

УДК 539.194

# Молекулярная спектроскопия высокого разрешения в ИОА СО РАН. Современное состояние теоретических и экспериментальных исследований

В.И. Перевалов, Ю.Н. Пономарев, И.В. Пташник, Л.Н. Сеница\*

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

Поступила в редакцию 30.05.2019 г.

В настоящем кратком обзоре приведены результаты исследований по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, полученные в ИОА СО РАН за последние пять лет. Рассмотрены вопросы теории колебательно-вращательных спектров основных молекул атмосферных газов, контуров спектральных линий, проблемы континуального поглощения атмосферы, современные базы данных характеристик спектров молекул в газовой фазе. В разделе экспериментальные исследования основное внимание уделено результатам, полученным методами Фурье-спектроскопии с использованием лазерных диодов в качестве источника излучения и на Фурье-спектрометре с многоходовой 30-метровой кюветой, в котором реализовано компьютерное управление длиной оптического хода при вариациях температуры и давления исследуемого газа.

*Ключевые слова:* молекулярная спектроскопия высокого разрешения, спектры поглощения, лазерная спектроскопия, Фурье-спектроскопия, оптика атмосферы, информационные системы, спектральные базы данных; high-resolution molecular spectroscopy, absorption spectra, laser spectroscopy, Fourier spectroscopy, atmospheric optics, information systems, spectral databases.

## Введение

С момента основания направления атмосферной спектроскопии в Институте оптики атмосферы СО РАН академик В.Е. Зуев сделал выбор в пользу комплексного развития методов теоретической и экспериментальной спектроскопии высокого разрешения как основы для решения задач распространения лазерного излучения в атмосфере, анализа газового состава атмосферы локальными и дистанционными методами, учета молекулярного поглощения в радиационном балансе атмосферы.

До 2005 г. экспериментальные исследования спектров высокого разрешения в ИОА проводились на комплексе абсорбционных лазерных спектрометров: лазерных спектрофотометрах, внутрирезонаторных, оптико-акустических лазерных спектрометрах [1, 2], которые обеспечивали высокое спектральное разрешение и чувствительность, но работал в ограниченных, достаточно узких интервалах видимого и ближнего ИК-диапазона. В последнее десятилетие в ИОА СО РАН создан и функционирует комплекс Фурье-спектрометров, позволяющий проводить масштабные исследования спектров селективного и не-селективного поглощения молекул от УФ- до дальнего ИК-диапазона и контуров спектральных линий

при вариациях давления и температуры исследуемого газа [3–5].

## 1. Теория колебательно-вращательных спектров и спектроскопические базы данных

Со дня основания в ИОА СО РАН уделяется большое внимание теории спектров высокого разрешения молекул, комплексов и радикалов. Так, одними из первых в Институте были созданы теоретические лаборатории спектроскопического профиля: лаборатория теоретической спектроскопии (зав. лабораторией Ю.С. Макушкин) и лаборатория статистической оптики (зав. лабораторией С.Д. Творогов). За годы существования Института его сотрудники внесли значительный вклад в развитие этой теории [6]. В настоящей статье мы кратко перечислим некоторые из достижения в этой области и более подробно остановимся на созданных в Институте информационных системах в молекулярной спектроскопии, а также на результатах, полученных в теории контура спектральных линий. Последние не были отражены в вышеупомянутом обзоре.

Традиционно для описания и анализа спектров высокого разрешения молекул используется метод эффективных операторов, базирующийся на вырожденной теории возмущений. В ИОА СО РАН большое внимание было уделено развитию и анализу этого метода. Была предложена супероператорная

\* Валерий Иннокентьевич Перевалов (vip@iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (uiron@iao.ru); Игорь Васильевич Пташник (riv@iao.ru); Леонид Никифорович Сеница (sln@iao.ru).

формулировка вырожденной теории возмущений, распространенная затем на случай квазивырожденного нулевого приближения [7, 8]. Много внимания было уделено исследованию неоднозначности эффективных гамильтонианов, являющейся следствием самой природы вырожденной теории возмущений. Эта неоднозначность приводит к корреляции параметров эффективного гамильтониана, что сказывается на сходимости обратной задачи и затрудняет сравнение результатов, полученных разными авторами. Были предложены редуцированные формы эффективных гамильтонианов с однозначно восстанавливаемыми из эксперимента параметрами для молекул типа сферического [9, 10], симметричного [11], асимметричного волчков [12, 13] и линейных молекул [14–16]. Также большое внимание уделялось теории спектров высокого разрешения нежестких молекул [17]. Для устранения расходимости рядов теории возмущений в случае нежестких молекул был предложен метод производящих функций [18, 19]. Проблема суммирования расходящихся рядов в теории возмущений до сих пор остается в центре внимания теоретиков Института [20].

Обычно метод эффективных операторов применяется для анализа и описания спектров изолированной колебательно-вращательной полосы или группы взаимодействующих колебательно-вращательных полос, расположенных в узком спектральном диапазоне длин волн. В ИОА СО РАН с середины 90-х гг. XX в. этот метод стал активно использоваться и для глобального описания спектров высокого разрешения молекул: были разработаны модели эффективных гамильтонианов и операторов эффективного дипольного момента, глобально описывающие спектр молекулы в широком диапазоне длин волн, включая микроволновый и ИК-диапазоны. Важно отметить, что целью моделирования является достижение точности расчетов параметров спектральных линий, сравнимой с неопределенностью их величин, получаемых на современной спектральной аппаратуре. Глобальные модели дают прямой выход на описание высокотемпературных спектров. Они позволяют вычислить параметры спектральных линий в спектральных интервалах, еще не исследованных экспериментально.

В рамках метода эффективных операторов проведено успешное глобальное моделирование спектров высокого разрешения молекул углекислого газа [21, 22], ацетилена [23], закиси [24], двуокиси [25] и окиси азота [26]. В случае молекулы углекислого газа моделирование проведено для всех 12 стабильных изотопических модификаций [27], а в случае закиси азота — для основной  $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$  [24] и четырех редких изотопических модификаций  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  [28],  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  [28],  $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$  [29] и  $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$  [30].

Глобальное моделирование спектров высокого разрешения позволило создать банки параметров спектральных линий для вышеперечисленных молекул, которые находят широкое применение в различных приложениях. Так создано три версии банка данных для молекулы углекислого газа: одна версия

для атмосферных приложений CDSD-296 [31] (<ftp://ftp.iao.ru/pub/CDSD-296/>) с опорной температурой 296 K и две версии для высокотемпературных приложений CDSD-1000 [32] (<ftp://ftp.iao.ru/pub/CDSD-1000/>) и CDSD-4000 [33] (<ftp://ftp.iao.ru/pub/CDSD-4000/>); банки параметров для высоких температур для молекулы ацетилена ASD-1000 [34] (<ftp://ftp.iao.ru/pub/ASD1000/>), закиси азота NOSD-1000 [35] (<ftp://ftp.iao.ru/pub/LTS/NOSD-1000/>) и двуокиси азота NDS-1000 [36, 37] (<ftp://ftp.iao.ru/pub/NDS/>). Информация, содержащаяся в банках данных CDSD-296 и ASD-1000, использовалась при создании последних версий международных баз данных HITRAN2016 [38] и GEISA [39], а высокотемпературная версия CDSD-1000 в полном объеме вошла в международную базу данных HITEMP [40]. В новую версию базы данных HITEMP войдет также информация, содержащаяся в банках данных NOSD-1000 и NDS-1000 [41].

В последнее десятилетие, наряду с методом эффективных операторов, для глобального описания спектров высокого разрешения молекул в Институте активно используется вариационный подход в тесной связке с методами квантовой химии. Это позволило качественно улучшить описание колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул с числом атомов более четырех. Совместно с учеными из Реймса были проведены *ab initio* расчеты поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и дипольного момента, а на их основе — спектров высокого разрешения целого ряда молекул:  $\text{CH}_4$  [42–45],  $\text{PH}_3$  [46, 47],  $\text{C}_2\text{H}_4$  [48],  $\text{GeH}_4$  [49],  $\text{CH}_3\text{F}$  [50],  $\text{CF}_4$  [51] и других. Заметим, что *ab initio* ППЭ метана без эмпирических коррекций [52] обладает точностью, близкой к точности лучшей неэмпирической ППЭ молекулы воды. Однако по точности расчета центров линий вариационный подход, базирующийся на *ab initio* ППЭ, на порядки уступает полуэмпирическому методу эффективных операторов. Построенный из ППЭ полный колебательно-вращательный гамильтониан может быть получен методом контактных преобразований в эффективный гамильтониан [53]. Такой эффективный гамильтониан является достаточно точным начальным приближением с правильными параметрами взаимодействия. Параметры этого гамильтониана могут быть уточнены подгонкой к экспериментальным значениям центров линий. Этот подход позволил улучшить идентификацию спектров молекул  $\text{CH}_4$  [54–56] и  $\text{PH}_3$  [57]. Путем комбинации экспериментальных центров линий и вариационных интенсивностей были получены высокоточные списки параметров спектральных линий, инкорпорированные в совместную российско-французскую спектроскопическую базу данных TheoReTS [58].

Кроме банков спектроскопической информации, начиная с конца 1990-х гг. в ИОА СО РАН ведутся работы по созданию и развитию информационно-вычислительных систем (ИВС) в области молекулярной спектроскопии. Основное назначение таких ИВС — предоставление доступа к спектроскопической информации через Интернет и решение некоторых

задач молекулярной спектроскопии в интерактивном режиме. Ключевыми задачами, решаемыми ИВС, являются [59]:

- поиск, выборка и визуализация имеющейся в базах данных ИВС информации;
- создание пользователем собственных смесей газов;
- моделирование спектров высокого и низкого разрешения с учетом влияния спектрального прибора;
- сравнение результатов моделирования с экспериментальными спектрами;
- загрузка результатов запроса на компьютер пользователя либо сохранение их в базе ИВС.

К настоящему времени созданы и поддерживаются следующие ИВС: «Спектроскопия атмосферных газов» [59] (<http://spectra.iao.ru>); «Спектроскопия и молекулярные свойства озона» [60] (<http://smpro.iao.ru>); HITRAN on the Web (<http://hitran.iao.ru>); Theoretical Reims-Tomsk Spectral data [58] (<http://theorets.tsu.ru>). Для работы в системах регистрация не требуется, однако зарегистрированным пользователям доступен больший функционал (подробности см. в [58–60]).

Текущая версия ИВС «Спектроскопия атмосферных газов» содержит информацию о параметрах спектральных линий (ПСЛ) 54 молекул и о спектрах низкого разрешения 49 молекул. В системе имеется информация о массах, распространенности и статистических суммах 148 изотопологов 53 молекул. Основу базы данных ИВС по параметрам спектральных линий составляют списки линий спектроскопических банков HITRAN [38] и GEISA [39]. Дополнительные списки ПСЛ доступны для молекул воды, углекислого газа, закиси азота, метана, двуокиси азота, сероводорода. Каждый из таких списков представляет собой отдельный источник ПСЛ. Информация о ПСЛ актуализируется по мере по-

явления новых списков или новых версий используемых списков. Помимо поиска и получения ПСЛ система позволяет строить частотные профили некоторых спектральных функций (коэффициента поглощения, сечения поглощения, поглощения, пропускания и излучения) при различных условиях. К числу параметров, задающих условия моделирования спектра, относятся: набор газов (молекул) с заданными пользователем изотопическими соотношениями для каждой молекулярной компоненты; источник ПСЛ; температура; давление; длина поглощающего (излучающего) пути; форма контура линии (Гаусс, Лоренц или Фойгт); учитываемая часть крыла спектральной линии и некоторые другие характеристики. Результаты поиска и расчета могут быть получены в текстовом (ASCII файл) или графическом виде. Зарегистрированный пользователь имеет возможность сохранить данные на сервере системы для их использования в последующих сеансах. На рис. 1 в качестве примера представлен график яркости углекислого газа, симулированный с помощью ИВС «Спектроскопия атмосферных газов» на основе параметров спектральных линий из банка данных CDS-1000.

