

Pomiary spektroskopowe dostarczają szerokiej gamy informacji o naszym świecie, od składu atmosfer egzoplanet w poszukiwaniach życia we wszechświecie, poprzez informacje o ciśnieniu, temperaturze i związkach chemicznych w atmosferze ziemskiej potrzebnych do śledzenia i rozumienia zmian klimatu, identyfikacje źródeł i rodzajów zanieczyszczeń i dostarczanie w czasie rzeczywistym informacji o jakości powietrza, po zastosowania w nieinwazyjnej diagnostyce medycznej, wykrywanie śladowych ilości materiałów wybuchowych i śledzenie przebiegu reakcji chemicznych. Spektroskopia dostarcza informacji na temat fundamentalnych procesów fizycznych i może dać odpowiedzi na pytania kluczowe dla naszego rozumienia świata, takie jak pytanie o niezmienność stałych fizycznych.

Wiele spośród zarówno powyższych, jak i niewymienionych tutaj zastosowań spektroskopii wymaga subprocentowych dokładności pomiarowych. Nie może ona być osiągnięta bez wysokiej jakości danych referencyjnych dotyczących położenia, natężeń oraz kształtu linii widmowych, które w wielu przypadkach są jeszcze niedostępne. Na przestrzeni lat dane dotyczące olbrzymiej liczby linii molekularnych zostały zgromadzone w spektroskopowych bazach danych, jednak ich jakość często jest zbyt słaba dla zastosowań wymagających subprocentowych dokładności. Większość spośród tych danych pochodzi z obliczeń teoretycznych, które nie osiągają wymaganej dokładności w przypadku cząsteczek bardziej skomplikowanych niż najprostsza molekula, jaką jest cząsteczka wodoru. Dane pochodzące z pomiarów laboratoryjnych również w wielu przypadkach nie spełniają wymagań wysokiej dokładności.

W ciągu ostatnich lat obserwowany był znaczący rozwój technik doświadczalnych, który umożliwił osiągnięcie wysokich dokładności w pomiarach laboratoryjnych. W przypadku bardzo słabych linii widmowych w próbkach gazowych, które są przedmiotem badań w projekcie, najdokładniejszymi technikami pomiarowymi są techniki wspomagane wnękami optycznymi o wysokiej finezji, takimi jak spektroskopia strat we wnęcie (CRDS), spektroskopia szerokości modów wnęki (CMWS) oraz spektroskopia dyspersji modów wnęki (CMDs), które zamierzamy wykorzystać. Jednak, pomimo dostępności tych technik, niemożliwe jest doświadczalne wyznaczenie parametrów spektroskopowych dla wszystkich zastosowań ze względu na olbrzymią ilość tych danych. Z drugiej strony metody obliczeń z zasad pierwszych, tzw. *ab initio*, wyznaczania natężeń linii widmowych ewoluowały równocześnie z technikami doświadczalnymi. Obecnie umożliwiają one dokładne wyznaczenie natężeń linii widmowych pod warunkiem, że są wspierane wysokiej jakości danymi doświadczalnymi. Takie podejście umożliwia przewidywanie poprawnych wartości natężeń linii widmowych dla zakresów spektralnych, w których dane laboratoryjne są niedostępne. W projekcie zastosujemy takie podejście wspólnie ze współpracownikami zajmującymi się teoretyczną spektroskopią molekularną do cząsteczek kluczowych dla badań atmosfery ziemskiej, takich jak woda, tlenek i dwutlenek węgla.

Kolejna trudność związana z gromadzeniem danych spektroskopowych wynika z faktu, iż widma różnych izotopologów tego samego związku chemicznego są różne. Kwestia przenaszalności danych spektroskopowych między różnymi izotopologami ma bardzo duże znaczenie. Podejmiemy ją na przykładzie cząsteczki tlenu węgla, która jest względnie mało skomplikowana z punktu widzenia obliczeń teoretycznych. Zamierzamy sprawdzić doświadczalnie, czy obliczenia *ab initio* wykonane dla najbardziej rozpowszechnionego izotopologu mogą zostać przeniesione na mniej rozpowszechnione izotopologi. Ponadto planujemy wykonać pomiary położenia linii widmowych mniej rozpowszechnionych izotopologów tlenu molekularnego, które posłużą do wyznaczenia ich struktury energetycznej. Będzie to inny aspekt naszych badań dotyczących mniej rozpowszechnionych izotopologów.

W większości zastosowań pomiarów spektroskopowych zakłada się, że powierzchnia pod profilem linii widmowej, czyli współczynnik absorpcji scałkowany dla całej linii, jest proporcjonalny do koncentracji absorbera. Jest to równoważne założeniu, że natężenie linii widmowej nie zależy od koncentracji absorbera. Założenie to jest poprawne w ramach tzw. przybliżenia uderzeniowego, które jest stosowane w większości teorii kształtów linii widmowych i tym samym stoi za wynikającymi z nich profilami linii widmowych. Jego poprawność została wielokrotnie pokazana eksperymentalnie. Jednak w specjalnie wybranych układach obserwowano również efekty wychodzące poza to przybliżenie, czyli tzw. efekty skończonego czasu zderzenia. Wśród nich najważniejsze jest zderzeniowe osłabienie natężenia linii widmowej, które powoduje, że w określonych warunkach mierzone natężenie linii widmowych przestaje być niezależne od koncentracji absorbera – jest ono osłabione w wyniku oddziaływania z innymi cząsteczkami. W kontekście badań atmosferycznych, w których wymagania odnośnie dokładności pomiaru stale rosną, kwestia niezależności mierzonego natężenia linii widmowych od koncentracji absorbera powinna być ponownie przeanalizowana. Jeśli niezależność ta zostanie potwierdzona na poziomie najwyższych dokładności możliwych do uzyskania w warunkach laboratoryjnych, pozwoli to na wiarygodne dalsze zwiększanie dokładności zdalnych pomiarów. W przeciwnym wypadku, wskaże na obecne ograniczenia możliwej do uzyskania dokładności tych pomiarów i wyznaczy nowy kierunek badań zorientowanych na zastosowania wymagające najwyższej dokładności.