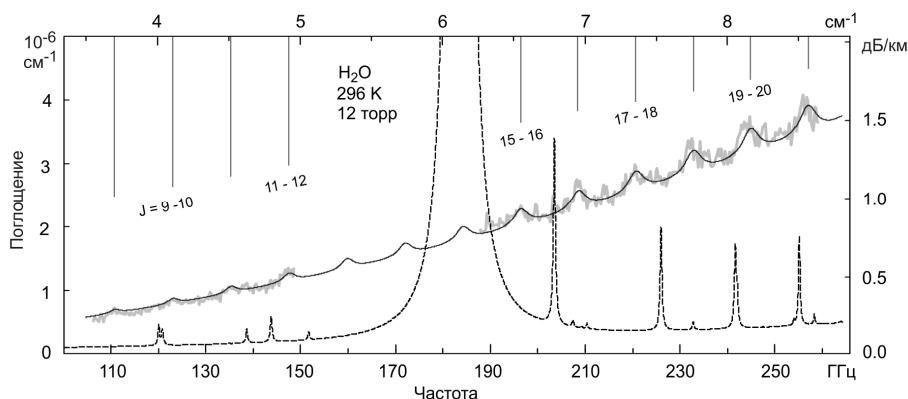


Рис. 3.56. Экспериментальные спектры димера в водяном паре (толстая серая линия) в диапазонах 105—150 и 190—260 ГГц. Гладкая линия — результат аппроксимации спектров функцией (3.23). Пунктирная линия — спектр H_2O , вычтенный из общего поглощения. Вертикальные линии — положение вращательных переходов димера $J \rightarrow J + 1, K=0$ E^- -типа

Большинство (около десятка) спектров было записано в таких же условиях, как в предшествующей работе (при температуре близкой к комнатной и давлении 12—13 торр), с использованием того же измерительного резонатора и метода измерений. В обеих работах применялся обычный для резонаторной спектроскопии метод измерения с одним резонатором длиной ~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 излучения в двух резонаторах, что значительно увеличивает продолжительность эксперимента и, как минимум, вдвое ухудшает предельную чувствительность инструмента. Все 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. 3.55, *a* и *в*), 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. 3.57). Анализ этих данных подтвердил основные выводы предыдущей работы [Tretyakov, 2013-2] и позволил продвинуться в количественном анализе спектра димера воды.

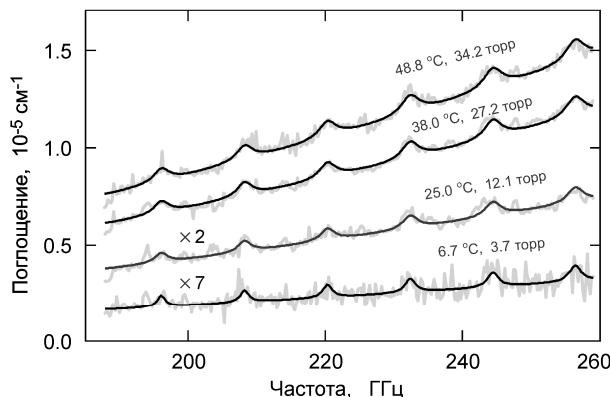


Рис. 3.57. Экспериментальные записи спектра водяного пара [Serov, 2014] при различных условиях (жирная светлая линия) после вычитания вклада мономера и результат их аппроксимации лоренцевой моделью (тонкая темная линия). Спектры, записанные при 6,7 и 25 °С, показаны в 7- и 2-кратно увеличенном амплитудном масштабе соответственно

Для анализа использовалась упрощенная модель спектра димера (см. (1.152)–(1.155)) [Odintsova, 2014], 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 данных табл. 3.7 и результатов экспериментальных наблюдений спектра димера при температурах близких к комнатной было установлено, что частоты пиков в наблюдаемой последовательности хорошо соответствует выражению

$$\nu_J = 12,326 \cdot (J+1) - 3 \cdot 10^{-4} \cdot (J+1)^3, \quad (3.22)$$

заменяющему выражение (1.155). Кроме того, к модели нужно было добавить еще три варьируемых параметра, учитывающих:

- 1) неопределенность значения константы равновесия димеров,
- 2) неопределенность ширины вращательных пиков димера,
- 3) неопределенность вклада в наблюдаемое поглощение других составляющих континуума, которое, согласно предыдущим исследованиям, можно аппроксимиро-

вать квадратичной по частоте функцией. Получающаяся при этом модель спектра водяного пара после вычитания вклада мономера имеет следующий вид:

$$M(v) = A_1 \cdot \alpha(v, T, p, v_J, \gamma_J + A_2) + A_3 \cdot v^2, \quad (3.23)$$

где α — функция, задаваемая соотношениями (1.152)–(1.154) и (3.22), а A_1 — A_3 являются варьируемыми параметрами модели, соответственно учитывающими три вышеупомянутых неопределенных фактора.

Напомним, что функция α , соответствующая спектру стабильного димера, также содержит гладкую квадратично растущую с частотой составляющую, преимущественно соответствующую вращательным переходам *A*- и *B*-типа (см. разд. 1.3.3). Отметим, что одним из недостатков контура Лоренца, использовавшегося для моделирования вращательных пиков в спектре димера, являются длинные пологие крылья, которые (при больших отстройках от центра) 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 (первое слагаемое в (3.23)) и остальной части нерезонансного поглощения (второе слагаемое в (3.23)), будут плохо определяться из-за взаимной корреляции. В связи с этим авторами [Sergov, 2014] была разработана аналогичная функция для спектра связанных димеров на основе суммы гауссовых криевых (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 (3.23) 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. 3.57 представлен результат оптимизации лоренцевой модели к экспериментальным записям.

Анализ варьируемых параметров, полученных в результате оптимизации модели (3.23) к полученным экспериментальным данным, позволил сделать несколько важных для количественного анализа континуума водяного пара выводов¹.

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. 3.58. 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 (3.23). Это означает, что коэффициенты A_1 , полученные в результате оптимизации модели к наблюдаемым спектрам, фактиче-

¹ 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 (3.23) 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).

ски являются экспериментально определенными поправочными коэффициентами к расчетным значениям K_2^B . Найденные таким образом значения константы показаны на рис. 3.58 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. 3.58 также приведены другие известные данные, характеризующие температурную зависимость константы димеризации. Тонкая сплошная кривая и кружки рассчитаны по (1.147) 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 измерения теплопроводности [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, 2014] с применением потенциала взаимодействия из работы [Góra, 2014].

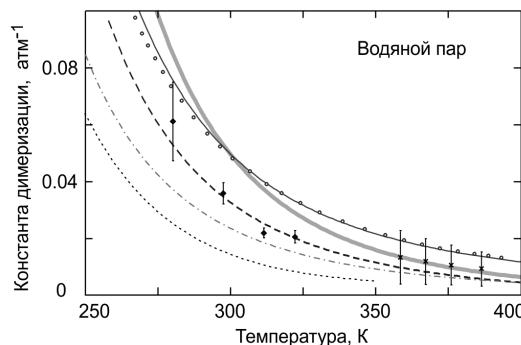


Рис. 3.58. Температурная зависимость константы димеризации водяного пара

Из рис. 3.58 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 экспериментальные исследования дали значение $1105(10) \text{ см}^{-1}$ [Rocher, 2011]. Оно было подтверждено последующими высокоточными расчетами из первых принципов [Leforestier, 2012], в результате которых получилось 1108 см^{-1} .

Константа димеризации связана с энергией диссоциации (см., например, [Scribano, 2006]) соотношением

$$K_2 \sim \exp\left(\frac{D_0}{kT}\right), \quad (3.24)$$

из которого следует, что поправочный коэффициент для расчета константы димеризации, 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 разрешенного вращательного спектра димеров подтвердили, что для расчета константы равновесия стабильных димеров водяного пара можно пользоваться результатами работы [Scribano, 2006], которые с учетом упоминавшегося множителя аппроксимируются выражением

$$K_2^B(T) = 4.7856 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(1669.8/T - 5.10485 \cdot 10^{-3}T), \quad (3.25)$$

значение константы из которого получится в 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 удивительно хорошо согласуется с 14,3-МГц/торр средневзвешенным коэффициентом самоуширения линий чисто вращательного спектра молекулы H₂O при 296 К. В качестве веса используется населенность нижнего уровня соответствующего вращательного перехода с учётом фактора вращательного вырождения, что пропорционально вероятности столкновения с молекулой, находящейся в таком состоянии. Напомним, что доля димеров в водяном паре в этих условиях составляет менее 10⁻³ (см. разд. 1.3.2) и именно молекулы H₂O составляют газ, уширяющий спектр димера. Такая оценка справедлива при условии, что неоднородное уширение вращательного пика, которое определяется распределением по частоте и по интенсивностям составляющих его отдельных резонансных линий, 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 уже упоминавшийся в этой главе метод Пикетта [Pickett, 1980-2]. Его суть состоит в том, что эффект однородного уширения любого сколь угодно сложного спектра при увеличении давления можно математически рассчитать как свертку исходного спектра с лоренцевым контуром, имеющим полуширину, равную величине среднего уширения отдельных линий спектра. 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. 3.59. Параметр уширения линий димера давлением водяного пара, найденный таким образом и усредненный по всем парам имеющихся спектров, составил 13 МГц/торр, что подтвердило справедливость оценки, сделанной предыдущим способом.

Следует отметить, что хорошее согласие моделей-сверток и реальных спектров придает уверенность в том, что большинство крупномасштабных неоднородностей в спектре является объективными характерными спектральными особенностями или «отпечатками пальцев» димеров, а не экспериментальным шумом.

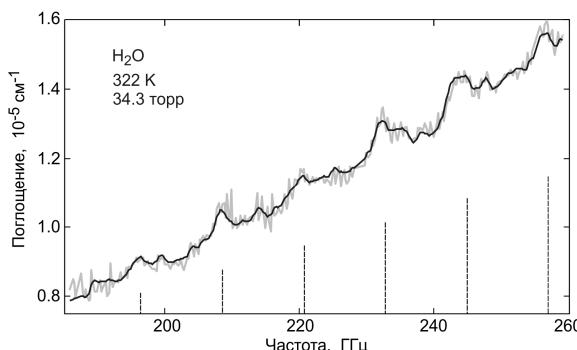


Рис. 3.59. Экспериментальная запись спектра континуума водяного пара (жирная светлая линия) и результат оптимизации модели, основанной на свертке спектра, записанного при 298,3 К и 12,1 торр (тонкая гладкая линия). Вертикальные линии — положения линий димера воды E^- -типа ($J \rightarrow J+1, K=0$)

Третий вывод относится к получающейся амплитуде второго слагаемого модели (3.23). 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 (оно может быть оценено через константу равновесия, равную разности значений между точечной и пунктирной кривой на рис. 3.48) сравнимо с количеством стабильных димеров. Моделирование спектра метастабильных димеров по обеим простейшим моделям, обсуждавшимся в разд. 1.3.3 (как удвоенный спектр мономера или как спектр связанного димера с учетом однородного уширения коротким временем жизни), 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 этого пьедестала оказалось невелико,

и полученные спектры удавалось проанализировать с помощью модели-свертки. Это позволило определить приближенную величину среднего 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 «медленные» 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. Результат представлен на рис. 3.60. Никаких следов спектра димера не было выявлено на записи спектра при 552 торр. Это связано с тем, что при этом давлении оценочная ширина димерного пика превышает расстояние между пиками и спектр димера практически полностью «размывается» столкновительным уширением (расчетный спектр димера в этих условиях показан пунктирной линией). 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 (наиболее вероятным партнером по соударению у димера воды в воздухе является молекула азота или кислорода) лишь забирает избыток энергии, но не влияет на величину константы равновесия.

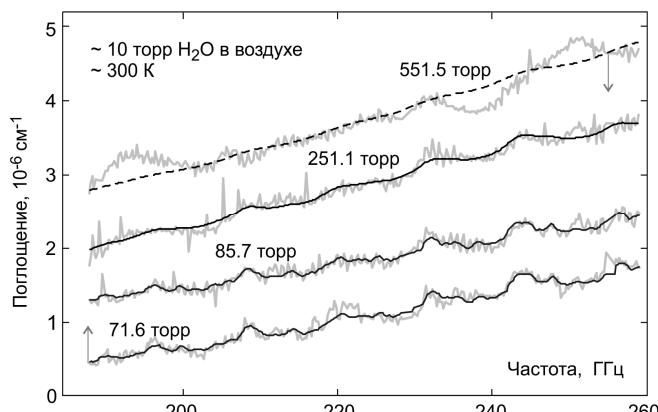


Рис. 3.60. Записи спектров влажного воздуха при комнатной температуре (светлые жирные линии) и оптимизированные к ним модельные функции, полученные методом свертки с результатом усреднения спектров, записанных в чистом водяном паре (темные линии) при давлении около 10 торр. Нижний и верхний спектры смешены вниз на 10^{-6} и вверх на $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ соответственно

Таким образом, благодаря резонаторной спектроскопии были получены уникальные экспериментальные данные, характеризующие спектральные свойства димера воды в условиях близких к атмосферным. Регулярная последовательность, состоящая из 10 пиков, предсказанных в результате современных квантово-химических расчетов, как суперпозиция вращательных линий стабильного димера, была экспериментально зарегистрирована в спектрах водяного пара в диапазоне 110—260 ГГц. Отношение сигнала к шуму на записях спектров и их воспроизведимость 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 как надежная опора 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. Были 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 означало постановку задачи и стимулировало исследование: его результаты кратко изложены в следующем разделе. Оно не связано с резонаторной спектроскопией, но имеет непосредственное отношение к рассматриваемым здесь вопросам.