Информационно-вычислительная система «Спектроскопия и молекулярные свойства озона» (далее – S&MPO) – результат многолетнего сотрудничества ИОА СО РАН и Университета Шампань-Арденн по исследованию ИК-спектров поглощения молекулы озона. В целом структура и функционал системы подобен ИВС «Спектроскопия атмосферных газов», однако имеется ряд отличий. Сайт ИВС S&MPO состоит из девяти разделов: «Молекула», «Уровни энергии», «Переходы», «Моделирование спектров», «Эксперимент», «Прямая задача», «Сечения поглощения», «Вспомогательные данные» и «Библиография». Детальное описание всех разделов дано в [60].

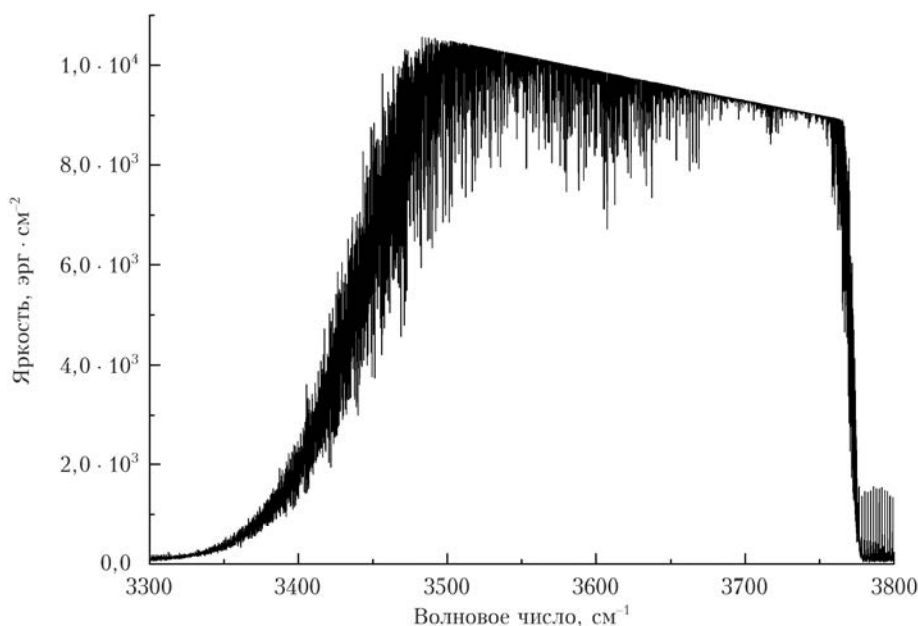


Рис. 1. Зависимость яркости образца углекислого газа толщиной 1 м при атмосферном давлении и температуре 1000 К от волнового числа в спектральном интервале 3300–3800 см<sup>-1</sup>

В базу ПСЛ системы S&MPO включены списки линий HITRAN [38] и GEISA [39], расчетный список S&MPO и эмпирический список S&MPOexp. Список S&MPO включает данные о семи изотопических модификациях:  $^{16}\text{O}_3$ ,  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}_3$ . Заметим, что последние два изотополога не включены в списки [38, 39]. По первым пяти модификациям список S&MPO покрывает более широкий спектральный диапазон и содержит большее число линий, чем аналогичные списки [38, 39]. На рис. 2 приведено графическое сравнение списков ПСЛ из HITRAN 2016 [38] (10 полос) и S&MPO (34 полосы) для изотополога  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ . Список S&MPOexp представляет собой компиляцию расчетных и эмпирических положений линий: расчетные значения положений линий из списка S&MPO заменены на их наблюдаемые значения в том случае, когда различие между расчетным и наблюдаемым значениями превышает  $0,0002 \div 0,001 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от спектрального диапазона. В настоящей версии ИВС список S&MPOexp содержит ПСЛ лишь для модификации  $^{16}\text{O}_3$ .

В системе имеется набор экспериментальных спектров поглощения озона (в разделе «Эксперимент»), зарегистрированных на Фурье-спектрометре Университета Шампань-Арденн. Еще одно отличие S&MPO от ИВС «Спектроскопия атмосферных газов» — возможность для пользователей самостоятельно проводить расчет частот и интенсивностей колебательно-вращательных переходов выбранной группы полос (в разделе «Прямая задача») в рамках метода эффективных гамильтонианов. Для этого используется программа GIR [61], инкорпорированная в ИВС, и наборы параметров эффективного гамильтониана, также имеющиеся в системе.

Система HITRAN on the Web разрабатывалась в кооперации с рабочей группой из Гарвард-Смитсоновского центра астрофизики (Кембридж, США), являющейся основным разработчиком спектроскопической базы данных HITRAN, и по их просьбе. Функциональные возможности этой системы практически идентичны возможностям системы «Спектроскопия атмосферных газов», однако в качестве источника ПСЛ выступает исключительно база HITRAN [38]. Нужно отметить, что данная ИВС наиболее востребована. Согласно данным собираемой статистики (см. <http://hitran.tsu.ru/cgi-bin/awstats.pl/awstats.pl?month=04&year=2018&output=main&config=hitran&frame=hitran>) в 2018 и первые три месяца 2019 г. среднемесячное число уникальных посетителей держится на уровне 2000–3000 при количестве визитов за месяц от 4000 до 6000. Объем скачиваемой информации — на уровне 6–13 ГБ.

Система Theoretical Reims-Tomsk Spectral data также является результатом российско-французского сотрудничества в области развития теоретических методов расчета молекулярных спектров многоатомных высоко-симметричных молекул. В настоящее время система содержит ПСЛ семи молекул: метана ( $\text{CH}_4$ ), фосфина ( $\text{PH}_3$ ), этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), тетрафторида углерода ( $\text{CF}_4$ ), германа ( $\text{GeH}_4$ ), силана ( $\text{SiH}_4$ ) и фтористого метила ( $\text{CH}_3\text{F}$ ). Наиболее обширные списки ПСЛ, включая списки для высокотемпературных и астрофизических приложений, даны для метана.

Помимо разработки собственных информационно-вычислительных систем сотрудники ИОА СО РАН — активные участники международной кооперации в этом направлении. Например, Институт является членом международного консорциума

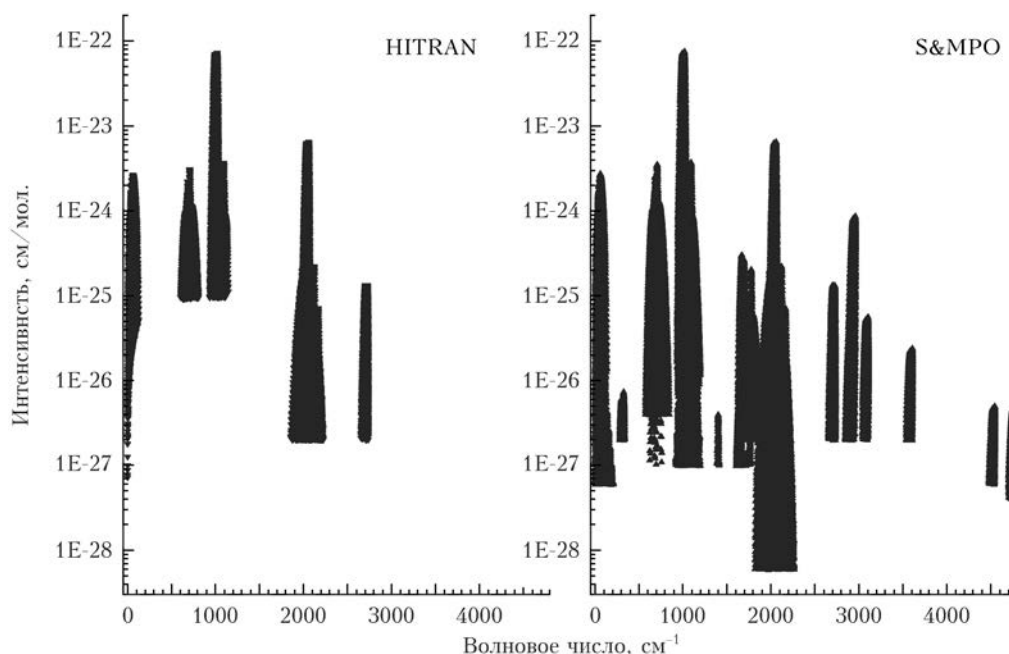


Рис. 2. Графическое сравнение списков параметров спектральных линий из HITRAN 2016 и S&MPO изотополога  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$

«Виртуальный центр атомных и молекулярных данных» [62, 63]. В рамках этого консорциума разработаны стандарты представления данных и интерфейс, позволяющие пользователям в унифицированном виде получать нужную информацию из баз данных участников консорциума.

В условиях приземной атмосферы для моделирования контура спектральной линии в различных приложениях вот уже более 100 лет используется контур Фойгта [64], представляющий собой свертку контуров Лоренца и Доплера. Этот контур позволяет одновременно учитывать столкновительное и доплеровское уширения. С первых дней работы Института большое внимание уделялось изучению процессов уширения, сдвига и интерференции спектральных линий при столкновениях молекул в газе с учетом тонких деталей межмолекулярных взаимодействий. При этом, как правило, использовался контур Лоренца. Так, в Институте был разработан полуэмпирический метод расчета [65], который дает возможность детально исследовать зависимость коэффициентов столкновительного уширения и сдвига от температуры, колебательных и вращательных квантовых чисел. Недавно совместно с К. Ма (США) был разработан метод средних частот (МСЧ) [66]. Идея метода заключается в том, что из всей расчетной схемы выделены части, отражающие влияние буферной молекулы на внутреннее состояние поглощающей молекулы. Соответствующие величины сильно зависят от квантовых чисел поглощающей молекулы. Из них компонуется величина, названная «средней частотой» столкновительных переходов. Устанавливается соответствие между рассчитанными заранее «средними частотами» и квантовой идентификацией, после чего с этими «средними частотами» сопоставляются соответствующие коэффициенты уширения. Установленная зависимость аппроксимируется простым выражением, которое позволяет восстанавливать коэффициенты уширения для линий всей исследуемой полосы. На рис. 3 приведен пример такого расчета в сравнении с экспериментальными значениями из [67]. Разности рассчитанных и экспери-

ментальных значений полуширин не превышают 7,3%, что сравнимо с экспериментальной неопределенностью.

Отметим выполненную в Институте серию оригинальных теоретических работ по исследованию эффекта интерференции спектральных линий [68] и колебательных полос [69].

Подгонка контура Фойгта к экспериментальным данным, полученным для области средних давлений, как правило, выявляет характерную W-образную невязку, максимальная амплитуда которой обычно составляет несколько процентов от максимальной амплитуды контура. Наличие W-образной невязки говорит о том, что реальные контуры несколько уже, чем фойгтовские. Причиной тому являются дополнительные механизмы уширения, не учтенные в контуре Фойгта. А именно: в области малых и средних давлений, в которой проявляется доплеровское уширение линий, к сужению приводит изменение направления скорости при столкновениях (сужение Дике) [70]. Контуров линий, полученные в модели сильных (по скоростям) столкновений [71, 72] и в диффузионной модели [73–76], учитывают этот механизм, благодаря чему невязка эксперимента и теории значительно уменьшается по сравнению со случаем, когда в обработке спектров используется контур Фойгта.

