

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
АТМОСФЕРНОЙ ОПТИКИ

3

В. Е. Зуев, Ю. С. Макушкин,
Ю. Н. Пономарев

СПЕКТРОСКОПИЯ
АТМОСФЕРЫ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Том 1

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ГАЗОВЫХ КОМПОНЕНТ
АТМОСФЕРЫ

Том 2

ОПТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ АТМОСФЕРЫ

Том 3

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРЫ

Том 4

ОПТИКА АТМОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ

Том 5

ОПТИКА ТУРБУЛЕНТНОЙ АТМОСФЕРЫ

Том 6

НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИКА АТМОСФЕРЫ

Том 7

ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ОПТИКИ АТМОСФЕРЫ

Том 8

ДИСТАНЦИОННОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ АТМОСФЕРЫ

Том 9

ОПТИКА АТМОСФЕРЫ И КЛИМАТ

АТМОСФЕРНОЙ ОПТИКИ

Том 3

В. Е. Зуев, Ю. С. Макушкин,
Ю. Н. Пономарев

СПЕКТРОСКОПИЯ
АТМОСФЕРЫ



ЛЕНИНГРАД ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ 1987

Рецензенты: д-р физ.-мат. наук М. В. Кабанов (Сибирский физико-технический институт им. В. Д. Кузнецова), д-р техн. наук Г. П. Гушин (Главная геофизическая обсерватория им. А. И. Воейкова)

Монография посвящена последовательному изложению фундаментальных основ современной спектроскопии атмосферы. В ней обобщены основные результаты оригинальных теоретических и экспериментальных исследований по спектроскопии молекул и комплексной проблеме взаимодействия оптического излучения с колебательно-вращательными переходами в молекулах с учетом совокупности эффектов внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Значительное внимание уделено вопросам развития информационных автоматизированных систем, систем аналитических вычислений и численных экспериментов на базе ЭВМ. На большом количестве примеров проиллюстрирована актуальность использования высокоточной спектроскопической информации при решении прикладных задач оптики атмосферы.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, работающих в области спектроскопии молекул, оптики атмосферы, оптико-электронной и лазерной техники, а также на преподавателей вузов и студентов старших курсов соответствующих специальностей.

The monograph "Spectroscopy of the Atmosphere" by V. E. Zuev, Yu. S. Makushkin, Yu. N. Ponomarev covers up-to-date fundamental research in the field of spectroscopy of the atmosphere. The basic results are summarized on original theoretical and experimental investigations on molecular spectroscopy and complex problem of interaction of optical radiation with vibration-rotation transitions in molecules taking into account the effects of intra- and intermolecular interactions.

Much prominence is given to the problems of development of the data automated systems, systems for analytical calculations and numerical experiments using computers. Many examples have illustrated the actuality of the use of spectral information of high resolution and high accuracy, when solving the applications of atmospheric optics.

The book is intended for a great variety of readers working in the field of molecular spectroscopy, atmospheric optics, optical-electronic and laser technology as well as for the teachers of institutes and students of senior courses of appropriate specialties.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Замечательные свойства лазерного излучения (монохроматичность, когерентность, высокая направленность, возможность управления характеристиками излучения) обуславливают широкое применение лазеров в системах связи, локации, сверхвысокоточного дальнометрирования, навигации, дистанционного и локального газоанализа.

Эффективность работы перечисленных систем определяется состоянием атмосферы и закономерностями распространения в ней лазерного излучения. Одной из основных проблем атмосферной оптики является проблема учета влияния молекулярного поглощения на характеристики распространяющегося оптического излучения. Высокая монохроматичность лазерного излучения, возможность перестройки его частоты в широком спектральном интервале предъявляют особые требования к развитию такого направления атмосферной оптики, как спектроскопия атмосферы. Отличительной чертой этого направления является лавинообразное нарастание объема теоретических и экспериментальных исследований колебательно-вращательных спектров молекул атмосферных и загрязняющих атмосферу газов в оптическом диапазоне, совершенствование методов и средств исследования сверхслабых линий поглощения с высоким спектральным разрешением, обнаружение новых эффектов и закономерностей взаимодействия лазерного излучения с молекулярными газами.