Вклад дальних крыльев резонансных линий

Для подхода к решению проблемы «избыточного континуума» водяного пара, обнаруженного в миллиметровом диапазоне длин волн, нужно проанализировать спектр континуума в диапазоне всей полосы вращательного спектра молекулы H_2O или хотя бы в значительной ее части. Сделать это надо аналогично тому, как был сделан анализ континуума в миллиметровом 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 очень 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 миллиметровом 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 H_2O 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 (см. разд. 3.2.1). Известны результаты нескольких единичных (плохо согласующихся как между собой, так и с данными измерений в миллиметровом 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 H_2O (3—6 ТГц), соответствующая области «спектроскопического провала» (в смежных областях физики ее чаще называют «терагерцовый провал»), получившей это название из-за отсутствия подходящих источников излучения. Известны результаты исследования в области высокочастотного крыла полосы (10—40 ТГц) [Burch, 1981]. Таким образом, результаты предшествующих исследований не позволяли провести требующийся 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 (или 14—200 cm^{-1} в традиционных для ИК-спектроскопии единицах частоты, соответствующих обратной величине от длины волны излучения, выраженной в сантиметрах). 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 жесткого ограничения на выделенное синхротронное время выбор оптимальных условий проведения эксперимента являлся весьма ответственной задачей, многократно усложнявшейся 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 заведомо 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 cm^{-1} (в режиме когерентного излучения электронных сгустков синхротрона) при давлении 11,3 торр и две в диапазоне 40—

200 cm^{-1} (в обычном некогерентном режиме) при давлениях 2 и 4 торр (меньшая, чем в низкочастотном эксперименте, величина давления следует из условия сохранения спектроскопической информативности спектра в диапазоне более интенсивных резонансных линий).

Континуум определялся как разность общего наблюдаемого и расчетного резонансного поглощения в линиях мономера. Для расчета спектра мономера использовались данные HITRAN (учитывались все известные линии пяти наиболее распространенных изотопологов H_2O до частоты 225 cm^{-1}) и «усеченный» профиль Ван Флека — Вайскопфа (1.105). В диапазоне $14\text{--}35\text{ cm}^{-1}$ континуум определялся во всех участках спектра, где оптическая толщина меньше единицы. Полученный спектр континуума аппроксимировался полиномом третьего порядка (рис. 3.51). В диапазоне $40\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ 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, Baranov, 2008], как разность наблюдаемого и расчетного поглощения только в минимумах спектра, соответствующих микроокнам прозрачности между линиями (считается, что это минимизирует влияние неопределенности параметров резонансных линий). Аппроксимация полученного спектра континуума эмпирической функцией показала, что оба способа дают совпадающие в пределах 1σ статистической погрешности результаты и подтвердила квадратичность зависимости величины полученного континуума от давления.

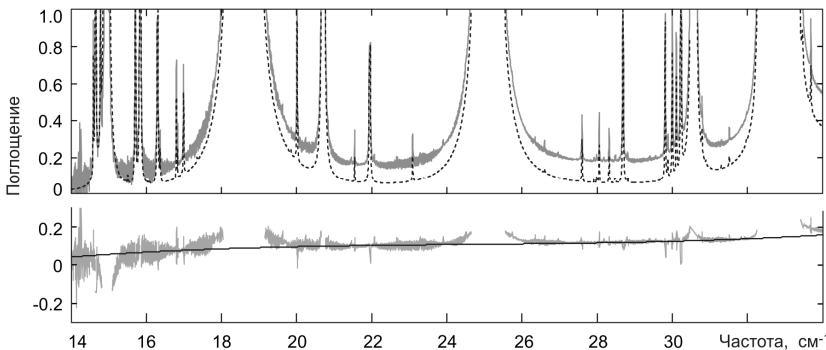


Рис. 3.61. Вверху — спектр водяного пара при 296 K и $11,3$ торр по данным работы [Odintsova, 2016] (сплошная линия — экспериментальная запись, пунктирная — результат расчета резонансного поглощения. Внизу — континуальное поглощение, определенное как разность двух верхних спектров (жирная шумовая линия) и результат его аппроксимации полиномом 3-го порядка (гладкая тонкая линия)

Сравнение найденного таким образом континуума со всеми наиболее известными данными предшествующих исследований приведено на рис. 3.62. Кроме криевых, соответствующих гладким аппроксимациям результатов измерения континуума в различных диапазонах, на рисунке также приведены результаты измерений в микроокнах прозрачности, на которых основаны эти криевые. Верхняя ломаная сплошная линия соответствует эмпирической модели континуума 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.

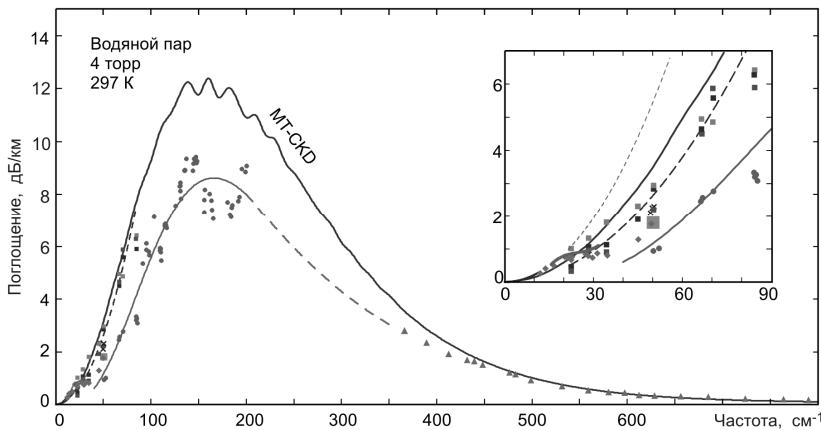


Рис. 3.62. Континуум водяного пара в области вращательного спектра молекулы H_2O по данным всех наиболее известных исследований. Кружки и сплошные гладкие линии — измерения в микроканалах прозрачности и аппроксимация спектра континуума по данным [Odintsova, 2016]. Мелкие квадраты и мелкопунктирная линия — [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 $200—350 \text{ см}^{-1}$, 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 $40-80 \text{ см}^{-1}$ идут выше измерений [Odintsova, 2016], которые, однако, очень хорошо согласуются с результатами недавних измерений [Slocum, 2015]. Эти данные получены в относительно узком (около 3 см^{-1}) диапазоне частот, но в результате одновременной обработки 145 спектров, записанных с хорошим отношением сигнала к шуму в диапазоне давлений 2—15 торр и при изменении длины взаимодействия от 2 до 8 м, и представляются весьма надежными. Также видно, что широко используемая в мире 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 $14—35 \text{ см}^{-1}$ помогли разрешить одно из давних противоречий континуума миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн, состоящее в следующем. Теоретические предпосылки и данные измерений в миллиметровом диапазоне указывали на то, что континуум должен квадратично расти с ростом частоты. Однако ранние измерения, выполнявшиеся в отдельных точках субмиллиметрового диапазона [Llewellyn-Jones, 1978; Burch, 1981; Фурашов, 1996], указывали на некоторое «замедление» роста. Более того, систематическое исследование континуума, выполненное в диапазоне $22—86 \text{ см}^{-1}$ [Podobedov, 2008], подтвердило квад-

ратичный с частотой рост поглощения, но найденный коэффициент континуума C_w^0 оказался примерно вдвое меньше, чем при измерениях в миллиметровом диапазоне. Невозможность разрешения этой проблемы выражается, в частности, в том, что эмпирическая модель МТ-CKD в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн предсказывала квадратичный рост континуума, но с неким средним значением коэффициента, что видно на вставке рис. 3.62.

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 субмиллиметровом диапазоне. В качестве одного из ярких примеров (см. обзор [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. 3.62), демонстрирующие плавный переход в области 20 cm^{-1} от быстрорастущей квадратичной зависимости в миллиметровом диапазоне к медленному росту на более высоких частотах. Современные данные [Odintsova, 2016] подтвердили реальность этого перехода, «примирив» 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 (см. рис. 1.4), достигая своего максимума при комнатной температуре около 16 cm^{-1} . Именно в этой области в расчетном спектре димера (рис. 13 из [Scribano, 2007]) на фоне общего роста интенсивности наблюдается широкий «холм»¹. Очевидно, что сопоставление расчетного спектра димера со спектром наблюдаемого континуума можно делать лишь так же, как при анализе квазипериодичности континуума водяного пара в миллиметровом диапазоне, т. е. с учетом особенностей расчета и дополнительных механизмов поглощения, проявляющихся в эксперименте (см. разд. 3.2.1). 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 (соответствующего поглощению метастабильными димерами и, возможно, дальними крыльями линий мономеров). С учетом этого можно говорить о том, что особенность, наблюдаемая в спектре континуума водяного пара в диапазоне $14\text{--}35 \text{ cm}^{-1}$, по форме, величине и расположению согласуется с результатами расчетов из первых принципов и является независимым экспериментальным подтверждением проявления димерного погло-

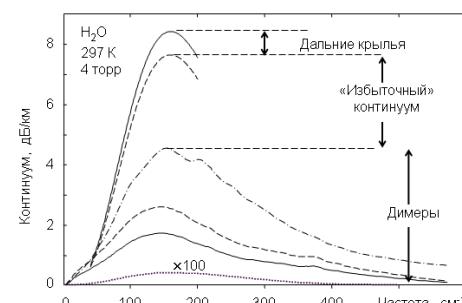
¹ Эта особенность в спектре димера предсказывалась и более ранними расчетами [Викторова, 1970; Вигасин, 1983], в которых использовалась упрощенная модель димера.

щения 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. 3.63. 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. 3.63 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 (включая стабильные и метастабильные состояния) 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. 3.63), а также две простейшие модели метастабильных димеров (см. разд. 1.3.3), 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 см^{-1} — именно это значение используется для частоты отсечки при расчетах спектра мономера при выделении континуума. Неопределенность начинается при отстройках более 25 см^{-1} , однако установлено, что скорость спадания поглощения в крыльях реальных 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 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 см^{-1} . Полученная таким образом максимальная оценка влияния дальних крыльев составляет около 10 % континуума.

Подводя итог, получаем, что более половины наблюдаемого в эксперименте континуума не имеет объяснения в рамках современных представлений.

Рис. 3.63. Континуум водяного пара в области вращательного спектра молекулы H_2O и его составляющие. Верхняя сплошная и пунктирная линии — результат аппроксимации измерений [Odintsova, 2016] при частоте отсечки 25 и 100 см^{-1} . Нижние линии — модельные спектры бимолекулярного поглощения



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 H_2O , соответствующих изгибу ($\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$) и растяжению связей (антисимметричное $\sim 3756 \text{ cm}^{-1}$ и почти в 20 раз менее интенсивное симметричное $\sim 3651 \text{ cm}^{-1}$), 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] и ссылки там). Осложняющим обстоятельством является значительно меньший, чем в области вращательной полосы H_2O , 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 H_2O модель формы дальних крыльев, которая давала бы количественное объяснение величины континуума в пределах центральной части полосы. Такая модель была предложена в работе Е. А. Серова и др.¹.

За основу моделирования была взята идеология описания континуума с помощью эмпирически подбираемой χ -функции [Clough, 1989], на которую умножается остаток от процедуры усечения функции профиля линии в ударном приближении. То есть резонансное поглощение в области отстроек $|v - v_0| \leq v_{cut}$ моделируется с применением списков линий из базы HITRAN как профиль (1.103) с усечением (1.105). Чтобы получить мономолекулярное поглощение, к результату надо добавить модифицированные крылья:

$$\alpha_{wing}(v, v_0) = a_{ab} R(v, v_0) \cdot (I_c(v, v_0) \chi(v, v_0) + I_c(v, -v_0) \chi(v, -v_0)), \quad (3.26)$$

¹ E.A. Serov, T.A. Odintsova, M.Yu. Tretyakov, V.E. Semenov. On the origin of the water vapor continuum absorption within rotational and fundamental vibrational bands. В октябре 2016 г. направлена в: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*

$$\chi(v, v_0) = \left(1 + A \cdot \frac{|v - v_0|}{\Delta v_{wing}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(v - v_0)^2}{\Delta v_{wing}^2}\right),$$

где I_c — функция Лоренца (1.79) при $|v - v_0| > v_{cut}$ и константа $I_c (v_{cut}, v_0)$ при $|v - v_0| \leq v_{cut}$; параметры A и Δv_{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 см^{-1} .

Вид χ -функции в выражении (3.26) 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 (3.26) были однотипным образом проанализированы спектры континуума водяного пара при комнатной температуре во вращательной полосе [Odintsova, 2016] и в полосах фундаментальных колебаний молекулы H_2O (использовались соответствующие комнатной температуре 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 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 см^{-1}). Концентрация метастабильных димеров определялась по данным о втором вириальном коэффициенте водяного пара [Третьяков, 2011], константе димеризации связанных димеров (3.25) и исключением объеме [Leforestier, 2014]. Константы A и Δv_{wing} функции избыточного континуума (3.26) выбирались итеративным путем из условия наилучшего описания экспериментальных данных. Величина Δv_{wing} была «вручную» определена как 11 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 см^{-1} соответственно.

Результаты описания континуума предложенной моделью представлены на рис. 3.64.

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. Все найденные значения A соответствуют величине 22(10). Большая, на первый взгляд, величина погрешности может быть легко оправдана приближенностью использованных чисто эмпирических моделей. 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 также то, что модельный спектр (см. рис. 3.64) лучше соответствует экспериментальным точкам, чем гладкая кривая, которой в рамках традиционных представлений должен описываться континуум, как результат бимолекулярного взаимодействия.