Возросшая в десятки раз за последние десятилетия точность регистрации спектров привела к необходимости расширения круга учитываемых физических механизмов формирования контуров линий. К основным механизмам уширения линий поглощения молекул относятся (см., например, [77]): 1) тепловое движение молекул и обусловленное им доплеровское уширение; 2) ударное уширение; 3) изменение направления скорости при столкновениях; 4) зависимость констант столкновительной релаксации от скорости поглощающей молекулы (эффект ветра); 5) столкновительная интерференция (смещение, кросс-релаксация) линий; 6) совместное действие столкновений с рассеянием на большие и малые углы; 7) конечная длительность столкновений.

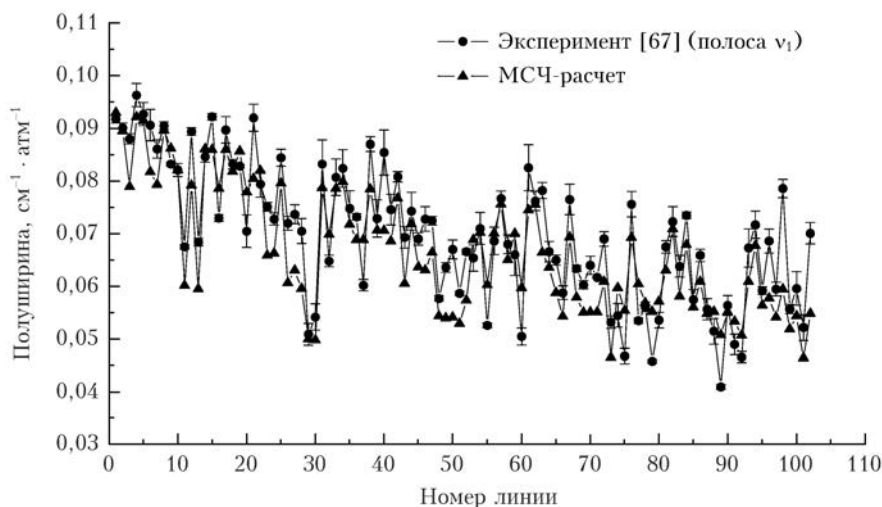


Рис. 3. Рассчитанные и экспериментальные [67] значения полуширин линий водяного пара при уширении водородом; линии расположены в порядке возрастания частоты

Исследование влияния большинства вышеперечисленных факторов на контур спектральной линии проводилось и в ИОА СО РАН [77–83].

В Институте создан комплекс программ, обеспечивающий восстановление параметров спектральных линий из спектров любой природы. И этот комплекс программ, и квалификация сотрудников дали возможность проанализировать огромное количество экспериментальных спектров молекул атмосферных газов. Полученная спектроскопическая информация вошла в международные базы данных HITRAN [38] и GEISA [39]. Сотрудники института – одни из основных «поставщиков» спектроскопических данных в эти базы.

Успешная деятельность спектроскопистов ИОА СО РАН немыслима без широкой международной кооперации. Сотрудники Института проводят совместные исследования с учеными Франции, Китая, США, Японии, Англии, Германии и Бельгии. В период с 2009 по 2012 г. действовало Международное научное объединение по спектроскопии высокого разрешения SAMIA, образованное Российской академией наук, Российским фондом фундаментальных исследований, Национальным центром научных исследований Франции и Китайской академией наук. В этом объединении с российской стороны ведущую роль играл Институт оптики атмосферы. В настоящее время это объединение преобразовано в Международную ассоциированную лабораторию SAMIA.

## 2. Экспериментальные исследования спектров высокого разрешения молекул

В настоящее время проблема регистрации спектров поглощения молекул в видимой и УФ-областях становится все более актуальной, что объясняется важностью этого спектрального диапазона в радиационном балансе поступающего солнечного излучения и сложностью теоретического расчета спектров, вызванных переходами на высоковозбужденные молекулярные состояния [84]. В видимом и УФ-диапазонах интенсивности линий очень малы ( $10^{-25} \dots 10^{-28}$  см $\cdot$ мол $^{-1}$ ), и для их обнаружения необходимо использовать высокочувствительные спектрометры с пороговой чувствительностью до  $10^{-6} \dots 10^{-8}$  см $^{-1}$ . Для достижения такой высокой чувствительности в спектрометрах используются длинные многоходовые кюветы с длиной основания более 4 м, например, Фурье-спектрометры в обсерватории Китт-Пик, использующие 4-метровую кювету с общей длиной пути 434 м [85], спектрометры в Реймсе и Томске с 50- и 30-метровыми базами соответственно [86, 87]. Такие кюветы, уникальные и дорогие, требуют напуска большого количества газа (до 20 000 л). Большие размеры кюветы ухудшают ее термостабилизационные свойства, необходимые для длительного измерения, и затрудняют достижение высоких отношений сигнал-шум.

### 2.1. Высокочувствительная Фурье-спектроскопия с мощными светодиодными источниками в высокочастотной области

Пороговая чувствительность Фурье-спектрометра  $K_{th}$  (минимальный определяемый коэффициент поглощения) зависит от двух величин: длины поглощающего слоя  $L$  и способности измерительной системы обнаруживать небольшие изменения сигнала  $\Delta I/I$ . Основным фактором повышения чувствительности обычно считается увеличение длины поглощающего слоя  $L$ . Резкое падение интенсивности излучения при отражении от зеркал кюветы делает второй фактор преобладающим в ограничении пороговой чувствительности спектрометра;  $\Delta I/I$  является обратной величиной отношения сигнал-шум SNR и, в свою очередь, определяется двумя факторами: яркостью источника  $I$  и величиной спектрального шума. По мере увеличения числа отражений  $n$  длина поглощающего слоя  $L = nL_0$  ( $L_0$  – длина кюветы) будет расти, а интенсивность излучения – уменьшаться, последнее приведет к изменению отношения  $\Delta I/I$ . Интенсивность светового пучка, прошедшего через кювету (при отсутствии поглощающего газа), определяется потерями на отражение на зеркалах и рассчитывается по формуле  $I = I_0 \cdot R^n$ , где  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $R$  – коэффициент отражения зеркал кюветы. Окончательно пороговая чувствительность спектрометра с многоходовой кюветой определяется выражением

$$K_{th} = (1/nL_0) \cdot (\Delta I / (I_0 \cdot R^n)). \quad (1)$$

Увеличение длины поглощающего слоя с помощью увеличения количества отражений для данного  $R$  с целью уменьшения минимального обнаруживаемого коэффициента поглощения целесообразно только до определенного предела. Без учета чувствительности фотоприемника оптимальное число отражений  $N_{пор}$  после достижения порогового значения  $\Delta I/I$  определяется равенством между относительным увеличением оптического пути и относительным снижением интенсивности:

$$N_{пор} = 1/(1 - R). \quad (2)$$

Таким образом, интенсивность излучения, регистрируемая фотоприемником, наравне с длиной поглощающего слоя существенно влияет на пороговую чувствительность. Небольшие значения  $\Delta I/I$  могут быть измерены за счет увеличения коэффициента зеркального отражения или за счет увеличения числа сканирований или увеличения яркости источника. Несмотря на то, что первые два подхода уже достигли своего оптимального предела, существует возможность эффективного использования источников высокой яркости. При заданном оптимальном количестве отражений увеличение яркости излучения  $I$  в 100 раз приводит к уменьшению минимально детектируемого коэффициента поглощения в 100 раз.

Максимальные значения интенсивности линий быстро спадают при продвижении в область высоких частот на 7 порядков величины, с  $10^{-19}$  до  $10^{-26}$  см/мол. (рис. 4, а). Спектральное распределение излучения тепловых источников определяется функцией Планка (рис. 4, б), которая также быстро спадает в области высоких частот, и в видимой области составляет доли процента от максимума спектрального распределения интенсивности теплового источника.

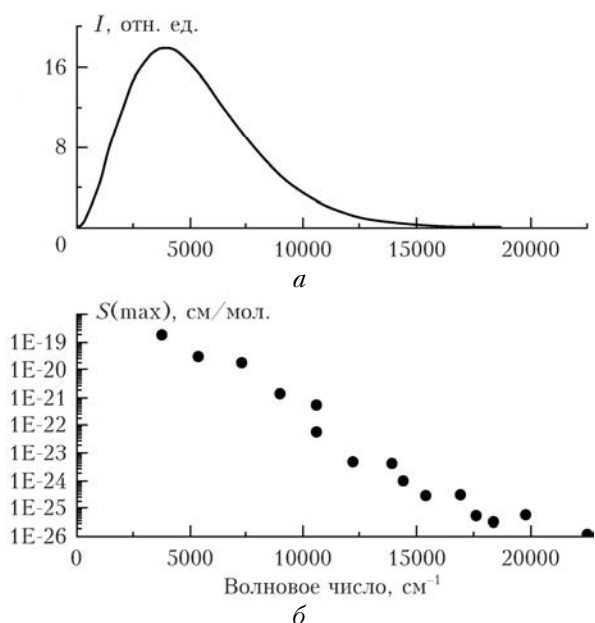


Рис. 4. Спектральное распределение яркости излучения теплового источника с температурой 2000 К (а); максимальные значения интенсивности линий в полосах поглощения водяного пара (б)

Поскольку величина шума остается примерно равной по спектру, отношение SNR резко уменьшается в высокочастотной области. Поэтому возможно только незначительное увеличение мощности теплового источника, что мало влияет на увеличение чувствительности Фурье-спектрометра в области высоких частот. Мы предложили [85–87] использовать в качестве излучателя в Фурье-спектрометре высокого разрешения светоизлучающие диоды с высокой интенсивностью излучения и показали, что это позволяет достичь пороговой чувствительности, сравнимой с чувствительностью лазерного спектрометра.

Эксперименты по исследованию эффективности светодиодных источников излучения проводились с использованием Фурье-спектрометра Bruker IFS 125M с многоходовой кюветой, спектральное разрешение составляло  $0,03 \dots 0,05 \text{ cm}^{-1}$ . Спектральное разрешение Фурье-спектрометра ( $0,05 \text{ cm}^{-1}$ ) соответствует доплеровской ширине водяного пара в области  $17000 \text{ cm}^{-1}$ . Конструкция нашей многоходовой вертикальной абсорбционной кюветы (основание длиной 60 см и объем 22 л) основана на трехзеркальной конфигурации Уайта, улучшенной Бернштейном и Герцбергом. Подробное описание кюветы приведено в [85]. Давление измерялось датчиком AIR-20M

(диапазон измерения  $0\text{--}100 \text{ kPa}$ , погрешностью порядка  $0,1\%$ ). В многоходовой кювете используются широкополосные серебряные зеркала, покрытые защитными слоями  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для достижения большей чувствительности измерений спектров в области  $17000 \text{ cm}^{-1}$  были использованы диэлектрические зеркала с коэффициентом отражения  $R \sim 99,5\%$ . Температура в измерительной комнате объемом  $75 \text{ m}^3$  была стабилизирована кондиционером Midea MSE-24HR с погрешностью менее 1 К, что позволяло проводить измерения спектра в течение длительного времени (до 10 дней).

Параметры современных светодиодов (спектральная интенсивность, шумовые характеристики, спектральный диапазон) сравнивались с параметрами теплового источника — галогеновой лампы. Галогеновая лампа мощностью 20 Вт и светодиоды серии CREE XPE LED и 3GR-R поочередно устанавливались на входе многоходовой кюветы Фурье-спектрометра.