Прогресс в развитии молекулярной спектроскопии характеризуется бурным ростом информации по отдельным вопросам спектроскопии атмосферы. До сих пор, однако, не существует обобщения фундаментальных основ и результатов спектроскопии атмосферы как единого комплексного направления, являющегося стержневым при решении большого количества задач атмосферной оптики.

В предлагаемой читателю монографии сделана попытка такого обобщения. В ней последовательно излагаются основы современной спектроскопии атмосферы, результаты оригинальных теоретических и экспериментальных исследований по спектроскопии молекул и комплексной проблеме взаимодействия оптического излучения с колебательно-вращательными переходами в молекулах атмосферных и загрязняющих атмосферу газов с учетом совокупности эффектов внутри- и межмолекулярного взаимодействия,

а также нелинейного взаимодействия с полем интенсивного оптического излучения.

Содержание монографии раскрывается в восьми главах. В первой главе дается общая характеристика спектров поглощения атмосферных газов и газов антропогенного происхождения; обзор существующих в настоящее время атласов параметров спектральных линий, а также принципы и результаты построения автоматизированных банков параметров спектральных линий поглощения молекулярных газов для решения задач атмосферной оптики, плексов лазерных спектрометров видимого и ИК-диапазона, посвящена рассмотрению новых теоретических методов анализа тонкой структуры колебательно-вращательных спектров молекул и их электрооптических постоянных. В третью главу включены результаты, полученные в ходе исследований по новому перспективному направлению — созданию систем аналитических вычислений в молекулярной спектроскопии. В четвертой главе сконцентрированы результаты теоретических исследований формы контуров спектральных линий в газах, в том числе оригинальные результаты по теории крыльев линий в слабом и сильном световом поле.

Рассмотрению современных экспериментальных методов абсорбционной спектроскопии атмосферы, обладающих высокими чувствительностью и спектральным разрешением уникальных комплексов лазерных спектрометров видимого и ИК-диапазона посвящена пятая глава. В шестой главе дан краткий обзор современного состояния методов и средств исследования спектров комбинационного рассеяния и флуоресценции атмосферных газов. Обзор оригинальных экспериментальных результатов исследований спектров поглощения атмосферы, выполненных на лазерных спектрометрах в ИОА СО АН СССР, представлен в седьмой главе. Последняя восьмая глава освещает возможные приложения высокоточной спектроскопической информации, получаемой современными методами лазерной спектроскопии, в задачах атмосферной оптики, а также вопросы создания автоматизированных систем на базе ЭВМ для исследования взаимодействия излучения с молекулярной атмосферой.

Основу материала книги составляют результаты, полученные в течение последних 10 лет в отделе спектроскопии Института оптики атмосферы СО АН СССР, а также дополняющие их материалы исследований советских и зарубежных исследователей.

Авторы благодарят сотрудников отдела спектроскопии ИОА СО АН СССР С. Д. Творогова, Вл. Г. Тютерева, М. М. Макогона, А. А. Мицеля, В. А. Сапожникову, Л. И. Несмелову и Н. Н. Кальдину за помощь в подготовке и оформлении рукописи.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

E — энергия (излучения, уровня и т. д.)	$\hbar = h/2\pi$: h — постоянная Планка
I — интенсивность излучения	c — скорость света
D — дипольный момент молекулы	k — постоянная Больцмана
d — матричный элемент дипольного момента перехода	θ — температура
ρ — матрица плотности	τ — длительность импульса
ω — частота излучения	σ — сечение резонансного поглощения
λ — длина волны излучения	S_i — интенсивность i -й линии поглощения
$\nu = 1/\lambda$ — волновое число	γ_i — полуширина i -й линии поглощения
κ — спектральный коэффициент поглощения	ω_0 — частота центра линии поглощения
T — пропускание поглощающего слоя	$\Delta\nu$ — ширина спектрального интервала
N — плотность поглощающих молекул	$\delta\nu$ — ширина спектра лазерного излучения
τ_R — время вращательной релаксации	КВ — колебательно-вращательный
τ_V — время колебательной релаксации	ВР — внутриврезонаторный
T_2 — время релаксации поляризации	ОА — оптико-акустический
	СФ — спектрофотометрический
	ЛИ — лазерное излучение