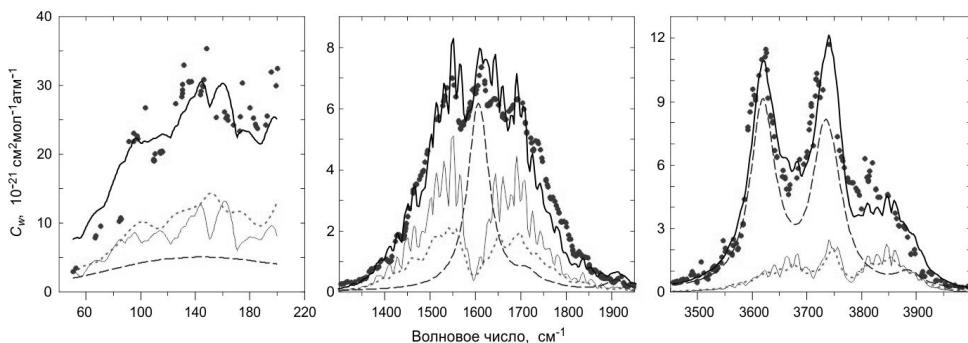


Рис. 3.64. Спектры континуума водяного пара при комнатной температуре (точки — экспериментальные данные [Odintsova, 2016; Ptashnik, 2011]) и их аппроксимация моделью (жирная сплошная кривая), включающей вклады стабильных (пунктирная кривая) и метастабильных (точечная кривая) димеров и дальних крыльев линий мономера (тонкая сплошная кривая), рассчитанных с помощью модели (3.26)

Подчеркнем, что модель (3.26) не претендует на строгое описание всех имеющихся экспериментальных данных во всех частотных диапазонах. Более того, напомним, что наиболее вероятным (но все еще не подтвержденным строгими теоретическими расчетами) 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 (3.26) 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 (подтвержденными расчетами из первых принципов) 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 H_2O [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 вироидального 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя краткие итоги, выделим наиболее существенные вклады резонаторной спектроскопии в исследования спектральных особенностей атмосферного поглощения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн.

В области исследования резонансных линий с точки зрения фундаментальной спектроскопии наиболее важным представляется экспериментальное подтверждение справедливости теоретических расчетов формы широких атмосферных линий. Данные резонаторной спектроскопии позволили доказать, что форма Ван Флека — Вайскопфа более адекватна для описания профиля изолированных линий, чем форма Лоренца или Гросса, и что форма линии Розенкранца (3.11) подходит для описания профиля столкновительно-связанных линий. Именно эти две формы линий используются во всех современных моделях атмосферного поглощения.

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

Третьим существенным вкладом является уточнение параметров столкновительного уширения и сдвига линий, измеренных при низких давлениях. Анализ данных, приведенных, например, в табл. 3.2, 3.6 и табл. П3.1 в приложении 3, показывает, что точность измерений, получающаяся при использовании спектрометра РАД, во многих случаях оказывалась даже больше, чем с резонаторным спектрометром, 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 привело к введению в модели распространения сдвига частоты диагностических линий давлением, считавшегося до этого пренебрежимо малым эффектом.

И наконец, четвертым 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 резо-

натора. По результатам экспертной оценки создателей специализированной базы спектроскопических данных HITRAN неопределенность интенсивностей миллиметровых и субмиллиметровых линий молекулы H_2O 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 %.

Уточнение физической природы связанного с влажностью континуума является одной из главных и давно поставленных проблем в молекулярной спектроскопии. В области исследования континуума в миллиметровом и субмиллиметровом 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. Именно резонаторная спектроскопия позволила подтвердить активно дискутирующуюся в течение более полувека гипотезу о существенной роли димеров водяного пара в формировании атмосферного континуума и помогла вплотную приблизиться не только к полному пониманию его природы, но и к количественной оценке его основных составляющих.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Материалы приложений могут быть интересны тем, кого кроме общих принципов и возможностей интересуют практические детали, а также полезны любителям более глубокого понимания, которое трудно достичь, не вникая в конкретности. Приложение 1 поможет найти ответы на вопросы: на основании чего сделаны выводы, приведенные в основных разделах; откуда берутся формулы; как делаются оценки величин; какие приближения при этом используются. Приложение 2 посвящено техническим деталям: две первые части в какой-то мере могут рассматриваться как общие рекомендации для специалистов, занимающихся высокоточными измерениями в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн; третья часть, возможно, привлечет внимание тех, кто стремится на практике реализовать предельные возможности резонаторных методов измерений. В приложении 3 собрана информация о параметрах линий, которая может пригодиться при решении задач, связанных с моделированием атмосферного поглощения.

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 поглащающих 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 поглащающих 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

$$\langle \Gamma(v) \rangle_v = \int \int f(v) f(v_r|v) \cdot \Gamma(v_r) dv_r dv.$$

Используя соотношение (П1.4) получим

$$\langle \Gamma(v) \rangle_v = \int \int f(v_r) f(v|v_r) \cdot \Gamma(v_r) dv_r dv. \quad (\text{П1.5})$$

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. Как могут вести себя дальние крылья резонансных линий

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 (электромагнитной волной) в течение достаточно длинного промежутка времени τ (время между соударениями):

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{1}{m} F(t) \cos \omega t, \quad (\text{П1.7})$$

где ω_0 — собственная круговая частота осциллятора; ω — круговая частота внешней силы; m — эффективная масса осциллятора, отражающая эффективность взаимодействия молекулы с полем. Этот несущественный постоянный множитель в дальнейшем будет опущен, поскольку здесь нас интересует лишь форма линии.

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

$$\Delta W(\omega) = \frac{1}{2} \left| \int_{-\tau/2}^{\tau/2} F(t) \cos \omega t \cdot e^{-i\omega_0 t} dt \right|^2. \quad (\text{П1.8})$$

Чтобы найти, какую энергию получает от поля ансамбль (аналог равновесного газа) таких молекул-осцилляторов, подверженных случайным возмущениям, полученное выражение обычно усредняется с учетом экспоненциальной функции распределения количества молекул-осцилляторов, которые могут взаимодействовать

с полем, по времени между соударениями τ в условиях случайного броуновского движения (считается, что после соударения осциллятор «выходит из игры»):

$$R(\tau) = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right), \quad (\text{П1.9})$$

где τ_0 — среднее время между соударениями молекул (ср. с (1.62)). Для средней энергии, получаемой газом в зависимости от частоты внешней силы (что соответствует форме линии в газе), имеем

$$\Delta \bar{W}(\omega) = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\infty} \Delta W(\omega) \cdot R(\tau) d\tau. \quad (\text{П1.10})$$

Сначала рассмотрим простейший случай, соответствующий ударному приближению:

$$\begin{aligned} F_0(t) &= 1, \text{ если } -\tau/2 \leq t \leq \tau/2 \\ &= 0 \text{ для всех других значений } t, \end{aligned} \quad (\text{П1.11})$$

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

Для функции F_0 интегралы в (П1.8) и (П1.10) берутся аналитически. Для энергии одного осциллятора получаем

$$\begin{aligned} \Delta W &= \frac{1}{2} \left| \frac{1}{2} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} (\exp[i(\omega - \omega_0)t] + \exp[-i(\omega + \omega_0)t]) dt \right|^2 = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\sin^2 \frac{(\omega - \omega_0)\tau}{2}}{(\omega - \omega_0)^2} + \frac{\sin^2 \frac{(\omega + \omega_0)\tau}{2}}{(\omega + \omega_0)^2} + \frac{\cos \omega_0 \tau - \cos \omega \tau}{\omega^2 - \omega_0^2} \right). \end{aligned} \quad (\text{П1.12})$$

Подставляя (П1.12) в (П1.10) и пользуясь соотношением $1/\tau_0 \ll \omega_0$, которое означает, что ширина резонансной линии много меньше, чем ее центральная частота (это всегда выполняется в обычных для молекулярной газовой спектроскопии условиях), получаем

$$\Delta \bar{W} = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\infty} \Delta W \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right) d\tau \approx \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/\tau_0^2} + \frac{1}{(\omega + \omega_0)^2 + 1/\tau_0^2} \right) \quad (\text{П1.13})$$

и таким образом убеждаемся, что в случае ударного приближения, подразумевающего мгновенность соударений молекул газа, 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. П1.1). Для этого функцию действия внешней силы запишем, например, с помощью гиперболических тангенсов в виде

$$F_1(t) = \frac{1}{2} \left(\tanh\left(\frac{4t + 2\tau_c}{\tau_c}\right) - \tanh\left(\frac{4t - 2\tau_c}{\tau_c}\right) \right), \quad (\text{П1.14})$$

где τ_c — характерное время перехода, что в реальности соответствует длительности соударения.

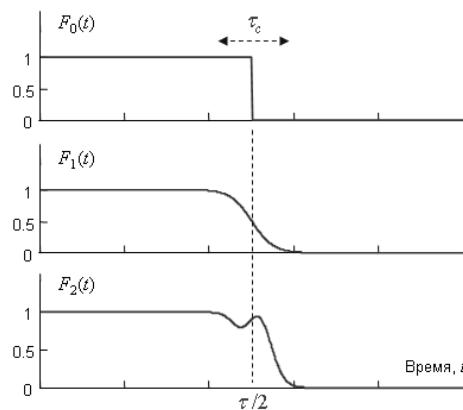


Рис. П1.1. Функция «переключения» состояния молекулы-осциллятора при различных сценариях соударения (мгновенное, плавное монотонное, немонотонное). Показана только часть, соответствующая «выключению». При «включении» функция выглядит так же с точностью до зеркальности отражения относительно оси ординат

Современные расчетные средства легко позволяют получать численные решения выражений (П1.8) и (П1.10), обходясь без длинных аналитических выкладок. Для демонстрации результата будем использовать следующие параметры: $\omega_0 = 2\pi \cdot 3 \cdot 10^{12}$ рад/с, $\tau_0 = 10^{-9}$ с, и $\tau_c = 1,5 \cdot 10^{-12}$ с, что примерно соответствует резонансной линии H_2O в чистом водяном паре при комнатной температуре и давлении около 10 торр в области максимума интенсивности вращательного спектра с центральной частотой $v_0 = 100 \text{ см}^{-1}$ и столкновительной полуширины 160 МГц. Форма линии (П1.10), получающаяся при этих параметрах для функции F_1 , показана на рис. П1.2. Видно, что при отстройках больше, чем $1/(2\pi\tau_c) \sim 4 \text{ см}^{-1}$, крыло линии

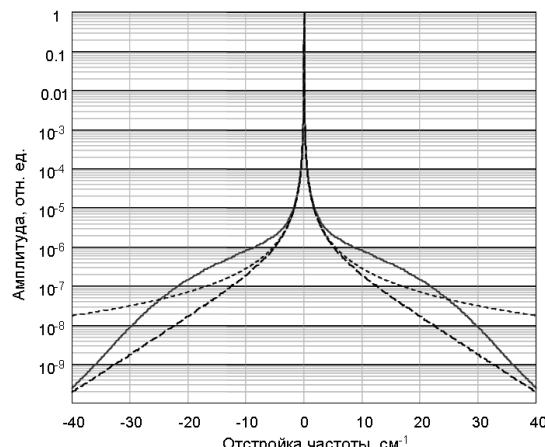


Рис. П1.2. Форма дальних крыльев резонансной линии молекулы-осциллятора при различных сценариях включения / выключения возбуждающей внешней силы, показанных на рис. П1.1. Сплошная, пунктирная и точечная линии получаются соответственно при немонотонном (F_2), плавном монотонном (F_1) и мгновенном сценарии (F_0)

начинает идти ниже функции Лоренца. Такое поведение называют *сублоренцевым*. Линейность этого спадания в логарифмическом масштабе графика говорит о том, что спадание крыла происходит по экспоненциальному закону. Это свидетельствует о том, что резонансное поглощение довольно хорошо локализовано в спектральной области. Формально экспоненциально спадающее крыло, так же как и лоренцево, является бесконечным, но его вклад в поглощение при больших отстройках от центра ничтожно мал.

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. П1.1). Для этого к функции F_1 , переключающей состояние молекулы-осциллятора, добавим функцию, обеспечивающую плавное нарастание, а затем — затухание осцилляций во время переключения:

$$F_2(t) = F_1(t) + \frac{A_0}{2} \left[\exp\left(-\frac{16\left(t - \frac{\tau}{2}\right)^2}{\tau_c^2}\right) \cdot \sin^2\left(\frac{2\pi t}{T_0} - \varphi\right) + \right. \\ \left. + \exp\left(-\frac{16\left(t + \frac{\tau}{2}\right)^2}{\tau_c^2}\right) \cdot \sin^2\left(\frac{2\pi t}{T_0} + \varphi\right) \right], \quad (\text{П1.15})$$

где параметры A_0 , T_0 и φ 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 (разд. 3.2.2).

Несмотря на кажущуюся незначительность изменения вида переключающей функции (см. рис. П1.1), его результат оказывается весьма существенным (рис. П1.2). 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). Отклонение полученного крыла от лоренцева в относительных единицах показано на рис. П1.3. Такое поведение крыла линии позволяет обратить внимание читателя на качественное сходство получающегося результата с эмпирическим описанием континуума водяного пара с помощью χ -функций (см. разд. 1.3.1). Количественное сравнение не правомерно, поскольку при подборе параметров χ -функций не учитывалось димерное поглощение.

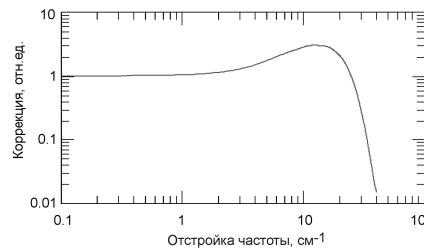


Рис. П1.3. Отношение формы крыльев линии при немонотонном (F_2) и мгновенном (F_0) выключении внешней силы, что фактически является корректирующим множителем дальних крыльев лоренцева контура (аналог χ -функции, ср. с рис. 1.19)

Отметим, что 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.