Мощность излучения современных коммерческих светодиодов достигает  $0,2 \dots 2,5 \text{ Вт}$  в узком спектральном диапазоне ( $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Излучение после прохождения многоходовой кюветы направлялось на эмиссионный вход Фурье-спектрометра. На рис. 5 (цв. вкладка) показаны интенсивности десяти диодов и галогеновой лампы в области между 1000 и  $23000 \text{ cm}^{-1}$ . Можно видеть, что при переходе в высокочастотную область интенсивность светодиодных источников относительно постоянна, а тепловых источников — характеризуется экспоненциальным уменьшением. В результате отношение интенсивности светодиодов к интенсивности галогеновых ламп экспоненциально увеличивается с частотой (до 300 в УФ-области).

Шумы измерений Фурье-спектрометра исследовались при записи спектров в условиях, соответствующих регистрации газовых спектров (спектральное разрешение, диафрагма, длина пути луча в кювете, количество сканирований). Шум светодиодов оказался более чем в 10 раз ниже, чем у галогеновой лампы, так как светодиодные источники имеют более низкую температуру.

Ширина спектра излучения коммерческого светодиода составляет  $1000\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ . Излучение светодиодов охватывает весь спектральный диапазон от 10000 до  $23000 \text{ cm}^{-1}$ . Нас интересуют только интервалы спектра, в которых интенсивность излучения светодиода превышает интенсивность излучения галогеновой лампы. Это ограничивает эффективный спектральный диапазон отдельных светодиодов ( $\Delta\nu = 500\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ ) и позволяет изучать целые резонансные полиады колебательных состояний, используя только один диод. Диапазон от  $10000$  до  $23000 \text{ cm}^{-1}$  в настоящее время перекрыт не полностью; имеются некоторые интервалы, в которых светодиоды не обладают преимуществами из-за низкой интенсивности излучения.

Стабильность излучения, поступающего в спектрометр, определяется стабильностью излучателя и оптического пути в многоходовой кювете. Срок службы светодиодного излучателя составляет  $\sim 8$  лет,

что обуславливает его стабильность в относительно короткий период времени при записи спектров в эксперименте. Светодиоды, которые мы использовали в эксперименте, имеют мощность до 2,5 Вт от блока питания GPR-30600, который обеспечивает нестабильность напряжения 0,1 мВ и нестабильность тока менее 4 мА. В этих условиях максимальный сигнал, который все еще ниже уровня насыщения фотодетектора и одновременно обеспечивает требуемое отношение сигнал-шум, реализуется на длине пути 24 м.

Измерения показали, что колебания температуры излучателя не приводят к колебаниям спектрального содержания излучения во время цикла измерения с использованием многопроходной кюветы с металлическими зеркалами, а изменяют только интегральное значение сигнала на величину <2,5%. Такое изменение сигнала уменьшает отношение сигнал-шум и пороговую чувствительность, но не искажает спектр поглощения.

Принимая во внимание, что светодиод имеет высокую яркость, на два порядка превышающую яркость тепловых источников в области высоких частот, а его шум в 3–10 раз меньше шума галогеновой лампы, пороговая чувствительность Фурье-спектрометра в УФ-диапазоне увеличивается на три порядка по сравнению с чувствительностью Фурье-спектрометра с использованием галогеновых ламп.

При количестве суммированных интерферограмм 1656 и общем времени измерения 24 ч мы смогли получить отношение  $SNR = 45000$ , что соответствует  $K_{th} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$  в области  $17000 \text{ см}^{-1}$ . Эксперимент показывает, что использование многопроходной кюветы общей протяженностью 24 м позволяет достичь чувствительности поглощения до  $10^{-9} \text{ см}^{-1}$  при регистрации в течение 4 дней. На рис. 6 приведен участок спектра  $HD^{16}O$  в области  $11200\text{--}12400 \text{ см}^{-1}$ , зарегистрированный со светодиодным источником.

Видно, что в центре сильных линий пропускание составляет 0,92, в то время как шум в регистрируемом спектре не превышает 0,0001.

Фурье-спектрометр со светодиодными источниками был использован для регистрации спектров поглощения  $H_2^{16}O$ ,  $HD^{16}O$ ,  $D_2^{16}O$ ,  $H_2^{18}O$ ,  $H_2^{17}O$ ,  $C^{18}O_2$  в диапазоне  $9000\text{--}23000 \text{ см}^{-1}$ . Эти спектры определяются переходами на высоковозбужденные состояния молекул. Частоты и интенсивности слабых линий с интенсивностью  $10^{-26}\dots 10^{-28} \text{ см} \cdot \text{мол.}^{-1}$  уверенно регистрируются спектрометром. В таблице представлен обзор спектров изотопомеров  $H_2O$  и  $CO_2$ , зарегистрированных с помощью Фурье-спектрометра со светодиодами в  $10000\text{--}23000 \text{ см}^{-1}$ .

Высокое отношение сигнал-шум в спектрах позволило нам зарегистрировать несколько тысяч слабых линий водяного пара с интенсивностями  $1,0 \cdot 10^{-27} \div 2,2 \cdot 10^{-24} \text{ см} / \text{мол.}$  и исследовать структуру нескольких десятков высоковозбужденных колебательных состояний молекул.

## 2.2. Фурье-спектрометр с 30-метровой газовой кюветой

Панорамные исследования спектров поглощения высокого разрешения молекулярных газов от УФ- до дальнего ИК-диапазона в основном проводятся с помощью Фурье-спектрометров. Такие коммерческие спектрометры используют, как правило, оптические кюветы с длиной хода несколько десятков метров, что обеспечивает пороговую чувствительность до  $10^{-6} \text{ см}^{-1}$ . Для увеличения чувствительности при сохранении высокого спектрального разрешения используются либо многоходовые кюветы большой длины, либо источники излучения с увеличенной на 2–3 порядка мощностью излучения. Один из таких экспериментальных спектроскопических комплексов

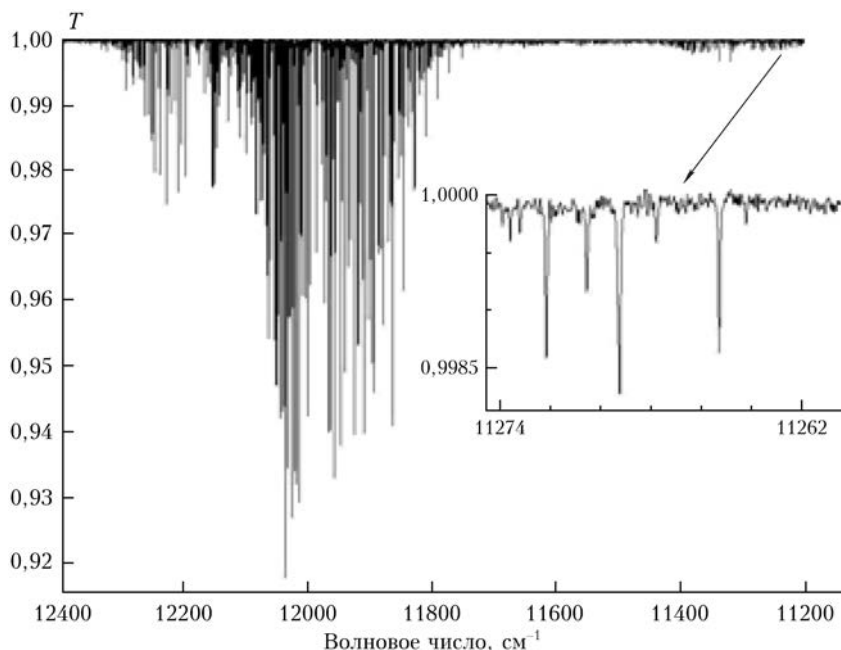


Рис. 6. Спектр пропускания  $HD^{16}O$  в области  $11200\text{--}12400 \text{ см}^{-1}$



Спектры молекул, исследованные на Фурье-спектрометре со светодиодными источниками излучения

Диапазон, см <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>16</sup> -состояния	Ссылка
15500–16000	(212), (231), (033)	[88]
19480–20500	(501), (600), (341), (181), (440), (360), (261), (063), (421), (092), (280), (520), (114) (290), (082), (152), (331), (213), (015), (053), (303)	[89]
<b>H<sub>2</sub>O<sup>18</sup></b>		
15000–15700	(014), (033), (052), (113), (132), (151), (212), (231), (311), (330), (410)	[90, 91]
16460–17200	(241), (321), (340), (420), (401), (500), (123), (043), (142), (302), (161), (260), (062) (280), (081), (190), (0 10 0), (1 10 0), (0 11 0), (0 12 0)	[92]
<b>H<sub>2</sub>O<sup>17</sup></b>		
15000–15700	(014), (033), (113), (212), (311), (410)	[90]
16460–17200	(321), (340), (420), (401), (500)	[92]
<b>D<sub>2</sub>O<sup>16</sup></b>		
10000–11000	(103), (301)	[93–95]
14800–15200	(421), (600), (503)	[96]
<b>HDO<sup>16</sup></b>		
11200–12400	(032), (112), (301), (141), (410), (221), (330), (061), (170)	[97]
14800–15500	(014), (600), (142), (302)	[98]
<b><sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub></b>		
11260–11430	(00051)	[99]
<b>H<sub>2</sub>O<sup>16</sup>-уширение</b>		
16300–17000	$v_1 + 4v_2 + 2v_3, 3v_1 + 2v_2 + v_3, 4v_1 + v_3, 4v_1 + 2v_2, 5v_1$	[100]
19200–20300	$5v_1 + v_3, 6v_1$	[101]

на основе Фурье-спектрометров Bruker IFS 125HR и 30-метровой газовой кюветы, оснащенной многоходовой системой Уайта, введен в эксплуатацию в ИОА СО РАН в 2010 г. [102]. Он предназначен для исследования спектров поглощения в широком спектральном интервале от УФ- до дальнего и ИК-диапазона с пороговой чувствительностью  $\sim 10^{-9}$  см<sup>-1</sup> при длине оптического пути 730 м.

Сравнительный анализ этого комплекса и зарубежных установок в Национальном институте стандартов и технологий (США), Национальной лаборатории Китт Пик (США), Университете Реймса (Франция) и Резерфордской лаборатории (Великобритания), проведенный в [102], показал, что характеристики нашего комплекса аналогичны или лучше характеристик перечисленных выше установок.

На этом комплексе проведены обширные исследования спектров поглощения молекул H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> с разрешением от 0,03 до 0,005 см<sup>-1</sup> [103–105].

В 2016 г. был модернизирован экспериментальный комплекс для исследования как селективного, так и неселективного (континуального) поглощения газовых сред [106]: был разработан и изготовлен оптико-механический узел, позволяющий изменять число ходов оптического луча в кювете без ее разгерметизации. В новой конструкции реализована механическая развязка юстировочных узлов с держателями зеркал от корпуса кюветы. Для сохранения герметичности кюветы основания юстировочных узлов соединены с ней сильфонами. Управление шаговыми двигателями юстировочных узлов осуществляется через компьютер.

В результате получен коэффициент дискретности угла поворота зеркал в 16 раз больше, чем в [107].

Рис. 7 иллюстрирует достигаемую чувствительность регистрации спектра на примере спектра поглощения атмосферного воздуха в спектральной области 2000–12000 см<sup>-1</sup> [106].

Ранее анализ спектров CO<sub>2</sub> в этом диапазоне выполнялся авторами [108]. За счет увеличения длины оптического пути и отношения SNR удалось более точно определить значения интенсивностей ряда полос и зарегистрировать линии поглощения новых колебательных полос.

В области 9250–9500 см<sup>-1</sup> наблюдалось несколько полос поглощения, четыре из которых были зарегистрированы и идентифицированы впервые: три принадлежат основной изотопной модификации CO<sub>2</sub> (30032–10001, 30033–10002, 22232–02201), четвертая – <sup>16</sup>OC<sup>18</sup>O (20032–00001); было определено поглощение, соответствующее минимальному значению шума, равное  $7,1 \cdot 10^{-10}$  см<sup>-1</sup>, что при длине оптического пути 726,7 м позволяет регистрировать линии с интенсивностью  $10^{-29}$  см/мол. [103].

### 2.3. Исследование континуального поглощения водяного пара

В последние годы модернизация Фурье-спектрометра с 30-метровой оптической кюветой проводилась главным образом для обеспечения измерений слабого неселективного поглощения молекул H<sub>2</sub>O и их димеров. Слабое неселективное (континуальное) поглощение электромагнитного излучения водяным паром (или просто «континуум») – это фактор, заметно влияющий на радиационный баланс атмосферы Земли. Оно определяет поглощение ИК-излучения в окнах прозрачности атмосферы. Кроме того, природа континуального поглощения водяным паром

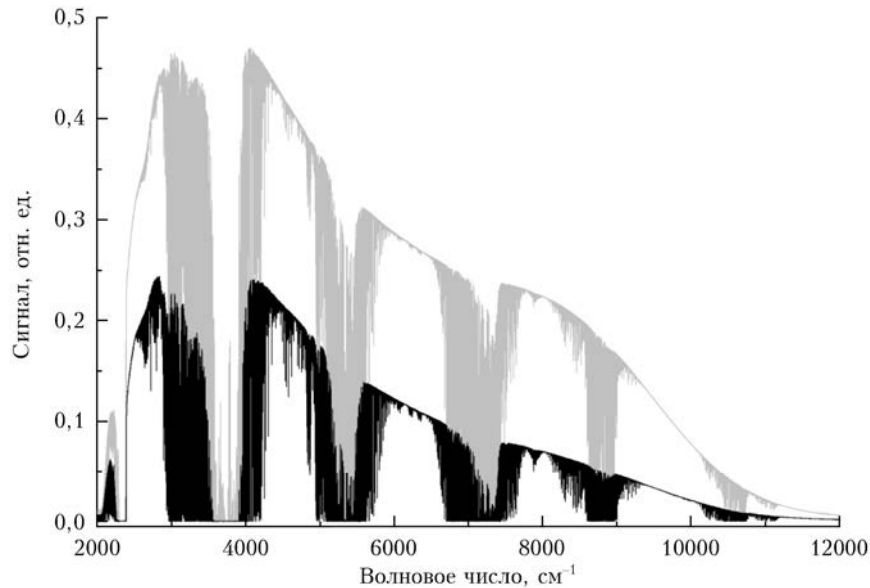


Рис. 7. Спектр поглощения атмосферного воздуха при разной длине пути луча: 166,9 (серая кривая) и 1057 м (черная кривая)

является предметом научных дискуссий уже более 50 лет. Двумя основными гипотезами на сегодня являются: а) совокупный вклад далеких «крыльев» сильных линий водяного пара; б) димеры воды, т.е. комплексы, состоящие из двух молекул воды, связанных слабой водородной связью. Обе теории получили значительное развитие за последние 10–15 лет. Квазистатическая [109] и полуклассическая асимптотическая [110] теории крыла линии смогли с приемлемой точностью описать имеющиеся экспериментальные данные в некоторых окнах прозрачности атмосферы, используя при этом, однако, не всегда адекватные или не всегда верифицируемые физические параметры. Квантово-механические теории димера воды пока могут предсказывать поглощение димерами воды либо в дальнем ИК- и микроволновом диапазонах [111], либо в полосах ближнего ИК-диапазона [112].

За последние 10 лет благодаря совместным усилиям сотрудников ИОА СО РАН, Университета г. Ридинга (Великобритания) и Rutherford Appleton Laboratory (RAL) (Великобритания) был достигнут большой прогресс как в понимании природы континуального поглощения водяного пара, так и в определении его величины в широком спектральном и температурном диапазонах.

Были проведены широкомасштабные измерения спектров поглощения водяного пара с высоким спектральным разрешением [113–115]. Путем вычитания из этих спектров локального вклада спектральных линий водяного пара в микроокнах прозрачности между линиями получены спектры континуального поглощения при разных температурах (хоть континуальное поглощение и является слабоселективным, для его точного определения необходимы экспериментальные спектры высокого разрешения и достаточно точное знание параметров спектральных линий, чтобы аккуратно вычестить их вклад из полного поглощения в микроокнах прозрачности). На основе

сравнения этих спектров с квантово-механическими расчетами [112] и низкотемпературными измерениями спектров димеров воды [116, 117] было показано, что континуум водяного пара в полосах поглощения ближнего ИК-диапазона в значительной степени обусловлен стабильными и метастабильными димерами воды [113, 114, 118–120] (рис. 8). Это подтвердило гипотезу, высказанную ранее в работах [121, 122], о вероятном значительном вкладе метастабильных димеров воды при температурах, близких к стандартной, основанную на статистическом разделении энергий парных состояний молекул воды в фазовом пространстве.

Так же сотрудники ИОА СО РАН совместно с коллегами из Великобритании провели уникальные широкомасштабные измерения континуального поглощения водяного пара в окнах прозрачности атмосферы ближнего ИК-диапазона [123, 124]. Было показано, что при повышенных температурах континуальное поглощение водяного пара может в несколько раз (вплоть до порядка величины) превышать значения, предсказываемые общеиспользуемой сегодня моделью континуума MT\_CKD [125] (рис. 9, цв. вкладка). Это свидетельствует о том, что модель MT\_CKD нуждается либо в значительной корректировке используемых в ней параметров, либо в изменении/дополнении самой физической основы.

В обзорах [126, 127] дан анализ состояния теоретических и экспериментальных результатов и существующих моделей континуума водяного пара на 2012–2015 гг. Этот анализ показал, что в отдельных спектральных интервалах (окнах прозрачности видимого и ближнего ИК-диапазонов) не существует полной определенности в природе и величине континуального поглощения. Существующие различия в данных по континуальному поглощению, регистрируемому методами CRDS (cavity ring down spectroscopy) и на Фурье-спектрометрах с большой длиной оптического хода, обсуждались также

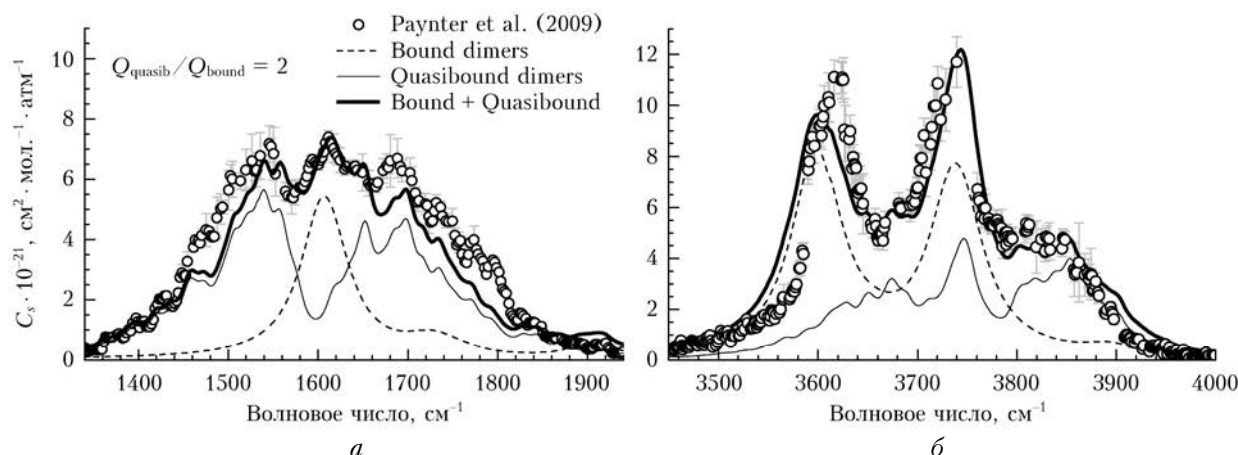


Рис. 8. Экспериментальный континуум чистого водяного пара [115] в полосах 1600 (а) и 3600 см<sup>-1</sup> (б), полученный при 295 К, в сравнении с моделями спектра связанных (Bound) и квазисвязанных (Quasibound) димеров. Спектр связанных димеров смоделирован на основе низкотемпературных данных [112, 117], константы димеризации  $K_{eq}^b = 0,03 \text{ атм}^{-1}$  и лоренцевского контура шириной 60 см<sup>-1</sup> для каждой полосы димера. Спектр квазисвязанных димеров смоделирован с использованием параметров линий мономера воды из HITRAN [38] с удвоенным интенсивностями, лоренцевской шириной 20 см<sup>-1</sup> для каждой линии и константой димеризации  $K_{eq}^m = 0,06 \text{ атм}^{-1}$ . Полу жирная линия – суммарный спектр димеров. Рисунок заимствован из [119]

в работах [127, 128]. В последние годы на модернизированном Фурье-спектрометре ИОА СО РАН выполнен ряд экспериментов, результаты которых указывают на вероятность значительного влияния адсорбции водяного пара на отражательную способность зеркал с металлическим покрытием при измерении слабого континуального поглощения в окнах прозрачности атмосферы.

Полученные с участием ИОА СО РАН за последние 15 лет прорывные результаты в изучении континуального поглощения водяного пара инициировали новую волну исследований этого феномена как в России, так и за рубежом, что позволяет надеяться на скорое решение этой проблемы. Так, например, в Институте прикладной физики РАН было высказано предположение о возможном вкладе средних крыльев линий воды в часть континуума в полосах поглощения водяного пара и сделаны его качественные оценки [129]. Таким образом, не исключено, что полувековая дискуссия между сторонниками «крылевой» и «димерной» гипотез континуума водяного пара может разрешиться (хотя бы для континуума внутри полос поглощения водяного пара) «компромиссным» выводом о том, что оба механизма могут давать значительный вклад в этот феномен.

### Заключение

Комплексные экспериментальные и теоретические исследования, результаты которых отражены в статье, обеспечивают решение целого ряда фундаментальных задач по физике молекул, внутри- и межмолекулярных взаимодействий, природе неселективного поглощения оптического излучения в окнах прозрачности атмосферы. Эти результаты также используются в развитии методов и средств локального и дистанционного газоанализа атмосферы как наземными, так и спутниковыми приборами.

Авторы благодарны за вклад в написание настоящего обзора следующим сотрудникам ИОА СО РАН: В.П. Кочанову, Н.Н. Лаврентьевой, С.Н. Михайленко, А.В. Никитину. Авторы также благодарят Ю.В. Воронину и Т.Е. Клименину за помощь в оформлении рукописи, А.А. Солодова и Т.М. Петрову за редактирование иллюстраций.

1. Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н. Современные проблемы атмосферной оптики. Спектроскопия атмосферы. Т. 3. Л.: Гидрометеониздат, 1987. 248 с.
2. Макогон М.М., Пономарев Ю.Н., Сеница Л.Н. Развитие методов и техники лазерной спектроскопии в Институте оптики атмосферы СО РАН // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 10. С. 958–965.
3. Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А. Измерения коэффициентов уширения и сдвига центров линий поглощения воды в области 8650–9020 см<sup>-1</sup> давлением атмосферных газов // Оптика атмосф. и океана. 2010. Т. 23, № 7. С. 543–548.
4. Клименина Т.Е., Петрова Т.М., Родимова О.Б., Солодов А.А., Солодов А.М. Поглощение CO<sub>2</sub> за кантами полос в области 8000 см<sup>-1</sup> // Оптика атмосф. и океана. 2013. Т. 26, № 11. С. 925–931.
5. Пташник И.В., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М. Континуальное поглощение водяного пара в окнах прозрачности ближнего ИК-диапазона // Оптика атмосф. и океана. 2014. Т. 27, № 11. С. 970–975.
6. Матвиенко Г.Г., Перевалов В.И., Пономарев Ю.Н., Сеница Л.Н., Черепанов В.Н. Молекулярная спектроскопия высокого разрешения в Томске. Становление, развитие, современное состояние // Изв. вузов. Физика. 2016. Т. 59, № 4. С. 20–31.
7. Макушкин Ю.С., Тюттерев В.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 239 с.
8. Tyuterev V.I., Perevalov V.I. Generalized contact transformations of a Hamiltonian with a quasi-degenerate zero-order approximation // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 74, N 3. P. 494–502.

9. *Perevalov V.I., Tyuterev V.I., Zhilinskii B.I.* Reduced effective Hamiltonians for degenerate vibrational states of methane-type molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1984. V. 103, N 1. P. 147–159.
10. *Perevalov V.I., Tyuterev V.I., Zhilinskii B.I.* Reduced Hamiltonian for 0100 and 0001 interacting states of tetrahedral  $XY_4$  molecules: Calculated  $r^2J^2$ - and  $r^2J^3$ -type parameters for  $\nu_2$  and  $\nu_4$  bands of methane // *J. Mol. Spectrosc.* 1985. V. 111, N 1. P. 1–19.
11. *Lobodenko E.I., Sulakshina O.N., Perevalov V.I., Tyuterev V.I.* Reduced effective Hamiltonian for Coriolis-interacting  $\nu_n$  and  $\nu_t$  fundamentals of  $C_{3v}$  molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 126, N 1. P. 159–170.
12. *Perevalov V.I., Tyuterev V.I.* Reduction of the centrifugal distortion Hamiltonian of asymmetric top molecules in the case of accidental resonances: Two interacting states. Lower-order terms // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 96, N 1. P. 56–76.
13. *Перевалов В.И., Тютерева В.Г.* Модель с однозначно восстанавливаемыми параметрами для совместной обработки двух резонирующих колебательных состояний. Ангармонические резонансы в молекулах типа асимметричного волчка // *Изв. вузов. Физика.* 1982. Т. 25, № 2. С. 108–112.
14. *Teffo J.-L., Sulakshina O.N., Perevalov V.I.* Effective Hamiltonian for rovibrational energies and line intensities of carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 96, N 1. P. 56–76.
15. *Teffo J.-L., Perevalov V.I., Lyulin O.M.* Reduced effective Hamiltonian for a global treatment of rovibrational energy levels of nitrous oxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 168, N 2. P. 390–403.
16. *Perevalov V.I., Lobodenko E.I., Teffo J.L.* Reduced effective Hamiltonian for global fitting of  $C_2H_2$  rovibrational lines // *Proc. SPIE.* 1997. V. 3090. P. 143–149.
17. *Стариков В.И., Тютерева В.Г.* Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Спектр, 1997. 232 с.
18. *Starikov V.I., Tashkun S.A., Tyuterev V.G.* Description of vibration-rotation energies of nonrigid triatomic molecules using the generating function method: Bending states and second triad of water // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 151, N 1. P. 130–147.
19. *Tyuterev V.G.* The generating function approach to the formulation of the effective rotational Hamiltonian: A simple closed form model describing strong centrifugal distortion in water-type nonrigid molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 151, N 1. P. 97–130.
20. *Duchko A.N., Bykov A.D.* Resummation of divergent perturbation series: Application to the vibrational states of  $H_2CO$  molecule // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143, N 15. P. 4102–4115.
21. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Rothman L.S., Tyuterev V.I.* Global fitting of  $^{12}C^{16}O_2$  vibrational-rotational line positions using the effective Hamiltonian approach // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1998. V. 60, N 5. P. 785–801.
22. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Tyuterev V.I.* Global fit of  $^{12}C^{16}O_2$  vibrational-rotational line intensities using the effective operator approach // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1999. V. 62, N 5. P. 571–598.
23. *Lyulin O.M., Perevalov V.I.* Global modelling of vibration-rotation spectra of acetylene molecule // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 177. P. 59–74.
24. *Perevalov V.I., Tashkun S.A., Kochanov R.V., Liu A.-W., Campargue A.* Global modeling of the  $^{14}N_2^{16}O$  line positions within the framework of the polyad model of effective Hamiltonian // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2012. V. 113, N 11. P. 1004–1012.
25. *Лукашевская А.А., Люлин О.М., Perrin A., Перевалов В.И.* Глобальное моделирование центров спектральных линий молекулы  $NO_2$  // *Оптика атмосф. и океана.* 2015. Т. 28, № 1. С. 12–27.
26. *Sulakshina O.N., Borkov Yu.G.* Global modelling of the experimental energy levels and observed line positions: Dunham coefficients for the ground state of  $^{14}N^{16}O$  // *Mol. Phys.* 2018. V. 116. P. 3519–3529.
27. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Gamache R.R., Lamouroux J.* CDSD-296, high resolution carbon dioxide spectroscopic databank: Version for atmospheric applications // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2015. V. 152, N 1. P. 45–72.
28. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Kochanov R.V., Liu A.-W., Hu S.-M.* Global fittings of  $^{14}N^{13}N^{16}O$  and  $^{13}N^{14}N^{16}O$  vibrational-rotational line positions using the effective Hamiltonian approach // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, N 9. P. 1089–1105.
29. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Karlovets E.V., Kassi S., Campargue A.* High sensitivity cavity ring down spectroscopy of  $N_2O$  near 1.22  $\mu m$ : (II)  $^{14}N_2^{16}O$  line intensity modeling and global fit of  $^{14}N_2^{18}O$  line positions // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 176. P. 62–69.
30. *Lyulin O.M., Jacquemart D., Lacombe N., Tashkun S.A., Perevalov V.I.* Line parameters of  $^{15}N_2^{16}O$  from Fourier transform measurements in the 5800–7600  $cm^{-1}$  region and global fitting of line positions from 1000 to 7600  $cm^{-1}$  // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, N 3. P. 345–356.
31. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Gamache R.R., Lamouroux J.* CDSD-296, high resolution carbon dioxide spectroscopic databank: An update // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2019. V. 228. P. 124–131.
32. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Bykov A.D., Lavrentieva N.N.* CDSD-1000, the high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2003. V. 82, N 1–4. P. 165–196.
33. *Tashkun S.A., Perevalov V.I.* CDSD-4000: High-resolution, high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, N 9. P. 1403–1410.
34. *Lyulin O.M., Perevalov V.I.* ASD-1000: High-resolution, high-temperature acetylene spectroscopic databank // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 201. P. 94–103.
35. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Lavrentieva N.N.* NODSD-1000, the high-temperature nitrous oxide spectroscopic databank // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 177. P. 43–48.
36. *Lukashevskaya A.A., Lavrentieva N.N., Dudaryonok A.S., Perevalov V.I.* NDS-1000: High-resolution, high-temperature Nitrogen Dioxide Spectroscopic Databank // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 184. P. 205–217.
37. *Lukashevskaya A.A., Lavrentieva N.N., Dudaryonok A.S., Perevalov V.I.* Corrected version of the NDS-1000 databank // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 184. P. 205–217.
38. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.I., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müll-*

- ler H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J. The HITRAN 2016 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 3–69.
39. Jacquinet-Husson N., Armante R., Scott N.A., Chédin A., Crépeau L., Boutammine C., Bouhdaoui A., Crevoisier C., Capelle V., Boone C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Chris Benner D., Boudon V., Brown L.R., Buldyreva J., Campargue A., Coudert L.H., Devi V.M., Down M.J., Drouin B.J., Fayt A., Fittschen C., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J. J., Hill C., Hodnebrog Ø., Hu S.-M., Jacquemart D., Jolly A., Jiménez E., Lavrentieva N.N., Liu A.-W., Lodi L., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A., Nielsen C.J., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E., Predoi-Cross A., Rotger M., Ruth A.A., Yu S.S., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Tyuterev V.I.G., Vander Auwera J., Voronin B.A., Makie A. The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 31–72.
  40. Rothman L.S., Gordon I.E., Barber R.J., Dothe H., Gamache R.R., Goldman A., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Tennyson J. HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111, N 15. P. 2139–2150.
  41. Hargreaves R.J., Gordon I.E., Rothman L.S., Tashkun S.A., Perevalov V.I., Lukashovskaya A.A., Yurchenko S.N., Tennyson J., Holger S., Muller P. Spectroscopic line parameters of NO, NO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O for the HITEMP database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 232. P. 35–53.
  42. Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. Complete nuclear motion Hamiltonian in the irreducible normal mode tensor operator formalism for the methane molecule // J. Chem. Phys. 2012. V. 136, N 24. P. 244106.
  43. Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.G. An efficient method for energy levels calculation using full symmetry and exact kinetic energy operator: Tetrahedral molecules // J. Chem. Phys. 2015. V. 142, N 9. P. 094118.
  44. Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.G. New dipole moment surfaces of methane // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 565, N 5. P. 5–11.
  45. Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. Theoretical hot methane line list up to  $T = 2000$  K for astrophysical applications // The Astrophys. J. 2014. V. 788. P. 1–10.
  46. Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. *Ab initio* rovibrational Hamiltonian in irreducible tensor formalism: A method for computing energy levels from potential energy surfaces for symmetric-top molecules // Mol. Phys. 2010. V. 108. P. 2121–2135.
  47. Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.G. High order dipole moment surfaces of PH<sub>3</sub> and *ab initio* intensity predictions in the Octad range // J. Mol. Spectrosc. 2014. V. 305. P. 40–47.
  48. Delahaye T., Nikitin A., Rey M., Szalay P., Tyuterev V.G. A new accurate ground-state potential energy surface of ethylene and predictions for rotational and vibrational energy levels // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 104301.
  49. Nikitin A.V., Rey M., Rodina A.A., Krishna B.M., Tyuterev V.G. Full-dimensional potential energy and dipole moment surfaces of GeH<sub>4</sub> molecule and accurate first-principle rotationally resolved intensity predictions in the infrared // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. P. 8983–8997.
  50. Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.G. Rotational and vibrational energy levels of methyl fluoride calculated from a new potential energy surface // J. Mol. Spectrosc. 2012. V. 274. P. 28–34.
  51. Rey M., Chizhmakova I.S., Nikitin A.V., Tyuterev V.G. Understanding global infrared opacity and hot bands of greenhouse molecules with low vibrational modes from first-principles calculations: The case of CF<sub>4</sub> // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 21008–21033.
  52. Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.G. First fully *ab initio* potential energy surface of methane with a spectroscopic accuracy // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 114309.
  53. Tyuterev V.G., Tashkun S.A., Rey M., Kochanov R.V., Nikitin A.V., Delahaye T. Accurate spectroscopic models for methane polyads derived from a potential energy surface using high-order contact transformations // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 13779–13805.
  54. Nikitin A.V., Chizhmakova I.S., Rey M., Tashkun S.A., Kassi S., Mondelain D., Campargue A., Tyuterev V.G. Analysis of the absorption spectrum of <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> in the region 5855–6250 cm<sup>-1</sup> of the 2ν<sub>3</sub> band // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 341–348.
  55. Starikova E., Nikitin A.V., Rey M., Tashkun S.A., Mondelain D., Kassi S., Campargue A., Tyuterev V. Assignment and modeling of the absorption spectrum of <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> at 80 K in the region of the 2ν<sub>3</sub> band (5853–6201 cm<sup>-1</sup>) // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 177. P. 170–180.
  56. Nikitin A.V., Thomas X., Daumont L., Rey M., Sung K., Toon G.C., Smith M.A.H., Mantz A.W., Tashkun S.A., Tyuterev V.G. Measurements and modeling of long-path <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> spectra in the 5300–5550 cm<sup>-1</sup> region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 202. P. 255–264.
  57. Nikitin A.V., Ivanova Y.A., Rey M., Tashkun S.A., Toon G.C., Sung K., Tyuterev V.I.G. Analysis of PH<sub>3</sub> spectra in the Octad range 2733–3660 cm<sup>-1</sup> // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2017. V. 203. P. 472–479.
  58. Rey M., Nikitin A.V., Babikov Y., Tyuterev V.G. TheoReTS – an information system for theoretical spectra based on variational predictions from molecular potential energy and dipole moment surfaces // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 138–158.
  59. Михайленко С.Н., Бабилов Ю.Л., Головкин В.Ф. Информационно-вычислительная система «Спектроскопия атмосферных газов». Структура и основные функции // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18, 9. С. 765–776.
  60. Babikov Yu.L., Mikhailenko S.N., Barbe A., Tyuterev V.I.G. S&MPO – an information system for ozone spectroscopy on the WEB // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 145. P. 169–196.
  61. Tashkun S.A., Tyuterev V.G. GIP: A program for experimental data reduction in molecular spectroscopy // Proc. SPIE. 1994. V. 2205. P. 188–191.
  62. Kochanov P.B., Perevalov V.I., Tashkun S.A. Интеграция параметров спектральных линий молекулы CO<sub>2</sub>, содержащихся в банках данных CDSD, в виртуальный центр атомных и молекулярных данных (VAMDC) // Оптика атмосф. и океана. 2014. Т. 27, № 3. С. 240–245.
  63. Dubernet M.L., Antony B.K., Ba Y.A., Babikov Yu.L., Bartschat K., Boudon V., Braams B.J., Chung H.-K., Daniel F., Delahaye F., Del Zanna G., de Urquijo J., Dimitrijević M.S., Domaracka A., Doronin M., Drouin B.J., Endres C.P., Fazliev A.Z., Gagarin S.V., Gordon I.E., Gratier P., Heiter U., Hill C., Jevremović D., Joblin C., Kasprzak A., Krishnakumar E., Leto G., Loboda P.A., Loue T., Maclot S., Marinković B.P., Markwick A., Marquart T., Mason H.E., Mason N.J., Mendoza C., Mihajlov A.A., Millar T.J., Moreau N., Mulas G., Pakhomov Yu., Palmeri P., Pancheshnyi S., Perevalov V.I., Piskunov N., Postler J., Quinet P., Quintas-Sánchez E., Ralchenko Yu., Rhee Y.-J., Rixon G., Rothman L.S.,