Несмотря на правдоподобность получающейся картины, не следует забывать, что тут рассмотрена всего лишь модель. Сублоренцево поведение дальних крыльев линий (экспоненциальное спадание при больших отстройках) подтверждается анализом экспериментальных данных о поглощении в дальних крыльях колебательно-вращательных полос (например, молекул CO₂, H₂O) и может считаться доказанным. Суперлоренцево поведение требуется для объяснения экспериментально наблюдаемого континуума внутри полос спектра H₂O (разд. 3.2.2). Очевидно, что осцилляции в силе взаимодействия имеют место (примеры гармонических возмущений резонансной частоты во время соударения молекул можно найти в результатах траекторных расчетов [Ivanov, 2016]; рассчитанное для реальной молекулярной линии немонотонное поведение переключающей функции, весьма похожее на представленное на нижнем графике рис. П1.1, можно найти в монографии [Hartmann, 2008] на с. 51]), но в какой степени они проявляются в форме дальнего крыла, пока еще не установлено, и поэтому этот механизм возникновения суперлоренцева крыла должен пока считаться гипотезой.

1.3. 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 учтем 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:

$$\begin{aligned} v &= \frac{m}{M} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{M} = \\ &= \frac{v_1 M_1 + v_2 M_2 + v_3 M_3}{M} \approx \frac{v_1 M_1 + v_2 2M_1 + v_3 3M_1}{M_1} = v_1 + 2v_2 + 3v_3. \end{aligned}$$

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 принятное 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:

$$pV = vRT \rightarrow n = \frac{p}{RT}, \quad K_2^c = K_2^p RT, \quad K_3^c = K_3^p (RT)^2.$$

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:

$$\frac{dF(n_1(n))}{dn} = \frac{dF(n_1)}{dn_1} \cdot \frac{dn_1}{dn} = \frac{dF}{dn_1} \cdot \left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1}; \quad (\Pi 1.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2F(n_1(n))}{dn^2} &= \frac{d}{dn} \left(\frac{dF}{dn_1} \cdot \left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1} \right) = \frac{d^2F}{dn_1^2} \cdot \frac{dn_1}{dn} \cdot \left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1} + \frac{dF}{dn_1} \cdot \frac{d}{dn} \left(\left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1} \right) = \\ &= \frac{d^2F}{dn_1^2} \cdot \left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-2} + \frac{dF}{dn_1} \cdot \frac{d}{dn_1} \left(\left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1} \right) \cdot \frac{dn_1}{dn} = \frac{d^2F}{dn_1^2} \cdot \left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-2} + \frac{dF}{dn_1} \cdot \frac{d}{dn_1} \left(\left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1} \right) \cdot \left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (\Pi 1.22)$$

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:

$$\frac{dn}{dn_1} = 1 + 4K_2 n_1 + 9K_3 n_1^2. \quad (\Pi 1.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dn_1} &= \left[\begin{array}{l} \frac{d}{dn_1} (n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3) \\ \frac{(n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) - b_0 \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)^2}{\left(n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3 \right) - b_0 \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)} - \\ - \left(\frac{d}{dn_1} ((1 - b_0 \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)) \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)) \right) \cdot \\ \cdot \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{\left((n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) - b_0 \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) \right)^2} \end{array} \right] = \end{aligned} \quad (\Pi 1.24)$$

$$\begin{aligned} &= \left[\begin{array}{l} \frac{1 + 2K_2 n_1 + 3K_3 n_1^2}{(n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) - b_0 \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)^2} - \\ - \left(1 + 4K_2 n_1 + 9K_3 n_1^2 - 2b((1 + 4K_2 n_1 + 9K_3 n_1^2)(n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)) \right) \cdot \\ \cdot \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{\left((n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) - b_0 \cdot (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) \right)^2} \end{array} \right] \end{aligned}$$

Выражение для второго вириальногоного коэффициента $B = \frac{dF}{dn} \Big|_{n=0}$ получается при

подстановке (П1.24) и (П1.23) в уравнение (П1.21) и при устремлении n_1 к нулю (при $n \rightarrow 0$ $n_1 \equiv n$):

$$B = b_0 - K_2.$$

Аналогично рассчитываем $\frac{d^2F}{dn_1^2}$, 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:

$$C = \frac{1}{2} \cdot \left. \frac{d^2F}{dn^2} \right|_{n=0} = b_0^2 + 4K_2^2 - b_0 K_2 - 2K_3.$$

1.4. Эмпирическая параметризация второго и третьего вириальных коэффициентов уравнения состояния водяного пара на основе известных термодинамических данных

Учитывая связь молярной плотности (ρ_m) с молярным объемом ($V_m = 1/\rho_m$), уравнение (1.117) 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, ρ_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), $s = 6$ для $B(T)$ и $s = 9$ для $C(T)$. 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 интервале температур и давлений. Такая параметризация более точно соответствует исходным термодинамическим данным, чем предшествующие аналоги (см., например, [Harvey, 2004]).

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	$5,530774 \cdot 10^{-20}$	$1,9229771 \cdot 10^{-15}$

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. П1.4.

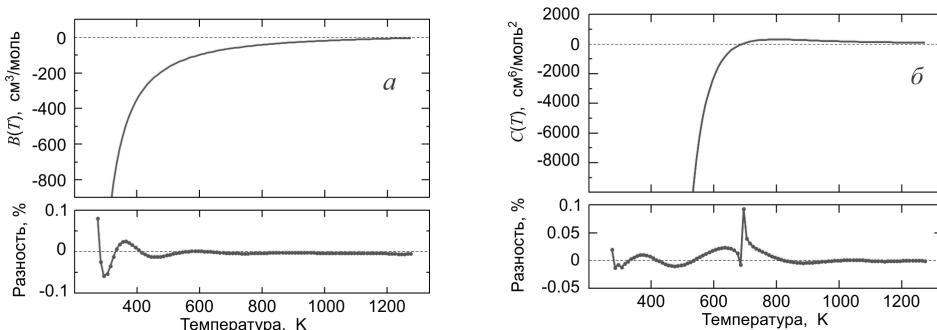


Рис. П1.4. Второй (а) и третий (б) вириальные коэффициенты уравнения состояния водяного пара (верхние кривые) и процентное отклонение численных значений, полученных из эмпирических данных [Wagner, 2002] с помощью выражения (П1.25), от аппроксимирующей функции (П1.27) с коэффициентами из табл. П1.1 (нижние кривые)

Отметим, что аппроксимирующая функция (П1.27) дает качественно правильные зависимости при экстраполяции как на более высокие температуры (до ~1800 К для $B(T)$ и до ~1400 К для $C(T)$), так и на значительно более низкие температуры.

1.5. 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 $b_0 = 30,481$ см³/моль. Исходя из предположений, сделанных при выводе 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 см³/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. разд. 1.2.2), 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 (1.111) 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 [Третьяков, 2011].

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 Å [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 (см. рис. 1.21). 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 см³/моль, что отлично совпадает с упоминавшимися выше значениями 30,5 и 38,5 см³/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 см³/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 см³/моль, а затем будет очень медленно уменьшаться, практически оставаясь неизменным [Третьяков, 2011].

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 (1.12), 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. П1.5.

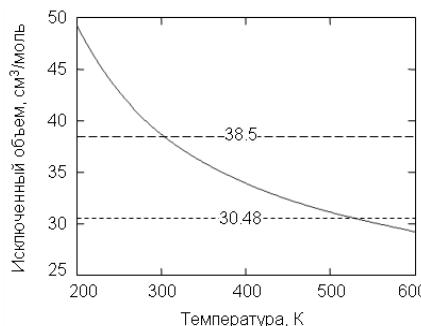


Рис. П1.5. Зависимость классического исключенного объема равновесного водяного пара от температуры по результатам расчетов [Leforestier, 2014] с использованием наиболее точного на сегодняшний день потенциала межмолекулярного взаимодействия. Горизонтальные линии — оценки, полученные на основе анализа эмпирических данных [Hirschfelder, 1942] (верхняя) и из решения уравнения Ван-дер-Ваальса (П1.28) по известным критическим параметрам водяного пара (нижняя линия)

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.

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 (1.147) оправдано лишь 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.

Приложение 2

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 фазовой стабилизации любых управляемых напряжением источников излучения в диапазоне 36—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 вы-

ход сигнал синтезатора. 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. П2.1. Проходные смесители-умножители поддиапазонов 36—53, 53—78, 78—118 и 118—180 ГГц

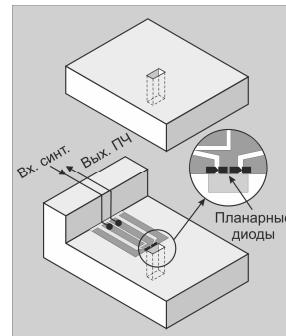


Рис. П2.2. Конструкция проходного смесителя-умножителя. На вставке — расположение планарных диодов (черным цветом)

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 пробою 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 пластиинки 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).

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 π .

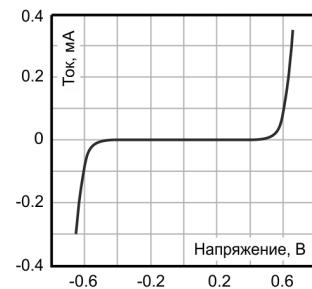


Рис. П2.3. Вольт-амперная характеристика нелинейного элемента проходного смесителя

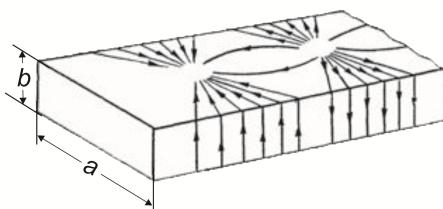


Рис. П2.4. Токи, индуцируемые излучением, распространяющимся в полом металлическом волноводе основного сечения

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 приводят к практически монотонно убывающей по амплитуде последовательности сигналов ПЧ с последовательным изменением номера гармоники синтезатора.

В смесителях использованы диоды типа A91147-1 (предприятие «Салют», Нижний Новгород) (рис. П2.5). 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.

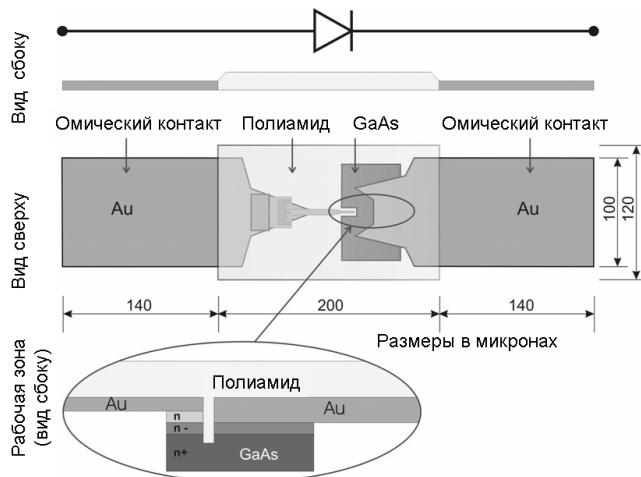


Рис. П2.5. Планарный диод A91147-1

Характеристики смесителя 3-миллиметрового диапазона (78—118 ГГц), как типичного представителя серии (см. рис. П2.1), приведены на рис. П2.6 и П2.7.

На рис. П2.6 приведен результат измерения зависимости мощности излучения ЛОВ от частоты с присоединенным проходным смесителем и без него. Средние относительные потери мощности в смесителе составляют $4,2 \pm 3,4\%$.

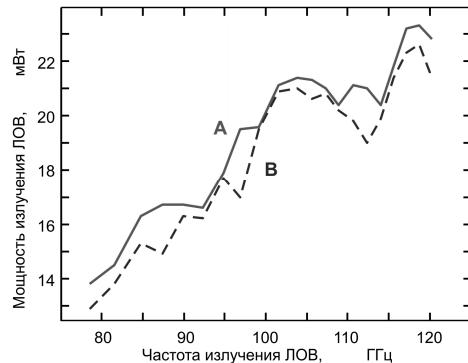


Рис. П2.6. Результат измерения зависимости мощности излучения ЛОВ от частоты с присоединенным проходным смесителем (линия В) и без него (линия А)

Рисунок П2.7 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 нВт, 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. П2.7 в виде минимума требуемой мощности вблизи этой частоты.

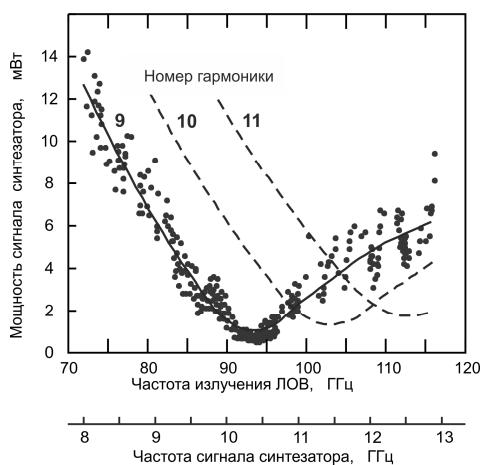


Рис. П2.7. Результат измерения мощности сигнала микроволнового синтезатора, необходимой для генерации сигнала биений излучения ЛОВ и 9-й гармоники синтезатора с мощностью, достаточной для стабильной работы системы ФАПЧ во всем диапазоне рабочих частот ЛОВ. Гладкими линиями показаны аппроксимирующие функции этой зависимости для 9, 10 и 11-й гармоник синтезатора

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 походных 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.

Гармонический смеситель субмиллиметрового диапазона

Одна из основных проблем разработки элементной базы субмиллиметрового диапазона волн — это очень маленькие размеры волноводов основного сечения. Кроме колоссальных трудностей изготовления таких волноводов с приемлемо малыми потерями, большой проблемой является канализация излучения, особенно если модовый состав излучения не известен. Именно это имеет место, когда источником излучения является ЛОВ со сверхразмерным выходным волноводом. Поэтому наиболее удачной для широкодиапазонных систем ФАПЧ ЛОВ субмиллиметрового диапазона длин волн оказалась разработанная в ИПФ РАН квазиоптическая конструкция смесителя-умножителя [Кропнов, 2001], представленная на рис. П2.8.

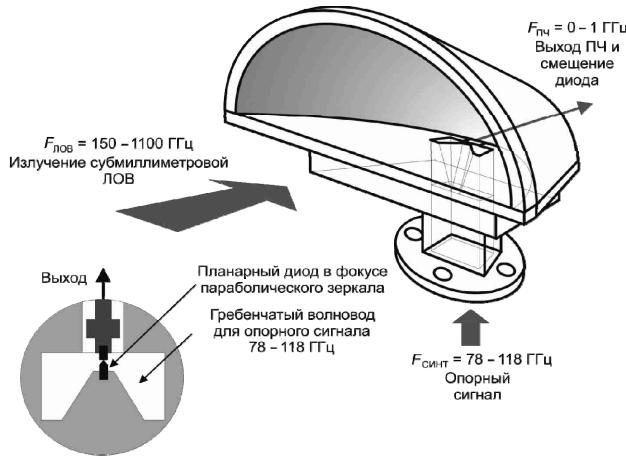


Рис. П2.8. Конструкция широкодиапазонного квазиоптического смесителя-умножителя субмиллиметрового диапазона длин волн. На вставке в левом нижнем углу показано расположение планарного диода на срезе волновода с гребнем

Субмиллиметровое излучение фокусируется на нелинейный элемент внеосевым параболическим зеркалом. Геометрические размеры параболоида выбирались как из характерных размеров диаграммы субмиллиметрового излучения, формируемого выходным рупором ЛОВ, так и из примерной диаграммы направленности антенны, принимающей субмиллиметровое излучение в смесителе. Преимущества такого квазиоптического входного тракта смесителя очевидны. Во-первых, он частотно независим, что позволяет смесителю одинаково хорошо принимать излучение всех

имеющихся ЛОВ от 180 до 1250 ГГц. Во-вторых, такой приемный тракт из-за фокусирующих свойств параболоида не чувствителен к небольшим смещениям луча субмиллиметрового излучения, возникающим при перестройке частоты излучения по диапазону из-за применения сверхразмерных волноводов в ЛОВ. В-третьих, в нем естественным образом минимизируются длина входного тракта, а следовательно и всевозможные потери на поглощение излучения в атмосфере и на переотражения, что особенно важно в терагерцовой области в условиях растущего с частотой атмосферного поглощения и малой мощности ЛОВ.

Входным трактом сигнала гетеродина является волновод с гребнем, позволяющий эффективно подвести мощность опорного излучения к нелинейному элементу, который, располагаясь на вершине гребня (вставка на рис. П2.8), оказывается в области максимальной плотности поля гетеродина. В качестве нелинейного элемента используется такой же планарный диод Шоттки (см. рис. П2.5), как и в смесителях миллиметрового диапазона. Балочные выводы диода одновременно служат антеннами для приема как сигнала гетеродина, так и субмиллиметрового излучения.

Такие смесители обеспечили успешную работу известных широкодиапазонных терагерцовых видеоспектрометров на основе ЛОВ и охлаждаемых болометров в университетах городов Кёльн [Winnewisser, 1994] и Киль [Golubiatnikov, 2005-2] (Германия), Лилль (Франция) [Bailleux, 1998] и др.

2.2. Источник питания и управления ЛОВ

Для работы ЛОВ требуется напряжение накала, разогревающего электронную пушку, и высокое напряжение, ускоряющее электроны (см. разд. 2.2.2, рис. 2.5). Для ЛОВ миллиметрового диапазона также требуется напряжение для управляющего электрода (сетка). Сетка, как в обычных электронных лампах, позволяет регулировать силу тока электронного пучка и тем самым менять мощность генерируемого излучения. Основным требованием, предъявляемым к источнику питания, обеспечивающему работу ЛОВ в спектрометре, является высокое качество стабилизации катодного и накального напряжения. Уровень остаточных пульсаций первого не должен превышать нескольких милливольт во всем диапазоне вплоть до 6000 В, а относительная стабильность второго должна быть не хуже 10^{-5} .

Вторым, не менее важным для практической работы требованием является наличие быстродействующей защиты ЛОВ и самого источника питания от высоковольтных пробоев внутри ЛОВ. Пробой возникает из-за противоречивых особенностей конструкции — высокие напряжения и плотности тока электронов и очень маленькие размеры. Наиболее подвержены пробоям высокочастотные ЛОВ. Если не ограничить ток пробоя и его длительность, то дорогостоящая ЛОВ может быть мгновенно и безвозвратно испорчена. Для обеспечения режима быстрого сканирования частоты излучения ЛОВ во всем рабочем диапазоне источник питания должен иметь достаточно малую инерционность.

Необходимо наличие всех блокировок, обеспечивающих выполнение предписываемых производителем порядков включения и выключения питающих напряжений и учета других особенностей. Например, включение и выключение напряжения накала субмиллиметровой ЛОВ должно быть плавным и не менее трех минут для перевода аморфного вещества катода в рабочее состояние и обратно, что исключает его кристаллизацию; для миллиметровых ЛОВ, в которых катод разогревается не-

посредственно током накала, допускается мгновенное включение накала, но категорически не допускается даже кратковременное превышение более 25 % номинального тока накала (поскольку сопротивление холодного катода в несколько раз меньше, чем горячего, то это означает необходимость применения стабилизатора тока накала, а не напряжения); включение напряжения сетки (у ЛОВ миллиметрового диапазона) разрешается только после того, как катодное напряжение включено и превышает сеточное. Последнее связано с тем, что сеточный электрод настолько эфемерен, что даже небольшой ток, текущий через него, приведет к разрушению устройства.

Для настроек спектрометра удобно иметь возможность модуляции высокого и сеточного напряжений ЛОВ как от синхронизированного с частотой сети внутреннего источника, так и от внешнего генератора. Важной является возможность внешнего дистанционного электронного управления высоким напряжением. Для этого требуется и аналоговый вход, который может использоваться системой ФАПЧ, и стандартный приборный интерфейс для управления катодным напряжением от компьютера. Универсальные источники питания для всех типов ЛОВ, специализированные для их использования в интересах молекулярной газовой спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения, были успешно разработаны в ИПФ РАН почти сразу после появления ЛОВ и продолжают совершенствоваться до настоящего времени.

2.3. 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.

Уравнение (2.2) 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: ϕ — сдвиг фаз между

полем излучения источника и реальной частью амплитуды поля в резонаторе; λ_0 и λ — 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 (2.2), уравнения динамики можно записать как

$$\begin{cases} \dot{\varphi} \cdot T = d\varphi_T, \\ \dot{Y}_1 = -\gamma \cdot Y_1 + \cos \varphi, \end{cases} \quad (\text{П2.3})$$

$$\begin{cases} \dot{Y}_1 = -\gamma \cdot Y_1 + \cos \varphi, \\ \dot{Y}_2 = -\gamma \cdot Y_2 + \sin \varphi, \end{cases} \quad (\text{П2.4})$$

$$\begin{cases} \dot{Y}_2 = -\gamma \cdot Y_2 + \sin \varphi, \\ \dot{T} = 1/f_0. \end{cases} \quad (\text{П2.5})$$

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 φ_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 φ 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 φ 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 φ_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 возбуж-

ждающего 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 (см. разд. 2.2.4). Они имеют значительные преимущества по широкодиапазонности, чувствительности и равномерности амплитудно-частотной характеристики по сравнению с другими типами приемников. Однако скорость реакции у болометров ограничена частотами менее 1 МГц. Лучшие современные малошумящие усилители, использующиеся в качестве видеоусилителей сигнала излучения, принимаемого детектором, также имеют полосу ~ 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 τ_R — постоянная времени принимающих цепей, связанная с шириной полосы приемника $\Delta v_R = 1/(2\pi\tau_R)$. Зависимость энергии в резонаторе от времени находится подстановкой уравнений (П2.7) в (П2.2):

$$W = (C_1^2 + C_2^2) \cdot e^{-2\gamma t} + \frac{1}{g^2 + \gamma^2} + [A_3 \sin(gt + \phi_0) + B_3 \cos(gt + \phi_0)] \cdot e^{-\gamma t}, \quad (\text{П2.11})$$

$$\text{где } A_3 = \frac{2}{g^2 + \gamma^2} (g \cdot C_2 + \gamma \cdot C_1), \quad B_3 = \frac{2}{g^2 + \gamma^2} (\gamma \cdot C_2 - g \cdot C_1).$$

Общее решение уравнения (П2.10) при $\gamma \neq \gamma_R$, где $\gamma_R = 1/\tau_R$, выражается в виде

$$W_R = \frac{1}{g^2 + \gamma^2} + [A_4 \sin(gt + \phi_0) + B_4 \cos(gt + \phi_0)] \cdot e^{-\gamma t} + C_4 e^{-2\gamma t} + C_5 e^{-\gamma_R t}, \quad (\text{П2.12})$$

$$\text{где } A_4 = \gamma_R \frac{gB_3 + (\gamma_R - \gamma)A_3}{g^2 + (\gamma_R - \gamma)^2}, \quad B_4 = \gamma_R \frac{(\gamma_R - \gamma)B_3 - gA_3}{g^2 + (\gamma_R - \gamma)^2}, \quad C_4 = \frac{\gamma_R(C_1^2 + C_2^2)}{\gamma_R - 2\gamma}.$$

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

$$W_R^{n+1} = \left[W_R^n - \left(\frac{1}{g_n^2 + \gamma^2} + A_4^n \sin(\varphi_0^{n+1}) \right) e^{-\gamma T_S} + B_4^n \cos(\varphi_0^{n+1}) e^{-\gamma T_S} + C_4^n e^{-2\gamma T_S} \right] e^{-\gamma_R T_S} + \frac{1}{g_{n+1}^2 + \gamma^2} + A_4^{n+1} \sin(g_{n+1} T_S + \varphi_0^{n+1}) e^{-\gamma T_S} + B_4^{n+1} \cos(g_{n+1} T_S + \varphi_0^{n+1}) e^{-\gamma T_S} + C_4^{n+1} e^{-2\gamma T_S}. \quad (\text{П2.13})$$

Модель отклика (П2.13) не позволяет, к сожалению, использовать существующие в настоящее время многочисленные программные пакеты, осуществляющие математическую подгонку численных параметров аналитических функций и добивающиеся их наилучшего соответствия экспериментальным данным.

Ниже приводится алгоритм, позволяющий написать программу, которая подготавливает 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 γ , 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.

Приложение 3

Некоторые параметры атмосферных линий

Таблица П3.1

Столкновительные параметры (в МГц/торр) линий H₂O
в диапазоне 350—510 ГГц, измеренные резонаторным спектрометром
и РАД-спектрометром (по данным работы [Tretyakov, 2013-1])

v_0^* , МГц, $J'_{K'_a, K'_c} - J_{K_a, K_c}$	Спектрометр	Кислород		Азот	
		γ	δ	γ	δ
380197.356(5) $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$	Рез. сп.	2,488(19)	-0,052(11)	4,146(13)	-0,068(6)
	РАД	2,408(20)	-0,085(18)	4,201(20)	-0,103(13)
439150.795(5) $6_{4,3} \leftarrow 5_{5,0}$	Рез. сп.	1,398(63)	-0,073(61)	2,962(50)	0,008(50)
	РАД	1,430(20)	-0,050(15)	3,090(40)	0,100(25)
443018.355(5) $7_{5,2} \leftarrow 6_{6,1}$	Рез. сп.	1,05(19)	-0,35(19)	2,21(16)	-0,12(17)
	РАД	1,140(15)	-0,035(15)	2,765(20)	0,245(20)
448001.075(5) $4_{2,3} \leftarrow 3_{3,0}$	Рез. сп.	2,093(18)	-0,131(9)	3,851(12)	-0,098(6)
	РАД	2,110(8)	-0,130(6)	3,847(40)	-0,160(20)
470888.903(2) $6_{4,2} \leftarrow 5_{5,1}$	Рез. сп.	1,51(23)	0,19(24)	3,49(22)	-0,09(22)
	РАД	1,501(45)	-0,028(12)	3,262(30)	0,110(20)
474689.108(1) $5_{3,3} \leftarrow 4_{4,0}$	Рез. сп.	1,67(5)	-0,01(5)	3,42(4)	0,08(7)
	РАД	1,745(10)	-0,083(10)	3,545(15)	-0,026(20)
488491.128(3) $6_{2,4} \leftarrow 7_{1,7}$	Рез. сп.	1,83(29)	0,15(30)	4,24(40)	-0,15(28)
	РАД	2,200(55)	-0,055(25)	3,830(50)	-0,095(50)

Продолжение таблицы ПЗ.1

v_0^* , МГц, $J'_{K'_a, K'_c} - J_{K_a, K_c}$	Спектр- рометр	Воздух (измерение)		Воздух (расчет**)		Водяной пар	
		γ	δ	γ	δ	γ	δ
380197,356(5) $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$	Рез. сп. РАД	3,774(8) —	-0,105(5) —	3,798(14) 3,824(20)	-0,065(7) -0,099(14)	— 19,20(7)	— 0,320(40)
439150,795(5) $6_{4,3} \leftarrow 5_{5,0}$	Рез. сп. РАД	2,699(33) —	0,049(27) —	2,634(53) 2,740(36)	-0,009(41) 0,068(23)	— 12,08(5)	— 0,220(46)
443018,355(5) $7_{5,2} \leftarrow 6_{6,1}$	Рез. сп. РАД	2,09(9) —	-0,00(10) —	1,97(16) 2,425(19)	-0,17(17) 0,186(19)	— 10,61(2)	— -0,305(55)
448001,075(5) $4_{2,3} \leftarrow 3_{3,0}$	Рез. сп. РАД	3,449(6) —	-0,160(3) —	3,482(11) 3,482(33)	-0,103(10) -0,154(17)	— 17,34(3)	— -0,820(35)
470888,903(2) $6_{4,2} \leftarrow 5_{5,1}$	Рез. сп. РАД	2,88(15) —	0,07(15) —	3,11(30) 2,892(33)	-0,03(22) 0,081(18)	— 12,93(4)	— -0,620(80)
474689,108(1) $5_{3,3} \leftarrow 4_{4,0}$	Рез. сп. РАД	3,11(3) —	-0,06(4) —	3,05(4) 3,155(14)	0,06(6) -0,036(18)	— 14,98(6)	— -0,96(10)
488491,128(3) $6_{2,4} \leftarrow 7_{1,7}$	Рез. сп. РАД	3,50(18) —	0,26(20) —	3,73(38) 3,488(51)	-0,09(28) -0,087(45)	— 18,10(20)	— -0,48(10)

* — Данные работы [Golubiatnikov, 2006].