- Roueff E., Ryabchikova T., Sahal-Bréchet S., Scheier P., Schlemmer S., Schmitt B., Stempels E., Tashkun S., Tennyson J., Tyuterev V.I., Vujčić V., Wakelam V., Walton N.A., Zatsarinny O., Zeippen C.J., Zwölf C.M. The virtual atomic and molecular data centre (VAMDC) consortium // *J. Phys. B: Atmos. Mol. Opt. Phys.* 2016. V. 49. P. 074003.
64. Voigt W. Über das gesetz intensitätsverteilung innerhalb der linien eines gasspektrums. München, Berlin: Sitzber. Bayr Akad., 1912. 603 p.
65. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Сеница Л.Н. Расчет коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий углекислого газа для высокотемпературных баз данных // *Оптика атмосфер. и океана.* 2000. Т. 13, № 12. С. 1098–1102.
66. Дударёнок А.С., Лаврентьева Н.Н., Ма К. Метод средних частот для расчета полуширин линий молекул типа асимметричного волчка // *Оптика атмосфер. и океана.* 2015. Т. 28, № 8. С. 675–681.
67. Brown L.R., Plymate C. H<sub>2</sub>-broadened H<sub>2</sub><sup>16</sup>O in four infrared bands between 55 and 4045 cm<sup>-1</sup> // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1996. V. 56, iss. 2. P. 263–282.
68. Черкасов М.Р. К уширению давлением перекрывающихся спектральных линий // *Оптика и спектроскопия.* 1976. Т. 40, № 1. С. 7–13.
69. Черкасов М.Р. Столкновительная интерференция колебательных полос в молекулярных спектрах // *Оптика атмосфер. и океана.* 2000. Т. 13, № 4. С. 329–337.
70. Dicke R.H. The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines // *Phys. Rev.* 1953. V. 89. P. 472–473.
71. Nelkin M., Ghatak A. Simple binary collision model for Van Hove's  $G_s(r, t)$  // *Phys. Rev.* 1964. V. 135. P. A4–A9.
72. Раутиан С.Г., Собельман И.И. Влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий // *Успехи физ. наук.* 1966. Т. 90, № 2. С. 209–236.
73. Galatry L. Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines // *Phys. Rev.* 1961. V. 122. P. 1218–1223.
74. Подгорецкий М.И., Степанов А.В. К вопросу о доплеровской ширине линий испускания и поглощения // *Ж. эксперим. и теор. физ.* 1961. Т. 40, № 2. С. 561–566.
75. Раутиан С.Г. Диффузионное приближение в задаче о миграции частиц в газе // *Успехи физ. наук.* 1991. Т. 161, № 11. С. 151–170.
76. Кочанов В.П. Сравнение контуров спектральных линий в моделях сильных и слабых столкновений // *Оптика атмосфер. и океана.* 2019. Т. 32, № 2. С. 87–95.
77. Kochanov V.P. Line profiles for the description of line mixing, narrowing, and dependence of relaxation constants on speed // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1931–1941.
78. Kochanov V.P. Collision line narrowing and mixing of multiplet spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2000. V. 66. P. 313–325.
79. Кочанов В.П. Влияние дифракции молекул на столкновительное сужение линий // *Оптика и спектроскопия.* 2000. Т. 89, № 5. С. 743–748.
80. Кочанов В.П. Проявления рассеяния молекул на малых углах в контуре спектральных линий // *Журн. эксперим. и теор. физ.* 2014. Т. 145, № 3. С. 387–404.
81. Kochanov V.P. Combined effect of small- and large-angle scattering collisions on a spectral line shape // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2015. V. 159. P. 32–38.
82. Kochanov V.P. Speed-dependent spectral line profile including line narrowing and mixing // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 177. P. 261–268.
83. Kochanov V.P. On parameterization of spectral line profiles including the speed-dependence in the case of gas mixture // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 189. P. 18–23.
84. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.-P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacombe N., Lafferty W.J., Mandin J.-Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Simecková M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J. The HITRAN2008 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110, N 9–10. P. 533–572.
85. Serdyukov V.I., Sinita L.N., Vasil'chenko S.S., Voronin B.A. High-sensitive Fourier-transform spectroscopy with short-base multipass absorption cells // *Atmos. Ocean. Opt.* 2013. V. 29. P. 329–36.
86. Serdyukov V.I., Sinita L.N., Vasil'chenko S.S. Highly sensitive Fourier transform spectroscopy with led sources // *J. Mol. Spectrosc.* 2013. V. 290. P. 13–17.
87. Serdyukov V.I., Sinita L.N. New features of an FT-spectrometer using LED sources // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 177. P. 248–252.
88. Сеница Л.Н., Сердюков В.И., Васильченко С.С., Быков А.Д., Щербаков А.П., Половцева Е.Р., Калинин К.В. Фурье-спектр поглощения H<sub>2</sub><sup>16</sup>O в области 15500–16000 см<sup>-1</sup> // *Оптика и спектроскопия.* 2015. Т. 118, № 5. С. 729–734.
89. Сеница Л.Н., Сердюков В.И., Половцева Е.Р., Быков А.Д., Щербаков А.П. Исследования спектра поглощения водяного пара в видимой области от 19480 до 20500 см<sup>-1</sup> // *Оптика атмосфер. и океана.* 2018. Т. 31, № 4. С. 247–252.
90. Mikhailenko S.N., Serdyukov V.I., Sinita L.N. LED-based Fourier transform spectroscopy of H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> in the 15,000–16,000 cm<sup>-1</sup> range // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2015. V. 156. P. 36–46.
91. Михайленко С.Н., Сердюков В.И., Сеница Л.Н., Васильченко С.С. Светодиодная Фурье-спектроскопия H<sub>2</sub><sup>18</sup>O в диапазоне 15000–15700 см<sup>-1</sup> // *Оптика и спектроскопия.* 2013. Т. 115, № 6. P. 912–921.
92. Mikhailenko S.N., Serdyukov V.I., Sinita L.N. Study of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O and H<sub>2</sub><sup>18</sup>O absorption in the 16,460–17,200 cm<sup>-1</sup> range using LED-based Fourier transform spectroscopy // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2018. V. 217. P. 170–177.
93. Сердюков В.И., Сеница Л.Н. Спектр поглощения D<sub>2</sub>O в области 0,97 мкм: колебательно-вращательная полоса 3ν<sub>1</sub> + ν<sub>3</sub> // *Оптика и спектроскопия.* 2017. Т. 123, № 2. С. 54–61.
94. Serdyukov V.I., Sinita L.N., Kruglova T.V., Polovtseva E.R., Bykov A.D., Shcherbakov A.P. D<sub>2</sub>O absorption spectrum in the region near 0.95 μm: The ν<sub>1</sub> + 3ν<sub>3</sub> rotational-vibrational band // *Atmos. Ocean. Opt.* 2017. V. 30, N 2. P. 129–133.
95. Serdyukov V.I., Sinita L.N., Bykov A.D., Polovtseva E.R., Voronin B.A., Scherbakov A.P. Absorption spectrum of D<sub>2</sub>O between 10000–11000 cm<sup>-1</sup> // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 203. P. 186–193.
96. Vasilenko I.A., Naumenko O.V., Serdyukov V.I., Sinita L.N. LED based Fourier transform absorption spectroscopy of D<sub>2</sub><sup>16</sup>O in 14800–15200 cm<sup>-1</sup> spectral region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 202. P. 321–327.

97. Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Polovtseva E.R., Bykov A.D., Voronin B.A., Scherbakov A.P. Study of HDO absorption in the 11,200–12,400  $\text{cm}^{-1}$  range using LED-based Fourier transform spectroscopy // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 202. P. 187–192.
98. Vasilenko I.A., Serdyukov V.I., Sinitsa L.N. Study of the HD<sup>16</sup>O absorption in the 14,800–15,500  $\text{cm}^{-1}$  range using LED-based Fourier transform spectroscopy // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019 (в печати).
99. Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Lugovskoi A.A., Borikov Yu.G., Tashkun S.A., Perevalov V.I. LED-based Fourier transform spectroscopy of <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O and <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> in the 11260–11430  $\text{cm}^{-1}$  range // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 177. P. 145–151.
100. Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Vasilchenko S.S., Lavrentieva N.N., Dudaryonok A.S., Scherbakov A.P. Study of H<sub>2</sub>O line broadening and shifting by N<sub>2</sub> pressure in the 16,600–17,060  $\text{cm}^{-1}$  region using FT-spectrometer with LED source // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 219. P. 213–223.
101. Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Lavrentieva N.N., Dudaryonok A.S. Measurements of N<sub>2</sub>-broadening and shifting parameters of the water vapour spectral lines in the 19,500–19,970  $\text{cm}^{-1}$  region using FT-spectrometer with LED source // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019 (в печати).
102. Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М., Болдырев Н.Ю. Спектрометрический комплекс для исследования спектров селективного и неселективного поглощения газов в широком спектральном диапазоне // Оптика атм. и океана. 2015. Т. 28, № 5. С. 430–435.
103. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Lyulin O.M., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Measurements of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> line parameters in the 8790–8860, 9340–9650, and 11,430–11,505  $\text{cm}^{-1}$  wavenumber regions by means of Fourier transform spectroscopy // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 124. P. 21–27.
104. Loroño Gonzalez M.A., Boudon V., Loete M., Rotger M., Bourgeois M.-T., Didriche K., Herman M., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Petrova T.M. High-resolution spectroscopy and preliminary global analysis of C–H stretching vibrations of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in the 3000 and 6000  $\text{cm}^{-1}$  regions // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111, iss. 15. P. 2265–2278.
105. Solodov A.A., Chesnokova T.Yu., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Chentsov A.V. Measurement of SO<sub>2</sub> absorption spectra in the UV spectral region // Proc. SPIE. 2014. V. 9292. P. 929208-1–6.
106. Солодов А.М., Солодов А.А., Дейчули В.М., Куряк А.Н., Осипов К.Ю., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Пташник И.В. Модернизация комплекса на основе Фурье-спектрометра и 30-метровой оптической кюветы для измерения слабого селективного и неселективного поглощений // Оптика атм. и океана. 2017. Т. 30, № 5. С. 431–434.
107. Пономарев Ю.Н., Тырышкин И.С. Увеличение чувствительности и отношения сигнал-шум в лазерном спектрофотометре с 30-метровой поглощающей кюветой // Оптика атм. и океана. 2003. Т. 16, № 11. С. 1021–1024.
108. Wang L., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Liu A.W., Hu S.M. Absorption spectra of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> and <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> near 1.05  $\mu\text{m}$  // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 233, iss. 2. P. 297–300.
109. Ma Q., Tipping R.H., Leforestier C. Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption: 1. Far wings of allowed lines // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 124313 (1–17).
110. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука. 1986. 216 с.
111. Scribano Y., Leforestier C. Contribution of water dimers absorption to the millimeter and far infrared atmospheric water continuum // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 234301 (1–12).
112. Kjaergaard H.G., Garden A.L., Chaban G.M. et al. Calculation of vibrational transition frequencies and intensities in water dimer: Comparison of different vibrational approaches // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 4324–4335.
113. Ptashnik I.V., Smith K.M., Shine K.P., Newnham D.A. Laboratory measurements of water vapour continuum absorption in spectral region 5000–5600  $\text{cm}^{-1}$ : Evidence for water dimers // Q. J. R. Meteorol. Soc. 2004. V. 130. P. 2391–2408.
114. Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M. Pure water vapor continuum measurements between 3100 and 4400  $\text{cm}^{-1}$ : Evidence for water dimer absorption in near atmospheric conditions // Geophys. Res. Lett. 2007. V. 34. P. L12808 (1–5).
115. Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M., McPheat R., Williams R.G. Laboratory measurements of the water vapor continuum in the 1200–8000  $\text{cm}^{-1}$  region between 293 and 351 K // J. Geophys. Res. 2009. V. 114. P. D21301 (1–23).
116. Bouteiller Y., Perchard J.P. The vibrational spectrum of (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>: Comparison between anharmonic *ab initio* calculations and neon matrix infrared data between 9000 and 90  $\text{cm}^{-1}$  // J. Chem. Phys. 2004. V. 305, N 1–3. P. 1–12.
117. Kuyanov-Prozument K., Choi M.Y., Vilesov A.F. Spectrum and infrared intensities of OH-stretching bands of water dimers // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 014304 (1–7).
118. Ptashnik I.V. Evidence for the contribution of water dimers to the near-IR water vapour self-continuum // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2008. V. 109. P. 831–852.
119. Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigin A.A. Water vapour self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112. P. 1286–1303.
120. Ptashnik I.V., Klimeshina T.E., Solodov A.A., Vigin A.A. Spectral composition of the water vapour self-continuum absorption within 2.7 and 6.25  $\mu\text{m}$  band // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 228, P. 97–105. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.02.024.
121. Vigin A.A. Bound, metastable and free states of bimolecular complexes // Infrared Phys. 1991. V. 32. P. 461–470.
122. Vigin A.A. Bimolecular absorption in atmospheric gases / C. Camy-Peyret, A.A. Vigin (eds.). Weakly interacting molecular pairs: unconventional absorbers of radiation in the atmosphere. Kluwer, Netherlands, 2003. P. 23–47.
123. Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G. Water vapor self-continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory measurements // J. Geophys. Res. 2011. V. 116. D16305 (1–16).
124. Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G. Water vapour foreign continuum absorption in near-infrared windows from laboratory measurements // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 2012. V. 370. P. 2557–2577.
125. Mlawer E.J., Payne V.H., Moncet J.-L., Delamere J.S., Alvarado M.J., Tobin D.D. Development and recent

- evaluation of the MT\_CKD model of continuum absorption // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* 2012. V. 370. P. 2520–2556. DOI: 10.1098/rsta.2011.0295.
126. *Shine K.P., Ptashnik I.V., Rädcl G.* The water vapour continuum: Brief history and recent developments // *Surv. Geophys.* 2012. V. 33. P. 535–555. DOI: 10.1007/s10712-011-9170-y.
127. *Пташник И.В.* Континуальное поглощение водяного пара: краткая предистория и современное состояние проблемы // *Оптика атмосф. и океана.* 2015. Т. 28, № 5. С. 443–459.
128. *Shine K.P., Campargue A., Mondelain D., McPheat R., Ptashnik I.V., Weidmann D.* The water vapour continuum in near-infrared windows – current understanding and prospects for its inclusion in spectroscopic databases // *J. Mol. Spectrosc.* 2016. V. 327. P. 193–208. DOI: 10.1016/j.jms.2016.04.011.
129. *Serov E.A., Odintsova T.A., Tretyakov M.Y., Semenov V.E.* On the origin of the water vapor continuum absorption within rotational and fundamental vibrational bands // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 193. P. 1–12. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.02.011.

*V.I. Perevalov, Yu.N. Ponomarev, I.V. Ptashnik, L.N. Sinitsa.* **High-resolution molecular spectroscopy at IAO SB RAS. Current status of theoretical and experimental investigations.**

Results of high-resolution molecular spectroscopy investigations conducted at IAO SB RAS during the last five years are outlined in this brief review. We consider theoretical problems of vibrational-rotational spectra of basic molecules of atmospheric gases, spectral line contours, problems of the atmospheric continuum absorption, and databases of molecular spectral characteristics in gas phase. In the section of experimental investigations, the main attention is devoted to results obtained by the Fourier spectroscopy methods using laser diodes as a radiation source, as well as results obtained at a Fourier spectrometer with a multipath 30-meter cell with computer control of optical path length under temperature and pressure variations of a gas under study.



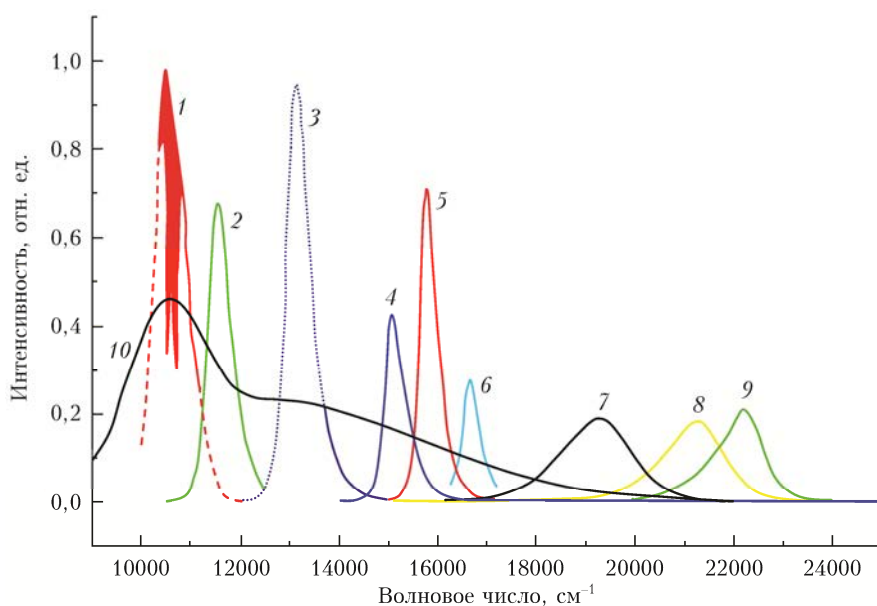


Рис. 5. Спектры излучения промышленных светодиодов EDEN-1LS3-R (1); EDEI-1LS3-R (2); EDEF-1LS3 (3); 3GR-R (4); CREE XPE RED (5); GREE XPE AMB (6); CREE XPE GRN (7); CREE XPE BLU (8), CREE XPE ROY (9) и галогеновой лампы (10)

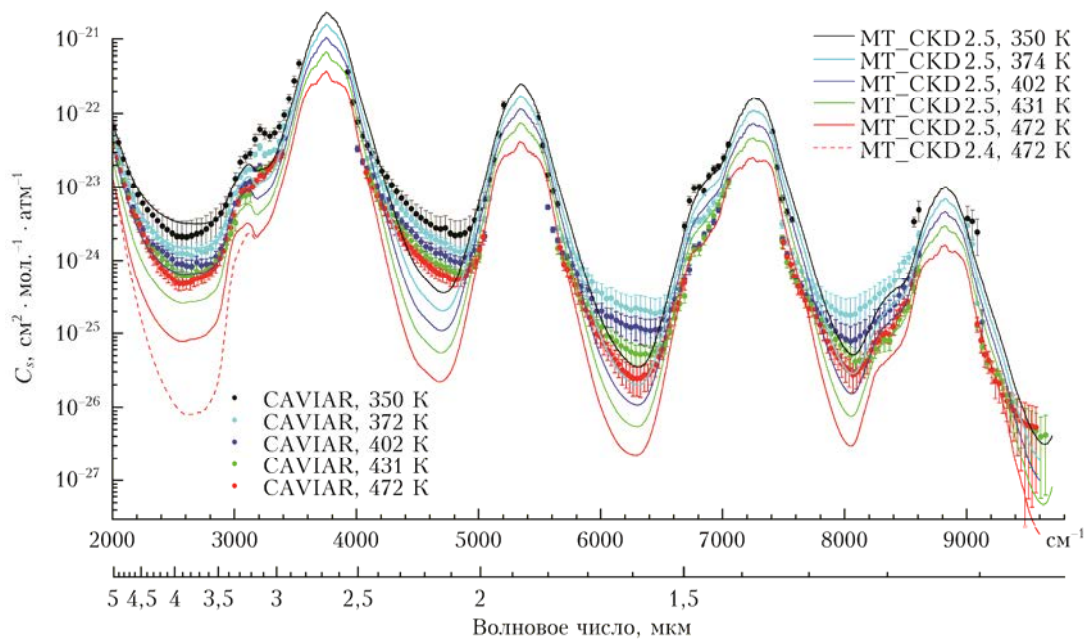


Рис. 9. Сечение континуального поглощения в чистом водяном паре (точки), полученное из измерений в RAL (Великобритания) [123] при разных температурах в сравнении с моделью континуума MT\_CKD2.4 и 2.5 [125] (версии MT\_CKD2.4 и MT\_CKD2.5 идентичны при частотах выше 3200 см<sup>-1</sup>). Рисунок заимствован из работы [123]