** — Рассчитано по (1.95) исходя из 0,79 / 0,21 содержания N₂ и O₂ в воздухе.

Таблица ПЗ.2

Частоты наиболее значимых линий тонкой структуры молекулы ¹⁶O₂
и их интенсивности при 296 К и 100%-ной концентрации поглощающих молекул

N^-	Частота, МГц	Интенсивность $\times 10^{27}$ (см/мол)	N^+	Частота, МГц	Интенсивность $\times 10^{27}$ (см/мол)
1 ⁻	118750,337(3)	100,5	1 ⁺	56264,774(2)	27,52
3 ⁻	62486,253(2)	84,44	3 ⁺	58446,588(2)	75,79
5 ⁻	60306,056(2)	113,8	5 ⁺	59590,983(2)	111,8
7 ⁻	59164,204(2)	126,1	7 ⁺	60434,778(2)	131,9
9 ⁻	58323,877(2)	123,0	9 ⁺	61150,562(2)	135,4
11 ⁻	57612,486(2)	108,6	11 ⁺	61800,158(2)	125,1
13 ⁻	56968,211(2)	88,06	13 ⁺	62411,220(2)	105,8
15 ⁻	56363,399(2)	66,08	15 ⁺	62997,984(2)	82,62
17 ⁻	55783,815(2)	46,15	17 ⁺	63568,526(2)	59,97
19 ⁻	55221,384(3)	30,09	19 ⁺	64127,775(2)	40,61
21 ⁻	54671,180(3)	18,37	21 ⁺	64678,910(2)	25,73
23 ⁻	54130,025(4)	10,52	23 ⁺	65224,078(3)	15,28
25 ⁻	53595,775(4)	8,527	25 ⁺	65764,779(3)	8,527
27 ⁻	53066,934(4)	2,863	27 ⁺	66302,096(4)	4,473
29 ⁻	52,542,418(5)	1,363	29 ⁺	66,836,834(4)	2,208
31 ⁻	52,021,429(6)	0,6115	31 ⁺	67369,601(5)	1,027
33 ⁻	51503,360(7)	0,2586	33 ⁺	67900,868(5)	0,4502
35 ⁻	50987,745(10)	0,1032	35 ⁺	68431,006(6)	0,1862
37 ⁻	50474,214(15)	0,03887	37 ⁺	68960,312(7)	0,07266

Таблица П3.3

Коэффициенты столкновительной связи 1-го и 2-го порядка
линий тонкой структуры атмосферного кислорода

N	$y_0,$ бар $^{-1}$	$y_1,$ бар $^{-1}$	$g_0,$ бар $^{-2}$	$g_1,$ бар $^{-2}$	$d_0,$ ГГц·бар $^{-2}$	$d_1,$ ГГц·бар $^{-2}$
1 ⁻	-0,041	0	0	0	0	0
1 ⁺	0,265	-0,0132	-0,0835	0,00843	0,00545	0,0017
3 ⁻	-0,354	0,0582	-0,0947	0,0234	-0,0175	-0,0013
3 ⁺	0,53	-0,0981	-0,218	0,0596	0,0286	0,00107
5 ⁻	-0,547	0,114	-0,16	0,0326	-0,043	-0,00444
5 ⁺	0,589	-0,153	-0,162	0,041	0,0491	0,00493
7 ⁻	-0,359	-0,0494	0,0197	0,0174	-0,0229	-0,0529
7 ⁺	0,276	0,0476	0,132	0,039	0,0162	0,061
9 ⁻	-0,0942	0,186	0,128	0,262	-0,00087	-0,0193
9 ⁺	-0,0124	-0,235	0,166	0,305	-0,00609	0,0168
11 ⁻	0,0647	0,611	0,0883	0,126	-0,00115	0,0393
11 ⁺	-0,155	-0,674	0,0713	0,0799	-0,00256	-0,0448
13 ⁻	0,224	0,628	0,0735	-0,156	0,00221	0,0247
13 ⁺	-0,299	-0,662	0,0582	-0,216	-0,00447	-0,0265
15 ⁻	0,365	0,583	-0,00369	-0,253	0,00605	0,0102
15 ⁺	-0,426	-0,598	0,00439	-0,296	-0,00746	-0,0106
17 ⁻	0,466	0,596	-0,0213	-0,287	0,00675	0,0104
17 ⁺	-0,515	-0,6	-0,0634	-0,324	-0,00762	-0,0105
19 ⁻	0,546	0,617	-0,0868	-0,374	0,00732	0,0163
19 ⁺	-0,587	-0,615	-0,105	-0,394	-0,00784	-0,0163
21 ⁻	0,608	0,515	-0,114	-0,393	0,00802	0,00835
21 ⁺	-0,642	-0,509	-0,134	-0,4	-0,00833	-0,00815
23 ⁻	0,64	0,406	-0,163	-0,329	0,00696	0,000922
23 ⁺	-0,668	-0,399	-0,174	-0,328	-0,00714	-0,00076
25 ⁻	0,655	0,348	-0,186	-0,261	0,00517	-0,00174
25 ⁺	-0,679	-0,34	-0,195	-0,258	-0,00526	0,00184
27 ⁻	0,669	0,335	-0,179	-0,237	0,00368	-0,0015
27 ⁺	-0,689	-0,327	-0,186	-0,232	-0,00376	0,00157
29 ⁻	0,689	0,342	-0,184	-0,244	0,00277	-0,00056
29 ⁺	-0,706	-0,332	-0,189	-0,239	-0,00283	0,000641
31 ⁻	0,715	0,346	-0,197	-0,262	0,0023	-0,0000939
31 ⁺	-0,729	-0,336	-0,2	-0,254	-0,00235	0,000173
33 ⁻	0,743	0,344	-0,212	-0,278	0,00209	-0,0000366
33 ⁺	-0,754	-0,334	-0,214	-0,268	-0,00211	0,000099
35 ⁻	0,771	0,338	-0,227	-0,295	0,00194	-0,00016
35 ⁺	-0,78	-0,327	-0,228	-0,283	-0,00197	0,000224
37 ⁻	0,802	0,32	-0,215	-0,354	0,00199	-0,00071
37 ⁺	-0,807	-0,309	-0,216	-0,336	-0,00199	0,000743

ЛИТЕРАТУРА

- [Банкер, 2004] Банкер Ф. Симметрия молекул и спектроскопия : пер. с англ. / Ф. Банкер, П. Йенсен. — 2-е изд., перераб. — М. : Мир : Научный мир, 2004. — 763 с. — (Теоретические основы химии).
- [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.
- [Бонч-Бруевич, 1965] Бонч-Бруевич А. М. Многофотонные процессы / А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Ходовой // УФН. — 1965. — Т. 85, вып. 1. — С. 1—64.
- [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. Калякин, А. Ф. Круглов, 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 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 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.
- [Гершензон, 1985] Гершензон Е. М. Лампы обратной волны миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов волн / Е. М. Гершензон, М. Б. Голант, А. А. Негирев, К. С. Савельев ; под ред. Н. Д. Девяткова. — М. : Радио и связь, 1985. — 136 с.
- [Гершензон, 1998] Гершензон Е. М. Субмиллиметровая спектроскопия // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 4.
- [Герцберг, 1949-1] Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. 1. Двухатомные молекулы / Г. Герцберг. — М. : Изд-во иностр. лит., 1949. — 381 с.
- [Герцберг, 1949-2] Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. — М. : Изд-во иностр. лит., 1949. — 647 с.
- [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.
- [Григорьев, 1991] Физические величины : справочник / ред.: И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов. — М. : Электроатомиздат, 1991. — 1232 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.
- [Дрягин, 1970] Дрягин Ю. А. Метод измерения частоты с высокодобротным резонатором Фабри — Перо // Изв. вузов. Радиофизика. — 1970. — Т. 13, № 1. — С. 141—145.
- [Ельяшевич, 2001] Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. — Изд. 2-е. М. : Эдиториал УРСС, 2001. — 896 с.
- [Жевакин, 1963] Жевакин С. А. О коэффициенте поглощения электромагнитных волн водянымиарами 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.
- [Ишханов, 1979] Ишханов Б. С. Взаимодействие электромагнитного излучения с атомными ядрами / Б. С. Ишханов, И. М. Капитонов. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. — 216 с.
- [Каплан, 1964] Каплан А. Е. Об отражательной способности металлических пленок в СВЧ- и радиодиапазоне // Радиотехника и электроника. — 1964. — Т. 9. — С. 1781—1787.
- [Каплан, 1982] Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / И. Г. Каплан. — М. : Наука, 1982. — 312 с.
- [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 самоширения 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. Карапшин, 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 радиофизики 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, 1976] *Ландау Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* — М. : Наука, 1976. — 584 с. — Гл. 4. — С. 151. — (Теоретическая физика ; т. 5).
- [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).
- [Ландау, 1989-1] *Берестецкий В. Б. Квантовая электродинамика / В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский.* — М. : Наука, 1989. — 720 с. — (Теоретическая физика ; т. 4).
- [Ландау, 1989-2] *Ландау Л. Д. Квантовая механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* — М. : Наука, 1989. — 768 с. — (Теоретическая физика ; т. 3).
- [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.
- [Петровский, 1946] *Лукреций К. О природе вещей / пер. Петровского Ф. А.* — М. : Изд-во АН СССР, 1946. — Кн. 2. — Разнообразие форм атомов : стихи 333—477.
- [Раутиан, 1966] *Раутиан С. Г. Влияние соударений на допплеровскую 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 допплеровском 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 $1/\lambda_{ij} = 12,67 \text{ см}^{-1}$ 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.
- [Степанов, 2001] *Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов.* — М. : Мир, 2001. — 519 с.
- [Тонков, 2000] *Тонков М. В. Молекулярные столкновения и спектры атмосферных газов : учеб. пособие / М. В. Тонков.* — СПб. : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. — 84 с.
- [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.
- [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.
- [Хилл, 1960] Хилл Т. Статистическая механика : пер. с англ. / Т. Хилл ; под ред. С. В. Тябликова. — М. : Изд-во иностр. лит., 1960. — 485 с.
- [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. Карапшин, Л. И. Федосеев, Д. Н. Мухин, Н. К. Скальга, О. С. Больщаков, 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. Stoicheff, 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.
- [Arking, 1996] Arking A. Absorption of solar energy in the atmosphere : Discrepancy between model and observations // Science. — 1996. — Vol. 273. — P. 779—782.
- [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.

- [Babin, 2013] *Babin V.* Development of a “first principles” water potential with flexible monomers : Dimer potential energy surface, VRT spectrum, and second virial coefficient / V. Babin, C. Leforestier, F. Paesani // J. Chem. Theory Comput. — 2013. — Vol. 9. — P. 5395—5403.
- [Bailleux, 1998] *Bailleux S.* Sub-millimeter wave spectroscopy of the Ar...H₃⁺ and Ar...D₃⁺ ionic complexes / S. Bailleux, M. Bogey, H. Bolvin, S. Civis, M. Cordonnier, A. F. Krupnov, M. Yu. Tretyakov, A. Walters, L. H. Coudert // J. Mol. Spectrosc. — 1998. — Vol. 190. — P. 130—139.
- [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 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.
- [Barath, 1993] *Barath F. T.* The upper atmosphere research satellite microwave limb sounder instrument / F. T. Barath, M. C. Chavez, R. E. Cofield, D. A. Flower, M. A. Frerking, M. B. Gram, W. M. Harris, J. R. Holden, R. F. Jarnot, W. G. Kloezeeman, G. J. Klose, G. K. Lau, M. S. Loo, B. J. Maddison, R. J. Mattauch, R. P. McKinney, G. E. Peckham, H. M. Pickett, G. Siebes, F. S. Soltis, R. A. Suttie, J. A. Tarsala, J. W. Waters, W. J. Wilson // J. Geophys. Res. — 1993. — Vol. 98(D6). — P. 10751—10762.
- [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. Duterrage // 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. Duterrage, 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 H₂O and H₂O—N₂ 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 H₂O—CO₂ mixture in the atmospheric window at 239 GHz; H₂O—CO₂ 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 H₂O—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 H₂O–X mixtures in the H₂O spectral window at 239 GHz; X = C₂H₄, C₂H₆. 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 H₂O—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 D₂O / W. S. Benedict, S. A. Clough, L. Frenkel, T. E. Sullivan // J. Chem. Phys. — 1970. — Vol. 53. — P. 2565.
- [Benner, 1995] Benner D. C. A multispectrum nonlinear least squares fitting technique / D. C. Benner, C. P. Rinsland, V. M. Devij, M. A. H. Smith, D. Atkins // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 1995. — Vol. 53, № 6. — P. 705—721.
- [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⁻¹ 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 N₂–N₂, O₂–O₂, and N₂–O₂ pairs / J. Boissoles, C. Boulet, R. H. Tipping, A. Brown, Q. Ma // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2003. — Vol. 82. — P. 505—516.
- [Borysow, 1986] Borysow A. Collision-induced rototranslational absorption spectra of N₂–N₂ pairs for temperatures from 50 to 300 K / A. Borysow, L. Frommhold // Astroph. J. — 1986. — Vol. 311. — P. 1043—1057.
- [Bouguer, 1729] Bouguer P. Essai d'Optique, sur la gradation de la lumiere / P. Bouguer. — Paris, France : Claude Jombert, 1729. — P. 16—22.
- [Bouteiller, 2004] Bouteiller Y. The vibrational spectrum of (H₂O)₂ : Comparison between anharmonic *ab initio* calculations and neon matrix infrared data between 9000 and 90 cm⁻¹ / 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⁻¹ / Y. Bouteiller, B. Tremblay, J. P. Perchard // Chem. Phys. — 2011. — Vol. 386. — P. 29.

- [Braakman, 2011] *Braakman R.* Principles and promise of Fabry–Perot resonators at terahertz frequencies / R. Braakman, G. A. Blake // *J. Appl. Phys.* — 2011. — Vol. 109. — Art. 063102.
- [Braly, 2000-1] *Braly L. B.* Terahertz laser spectroscopy of the water dimer intermolecular vibrations. I: $(\text{D}_2\text{O})_2$ / 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: $(\text{H}_2\text{O})_2$ / 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. Tret'yakov, 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.
- [Buck, 2000] *Buck U.* Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol Clusters / U. Buck, F. Huisken // *Chem. Rev.* — 2000. — Vol. 100. — P. 3863—3890.
- [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_2O // *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. Liljegeen // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. — 2007. — Vol. 45, № 7. — P. 2216—2223.
- [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.
- [Camy-Peyret, 2003] *Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere* / ed. by C. Camy-Peyret and A. A. Vigasin. — Dordrecht : Kluwer Academic, 2003. — 287 p. — (NATO ARW Proceedings Series).
- [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.
- [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 H₂O, HDO, and D₂O / 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 H₂O 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–H₂O / 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–H₂O 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 N₂, O₂, and air / J.-M. Colmont, D. Priem, G. Włodarczak, R. R. Gamache // J. Mol. Spectrosc. — 1999. — Vol. 193. — P. 233—243.
- [Colmont, 2001] Colmont J. M. N₂- and O₂-broadenings and lineshapes of the 551.53-GHz line of ¹⁴NO / J. M. Colmont, J.-F. D'Eu, F. Rohart, G. Włodarczak, J. Buldyreva // J. Mol. Spectrosc. — 2001. — Vol. 208. — P. 197—208.
- [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 (HI)₂ / L. H. Coudert, S. P. Belov, F. Willaert, B. A. McElmurtry, J. W. Bevan, J. T. Hougen // J. Chem. Phys. Lett. — 2009. — Vol. 482. — P. 180—188.
- [Cowling, 1942] Cowling T. G. The absorption of water vapour in the far infra-red // Reports on Progress in Physics. — 1942. — Vol. 9. — P. 29—41.
- [Croskey, 1992] Croskey C. L. The Millimeter wave Atmospheric Sounder (MAS): a shuttle-based remote sensing experiment / C. L. Croskey, N. Kampfer, R. M. Belivacqua, G. K. Hartmann, K. F. Kunzi, P. R. Schwartz, J. J. Olivero, S. E. Puliafito, C. Aellig, G. Umlauft, W. B. Waltman, W. Degenhardt // IEEE Trans. Microwave Theory Techn. — 1992. — Vol. 40, iss. 6. — P. 1090—1100.
- [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.
- [Csaszar, 2005] Csaszar A. G. On equilibrium structures of the water molecule / A. G. Csaszar, G. Czako, T. Furtenbacher, J. Tennyson, V. Szalay, S. V. Shirin, N. F. Zobov, O. L. Polyansky // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 122. — Art. 214305.
- [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 H₂O and D₂O 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 N₂, CO₂, and H₂ at 2.3 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 N₂ and CO, at 4.6 cm⁻¹ / I. R. Dagg, G. E. Reesor, M. Wong // Can. J. Phys. — 1978. — Vol. 56. — P. 1037—1045.

- [Daly, 1970] *Daly P. W.* Microwave studies of collision-induced transitions between rotational levels. VII. Collisions between NH₃ and nonpolar molecules / P. W. Daly, T. Oka // J. Chem. Phys. — 1970. — Vol. 53, iss. 8. — P. 3272—3278.
- [D'Eu, 2002] *D'Eu J.-F.* Infrared HCN lineshapes as a test of Galatry and speed-dependent Voigt profiles / J.-F. D'Eu, B. Lemoine, F. Rohart // J. Mol. Spectrosc. — 2002. — Vol. 212. — P. 96—110.
- [De Lucia, 1972] *De Lucia F. C.* Submillimeter microwave spectrum of H₂¹⁶O / 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 infra-red spectra of polyatomic molecules. Part II // Rev. Mod. Phys. — 1940. — Vol. 12, № 3. — P. 175—214.
- [De Vizia, 2011] *De Vizia M. D.* Speed-dependent effects in the near-infrared spectrum of self-colliding H₂¹⁸O molecules / M. D. De Vizia, F. Rohart, A. Castrillo, E. Fasci, L. Moretti, L. Gianfrani // Phys. Rev. A. — 2011. — Vol. 83. — Art. 052506.
- [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 ¹⁶O₂ and ¹⁸O¹⁶O 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, O₂, in its ³Σ_g⁻ and ¹Δ 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. Muenter // 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 ¹⁶O₂ 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 CH₃CN for the $J = 5\text{--}4$ and $J = 6\text{--}5$ 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.
- [Fowler, 1939] *Fowler R. H.* Statistical thermodynamics / R. H. Fowler, E. A. Guggenheim. — N. Y. : Macmillan Co : Cambridge University Press, 1939. — 693 p.
- [Fraser, 1989] *Fraser G. T.* Microwave electric-resonance optothermal spectroscopy of (H₂O)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 Ar–H₂O : Dipole moment, isotopic studies, ¹⁷O 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.* (H₂O)₂: spectroscopy, structure and dynamics // *Int. Rev. Phys. Chem.* — 1991. — Vol. 10. — P. 189—206.
- [Frenkel, 1966-1] *Frenkel L.* Microwave absorption by H₂O 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 CO₂ / 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 H₂¹⁶O, H₂¹⁸O, H₂¹⁷O, HD¹⁶O, and D₂¹⁶O. 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 H₂¹⁶O, H₂¹⁸O, H₂¹⁷O, HD¹⁶O, and D₂¹⁶O. 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 H₂O 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.* N₂-, O₂-, and air-broadened half-widths, their temperature dependence, and line shifts for the rotation band of H₂¹⁶O / 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.
- [Golubiatnikov, 2005-1] *Golubiatnikov G. Yu. Shifting and broadening parameters of the water vapor 183-GHz line ($3_{13} - 2_{20}$) by H_2O , O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , He, Ne, Ar, and Kr at room temperature* // J. Mol. Spectrosc. — 2005. — Vol. 230, № 2. — P. 196—198.
- [Golubiatnikov, 2005-2] *Golubiatnikov G. Yu. Precise Lamb-dip measurements of millimeter and submillimeter wave rotational transitions of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$* / G. Yu. Golubiatnikov, A. V. Lapinov, A. Guarnieri, R. Knochel // J. Mol. Spectrosc. — 2005. — Vol. 234. — P. 190—194.
- [Golubiatnikov, 2006] *Golubiatnikov G. Yu. Hyperfine structure of H_2^{16}O and H_2^{18}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.
- [Gordy, 1984] *Gordy W. Microwave molecular spectra* / W. Gordy, R. L. Cook. — N. Y. : J. Wiley and Sons Inc., 1984. — 929 p.
- [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.
- [Harries, 1979] *Harries J. E. The temperature dependence of collision-induced absorption in gaseous N_2* // J. Opt. Soc. Am. — 1979. — Vol. 69, iss. 3. — P. 386—393.
- [Hartmann, 1994] *Hartmann G. K. Zeeman splitting of the 61 GHz (9+) O_2 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_2 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.
- [Held, 2000] *Held I. M. Water vapor feedback and global warming* / I. M. Held, B. J. Soden // Annu. Rev. Energy Environ. — 2000. — Vol. 25. — P. 441—475.

- [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, 1948] *Hirschfelder J. O.* The transport properties for non-polar gases / J. O. Hirschfelder, R. B. Bird, E. L. Spotz // J. Chem. Phys. — 1948. — Vol. 16. — P. 968—981.
- [Ho, 1968] *Ho W.* Pressure induced microwave absorption in N₂ / 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 CO₂. I. Temperature dependence / W. Ho, G. Birnbaum, A. Rosenberg // J. Chem. Phys. — 1971. — Vol. 55. — P. 1028—1038.
- [Huang, 1989] *Huang Z. S.* High resolution near-infrared spectroscopy of water dimer / Z. S. Huang, R. E. Miller // J. Chem. Phys. — 1989. — Vol. 91. — P. 6613—6631.
- [Huang, 2008-1] *Huang X.* New *ab initio* potential energy surface and the vibration-rotation-tunneling levels of (H₂O)₂ and (D₂O)₂ / 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.
- [Huang, 2008-2] *Huang X.* An accurate global potential energy surface, dipole moment surface, and rovibrational frequencies for NH₃ / X. Huang, D. W. Schwenke, T. J. Lee // J. Chem. Phys. — 2008. — Vol. 129. — Art. 214304.
- [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.
- [Humliček, 1982] *Humliček 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.
- [Jacquemart, 2001] *Jacquemart D.* A multispectrum fitting procedure to deduce molecular line parameters : Application to the 3-0 band of ¹²C¹⁶O / D. Jacquemart, J.-Y. Mandin, V. Dana, N. Picqué, G. Guelachvili // Eur. Phys. J. D. — 2001. — Vol. 14. — P. 55—69.
- [Jacquinot-Husson, 2011] *Jacquinot-Husson N.* The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database / N. Jacquinot-Husson, L. Crepeau, R. Armante, C. Boutammine, A. Chédin et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2011. — Vol. 112. — P. 2395—2445.
- [Jensen, 2000] Computational Molecular spectroscopy / ed. by P. Jensen and P. Bunker. — Chichester, UK : Wiley and Sons Ltd., 2000. — 686 p.
- [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 H₂O–O₂ 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 5·10⁻¹³ cm⁻¹ 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.
- [Keutsch, 2003-2] *Keutsch F. N.* Water dimer hydrogen bond stretch, donor torsion overtone, and “in-plane bend” vibrations / F. N. Keutsch, L. B. Braly, M. G. Brown, H. A. Harker, P. B. Petersen, C. Leforestier, R. J. Saykally // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 119. — P. 8927—8937.
- [Khintchine, 1934] *Khintchine A.* Korrelationstheorie der stationären stochastischen prozesse // *Mathematische Annalen.* — 1934. — Vol. 109. — S. 604—615.
- [Kiehl, 1997] *Kiehl J. T.* Earth's annual global mean energy budget / J. T. Kiehl, K. E. Trenberth // *Bull. Am. Meteorol. Soc.* — 1997. — Vol. 78. — P. 197—208.
- [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, CH₃F, and H₂O / 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.
- [Kukolich, 1969] Kukolich S. G. Measurement of the molecular g values in H₂O and D₂O and hyperfine structure in H₂O // J. Chem. Phys. — 1969. — Vol. 50. — P. 3751—3755.
- [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 C₂H 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.
- [Lees, 1968] Lees R. M. Microwave triple resonance : Direct observation of $\Delta J=2$ collision-induced transitions / R. M. Lees, T. Oka // J. Chem. Phys. — 1968. — Vol. 49. — P. 4234—4235.
- [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 N₂—H₂O complex / H. O. Leung, M. D. Marshall, R. D. Suenram, F. J. Lovas // J. Chem. Phys. — 1989. — Vol. 90. — P. 700—712.
- [Lewen, 1998] *Lewen F.* Phase locked backward wave oscillator pulsed beam spectrometer in the submillimeter wave range / F. Lewen, R. Gendriesch, I. Pak, D. G. Paveliev, M. Hepp, R. Schieder, G. Winnewisser // Rev. Sci. Instrum. — 1998. — Vol. 69, iss. 1. — P. 32—39.
- [Liebe, 1969-1] *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, 1969-2] *Liebe H. J.* Accurate foreign-gas broadening parameters of the 22-GHz H₂O line from refraction spectroscopy / H. J. Liebe, T. A. Dillon // J. Chem. Phys. — 1969. — Vol. 50. — P. 727—732.
- [Liebe, 1975] *Liebe H. J.* Pressure-scanning mm-wave dispersion spectrometer // Rev. Sci. Instrum. — 1975. — Vol. 46, iss. 7. — P. 817—825.
- [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, 1991-2] *Liebe H. J.* A model for the complex permittivity of water at frequencies below 1 THz / H. J. Liebe, G. A. Hufford, T. Manabe // Int. J. Infrared Millim. Waves. — 1991. — Vol. 12, № 7. — P. 659—675.
- [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 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.
- [Martin, 2009] *Martin M. J.* Testing ultrafast mode-locking at microhertz relative optical linewidth / M. J. Martin, S. M. Foreman, T. R. Schibli, J. Ye // Opt. Express. — 2009. — Vol. 17. — P. 558—561.
- [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.
- [Marx, 2006] *Marx D.* Proton transfer 200 years after von Grothuss: insights from ab initio simulations // Chem. Phys. Chem. — 2006. — Vol. 7. — P. 1848—1870.
- [Mätzler, 2010] *Mätzler C.* Microwave absorption of supercooled clouds and implications for the dielectric properties of water / C. Mätzler, P. W. Rosenkranz, J. Cermak // J. Geophys. Res. — 2010. — Vol. 115. — Art. D23208.
- [May, 2013] *May A. D.* The impact theory of spectral line shapes: a paradigm shift / A. D. May, W.-K. Liu, F. R. W. McCourt, R. Ciurylo, J. Sanchez-Fortún Stoker, D. Shapiro, R. Wehr // Can. J. Phys. — 2013. — Vol. 91. — P. 879—895.
- [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.
- [Miller, 1953] *Miller S. L.* The microwave absorption spectrum of $(O^{16})_2$ and $O^{16}O^{17}$ / S. L. Miller, C. H. Townes // Phys. Rev. — 1953. — Vol. 90, № 4. — P. 537—541.
- [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_2 -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_2 / 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_2O 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.
- [Oka, 1966] *Oka T.* Observation of preferred collisional transitions in ethylene oxide by the use of microwave double resonance // J. Chem. Phys. — 1966. — Vol. 45. — P. 754—755.
- [Oka, 1967] *Oka T.* Microwave studies of collision-induced transitions between rotational levels. II. Observations in H_2CO , HCN , and H_2CCO // J. Chem. Phys. — 1967. — Vol. 47, № 1. — P. 13—26.

- [Oka, 1968] *Oka T.* Microwave studies of collision-induced transitions between rotational levels. IV. Steady-state measurements in NH₃ // J. Chem. Phys. — 1968. — Vol. 48, № 11. — P. 4919—4928.
- [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.
- [Papoušek, 1972] *Papoušek D.* Molecular vibrational/rotational spectra / D. Papoušek, M. R. Aliev. — Prague : Vydala Academia, 1972. — 324 c.
- [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 O₂ 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 ¹⁴N₂¹⁶O / 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 H₂O–CO₂, HDO–CO₂, and D₂O–CO₂ 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.

- [Plateaux, 2001] *Plateaux J.-J.* Multispectrum fitting technique for data recorded by Fourier transform spectrometer: application to N₂O and CH₃D / J.-J. Plateaux, L. Regalia, C. Boussin, A. Barbe // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2001. — Vol. 68. — P. 507—520.
- [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. Plusquellec, K. E. Siegrist, G. T. Fraser, Q. Ma, R. H. Tipping // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2008. — Vol. 109. — P. 458—467.
- [Polyansky, 2012] *Polyansky O. L.* Global spectroscopy of the water monomer / O. L. Polyansky, N. F. Zobov, I. I. Mizus, L. Lodi, S. N. Yurchenko, J. Tennyson, A. G. Csaszar, O. V. Boyarkin // *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A.* — 2012. — Vol. 370. — P. 2728—2748.
- [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.
- [Polyansky, 2015] *Polyansky O. L.* High-accuracy CO₂ 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.
- [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.
- [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 cm⁻¹ intermolecular vibration of the water dimer-d₄ / N. Pugliano, J. D. Cruzan, J. G. Loeser, R. A. Saykally // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98. — P. 6600—6617.
- [Ramanathan, 1997] *Ramanathan V.* Greenhouse effect, atmospheric solar absorption and the Earth's radiation budget : From the Arrhenius–Langley era to the 1990s / V. Ramanathan, A. M. Vogelmann // *Ambio.* — 1997. — Vol. 26, iss 1. — P. 38—46.
- [Read, 1988] *Read W. G.* The measurement of absolute absorption of millimeter radiation in gases : The absorption of CO and O₂ / 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.
- [Reuter, 1986] *Reuter D.* The $\nu = 1 \leftarrow 0$ quadrupole spectrum of N₂ / D. Reuter, D. E. Jennings, J. W. Brault // *J. Mol. Spectrosc.* — 1986. — Vol. 115. — P. 294—304.
- [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 H₂O–O₂ complex / T. W. Robinson, H. G. Kjaergaard // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 119. — P. 3717—3720.
- [Rocher-Casterline, 2011] *Rocher-Casterline B. E.* Determination of the bond dissociation energy (D_0) of the water dimer, (H₂O)₂, 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 CH₃F by millimeter wave coherent transients / F. Rohart, H. Mäder, H.-W. Nicolaisen // *J. Chem. Phys.* — 1994. — Vol. 101, iss. 8. — P. 6475—6486.

- [Rohart, 2007] Rohart F. Lineshapes of the 172 and 602 GHz rotational transitions of HC¹⁵N / F. Rohart, L. Nguyen, J. Buldyreva, J.-M. Colmont, G. Wlodarczak // J. Mol. Spectrosc. — 2007. — Vol. 246. — P. 213—227.
- [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 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 H₂O absorption line // J. Chem. Phys. — 1965. — Vol. 43, № 8. — P. 2919—2920.
- [Sabu, 2005] Sabu A. Theoretical study of O₂—H₂O : 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.
- [Schibli, 2008] Schibli T. R. Optical frequency comb with submillihertz linewidth and more than 10 W average power / T. R. Schibli, I. Hartl, D. C. Yost et al. // Nature Photonics. — 2008. — Vol. 2. — Art. 355.
- [Schlapp, 1937] Schlapp R. Fine structure in the ³Σ 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 wave-length 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. Rädel // *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. Kurcbart // *Europhysics Letters.* — 2010. — Vol. 90. — Art. 44004.
- [Sliter, 2011] *Sliter R.* Fast nuclear spin conversion in water clusters and ices: a matrix isolation study / R. Sliter, M. Gish, A. F. Vilessov // *J. Phys. Chem. A.* — 2011. — Vol. 115. — P. 9682—9688.
- [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 O₂ 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 ¹⁸O₂ / W. Steinbach, W. Gordy // *Phys. Rev. A.* — 1973. — Vol. 8, № 4. — P. 1753—1758.
- [Stone, 1984] *Stone N. W. B.* Temperature dependent collision-induced absorption in nitrogen / N. W. B. Stone, L. A. A. Read, A. Anderson, I. R. Dagg, W. Smith // *Can. J. Phys.* — 1984. — Vol. 62. — P. 338—347.
- [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.
- [Strong, 1941] *Strong J.* Study of atmospheric absorption and emission in the infrared spectrum // *J. Franklin. Inst.* — 1941. — V. 232. — P. 1—22.
- [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.
- [Thompson, 1968] *Thompson M. C.* Dual mode microwave cavities for dispersion measurement / M. C. Thompson, M. J. Vetter // *Rev. Sci. Instr.* — 1968. — Vol. 39. — P. 1333—1335.

- [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 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 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 H₂O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2005. — Vol. 94. — P. 1—50.
- [Toth, 2006] *Toth R. A.* Air-broadening of H₂O as a function of temperature: 696–2163 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.
- [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.
- [Tran, 2007] *Tran H.* Collisional parameters of H₂O lines : Velocity effects on the line-shape / H. Tran, D. Bermejo, J.-L. Domenech, P. Joubert, R. R. Gamache, J.-M. Hartmann // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2007. — Vol. 108. — P. 126—145.
- [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, N₂ and O₂ 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⁻ 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.
- [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 Wleck, 1977] *Van Wleck J. H.* Absorption, emission, and linebreadths : A semihistorical perspective / J. H. Van Wleck, 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.

- [Wahlquist, 1961] *Wahlquist H.* Modulation broadening of unsaturated lorentzian lines // *J. Chem. Phys.* — 1961. — Vol. 35. — Art. 1708.
- [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.
- [White, 1942] *White J.* Long optical paths of large aperture // *J. Opt. Soc. Am.* — 1942. — Vol. 32, № 5. — P. 285—288.
- [Wiener, 1930] *Wiener N.* Generalized harmonic analysis // *Acta Mathematica.* — 1930. — Vol. 55. — P. 117—258.
- [Winnewisser, 1994] *Winnewisser G.* Precision broad band spectroscopy in the Terahertz region / *G. Winnewisser, A. F. Krupnov, M. Yu. Tretyakov, M. Liedtke, F. Lewen, A. H. Saleck, R. Schieder, A. P. Shkaev, S. A. Volokhov* // *J. Mol. Spectrosc.* — 1994. — Vol. 165. — P. 294—300.
- [Winnewisser, 1997] *Winnewisser G.* Letter to the Editor, Sub-Doppler Measurements on the Rotational Transitions of Carbon Monoxide / *G. Winnewisser, S. P. Belov, Th. Klaus, R. Schieder* // *J. Mol. Spectrosc.* — 1997. — Vol. 184. — P. 468—472.
- [Winters, 1964] *Winters B. H.* Line shape in the wing beyond the band head of the 4.3 mkm band of CO₂ / *B. H. Winters, S. Silvermans, W. S. Benedict*s // *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.

CONTENTS

INTRODUCTION.....	7
Why atmosphere.....	7
What is spectroscopy capable of	8
What is high accuracy needed for	10
Why millimeters and submillimeters.....	11
Why resonator	11
Resonator spectroscopy evolution.....	13
Book structure	14
Chapter 1. BASICS OF ATMOSPHERIC ABSORPTION MODELING	15
1.1. Absorption coefficient	15
1.2. Resonant lines.....	18
1.2.1. Spectrum stick diagram.....	19
Molecular rotation.....	19
Molecular vibrations	28
Inversion motion.....	32
1.2.2. Molecular line shape	35
Natural line breadth	37
Doppler broadening	39
Collisional broadening	40
Combined effect of broadening mechanisms.....	44
Lineshape beyond the Voigt profile.....	46
Speed dependence of collisional relaxation	46
Velocity changing elastic collisions	47
Collisional coupling of molecular lines	50
1.2.3. Line shape parameters in gas mixtures	53
1.2.4. Temperature dependence of collisional parameters	54
1.2.5. Specific features of broad atmospheric line shapes.....	56
1.2.6. Specific features of absorption modeling in a broad spectral range	58
1.3. Nonresonance absorption.....	60
1.3.1. Empirical modeling of the continuum.....	63
1.3.2. Bimolecular absorption as the result of collisional interaction	65
What is going on during molecular collisions.....	66
Virial equation of gas state and molecular dimerization.....	71
Collisional interaction of molecules in gas mixtures	77
Shall triple molecules be taken into consideration.....	77

1.3.3. Bimolecular absorption modeling principles	78
Free molecular pairs absorption.....	78
Stable dimers absorption.....	80
Water dimer and its spectrum.....	80
Heterodimers	88
Metastable dimer related absorption.....	90
Chapter 2. RESONATOR SPECTROMETER	92
2.1. Principle of operation	92
2.2. Main components of resonator spectrometer.....	97
2.2.1. Measuring cavity.....	97
Stability of oscillations	97
Reflection losses	99
Coupling losses	100
Diffraction losses	104
2.2.2. Radiation source for cavity excitation.....	105
Backward-wave oscillator.....	106
Phase-locked loop	109
Superheterodyne beat-note detection	111
Spectral characteristics	112
Frequency scanning.....	114
Phase jumps free scanning	115
Frequency manipulation.....	116
2.2.3. Waveguide system	117
2.2.4. Multiplier-mixers for PLL	120
2.2.5. Detection of resonator response and determination of its parameters	124
Detection system.....	125
Digitizing and shape analysis of the resonance response.....	126
2.3. How to register gas spectrum.....	130
2.4. Example of resonator spectrometer	137
2.4.1. Design principles	137
2.4.2. Backward-wave oscillator PLL	139
2.4.3. Waveguide system	140
2.4.4. Spectrometer capabilities as compared to analogs	143
FASSST-spectrometer	144
Hanse Liebe's spectrometer	151
Lille's spectrometer	154
2.4.5. Perspectives of development.....	157
Reduction of time losses at frequency switching.....	157
Scanning speed increase	158
Increasing radiation spectrum purity.....	161
Chapter 3. EXPERIMENTAL STUDIES OF ATMOSPHERIC ABSORPTION	163
3.1. Atmospheric lines	165

Contents	319
3.1.1. Water vapor spectrum	166
Experimental studies.....	170
22-GHz line.....	170
183-GHz line.....	173
325-GHz line.....	179
380- and 448-GHz lines	180
Comparison with other experimental methods	183
3.1.2. Oxygen spectrum	192
Experimental studies.....	200
60-GHz band	200
118-GHz line.....	214
First rotational triplet.....	224
3.2. Atmospheric continuum.....	228
3.2.1. Quantitative characteristics of the continuum	230
Humidity related continuum	231
“Dry” continuum	239
3.2.2. Physical origin of the continuum	245
Water dimers spectral manifestations	245
Contribution of resonant line far wings	256
CONCLUSIONS.....	266
APPENDICES.....	268
<i>Appendix 1</i>	268
1.1. Collisional relaxation rate averaging over absolute and relative absorbers speed	268
1.2. How can far wings of resonant lines behave	269
1.3. Relationship between the coefficients of virial equation of gas state and equilibrium constants K_2 , K_3 and b_0	273
1.4. Empirical parametrization of the second and third virial coefficients of the equation of water vapor state on the basis of known thermodynamical data	276
1.5. Evaluation of the excluded volume of water vapor	277
<i>Appendix 2</i>	280
2.1. Multiplier-mixers for PLL systems	280
Transmission-type harmonic mixer of millimeter wave range.....	280
Harmonic mixer of submillimeter wave range	284
2.2. BWO power supply	285
2.3. Resonance response at fast digital frequency scanning	286
<i>Appendix 3. Some parameters of atmospheric lines</i>	290
REFERENCES.....	293

Научное издание

Михаил Юрьевич ТРЕТЬЯКОВ

**ВЫСОКОТОЧНАЯ РЕЗОНАТОРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ
В МИЛЛИМЕТРОВОМ И СУБМИЛЛИМЕТРОВОМ
ДИАПАЗОНАХ ДЛИН ВОЛН**

Редактор *Н.Н. Кралина*
Верстка *М.В. Башевой, Н.Н. Кралиной*
Корректоры *И.А. Кокорина, Д.П. Семенова*
Обложка *А.А. Ереминой*

Подписано к печати 23.11.2016 г.
Формат 70 × 100 $\frac{1}{16}$. Печать офсетная. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 20. Уч.-изд. л. 23,5.
Темплан 2016 г. доп. Поз. 1. Тираж 200 экз.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитов
в типографии ООО «Растр», 603024, Нижний Новгород, ул. Белинского, 61

Заказ №