ГЛАВА 1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

1.1. Происхождение спектров поглощения атмосферных газов

1.1.1. Энергия и спектры молекул

Энергия молекулы в общем случае может быть записана следующим образом:

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{эл-кол}} + E_{\text{эл-вр}} + E_{\text{кол-вр}}, \quad (1.1)$$

где $E_{\text{пост}}$ —энергия поступательного движения; $E_{\text{эл}}$, $E_{\text{кол}}$ и $E_{\text{вр}}$ —электронная, колебательная и вращательная энергии. Последние три члена связаны с взаимодействием различных видов движений молекул. Электронные спектры молекул занимают ультрафиолетовую и видимую области спектра, колебательные—близкую инфракрасную, вращательные—далекую инфракрасную и микроволновую.

В интересующем нас диапазоне шкалы электромагнитных волн поглощение излучения обусловлено в основном колебательно-вращательными переходами в молекулах атмосферных газов. В связи с этим основное внимание сосредоточим на происхождении вращательных и колебательно-вращательных спектров этих газов. Более подробную информацию по этим вопросам читатель найдет в монографии [5].

1.1.2. Вращательная энергия и вращательные спектры молекул

Вращающуюся молекулу приближенно можно рассматривать как вращающееся твердое тело (жесткий волчок). При таком рассмотрении все молекулы могут быть разделены по вращательным свойствам на четыре группы в зависимости от соотношения между тремя главными моментами инерции J_a , J_b , J_c относительно трех главных осей инерции молекулы (табл. 1.1).

Таблица 1.1
Классификация молекул по вращательным свойствам

Моменты инерции	Тип молекул	Атмосферные газы
$J_a = 0, J_b = J_c \neq 0$ $J_a \neq 0, J_b = J_c = 0$	Линейный Симметричный волчок	$\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}, \text{CO}, \text{O}_2, \text{N}_2$ Нет среди распространенных атмосферных газов
$J_a = J_b = J_c$ $J_a \neq J_b \neq J_c$	Сферический волчок Ассиметричный волчок	CH_4 $\text{H}_2\text{O}, \text{O}_3, \text{HDO}, \text{SO}_2$

Линейные молекулы. Квантовая механика дает следующее выражение для квантованной энергии вращения молекулы:

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2J} j(j+1) = B j(j+1), \quad (1.2)$$

где J — момент инерции молекулы относительно оси вращения, перпендикулярной оси молекулы и проходящей через ее центр тяжести; B — вращательная постоянная; j — вращательное квантовое число.

Правилами отбора разрешены вращательные переходы при $\Delta j = \pm 1$, откуда с учетом (1.2) видно, что частоты последовательных вращательных переходов отличаются на величину $2B$ и, следовательно, чисто вращательный спектр линейной молекулы в приближении жесткого волчка состоит из равноотстоящих линий. Учет нежесткости молекул необходим для больших значений j [8].

Молекулы типа сферического волчка. Уровни вращательных энергий у молекул этого типа определяются теми же формулами, что и в случае линейных молекул. Степень вырождения уровней для этих молекул различна, в связи с этим отличается и распределение молекул по вращательным состояниям.

Молекулы типа симметричного волчка. В планетарном масштабе нет таких газов, молекулы которых относились бы к этому типу, поэтому не будем рассматривать этот вопрос. Интересующихся читателей отсылаем к монографии [5].

Молекулы типа асимметричного волчка. В этом случае не удастся получить для вращательной энергии простые формулы. Например, для определения энергии вращения с $j > 3$ приходится решать уравнения третьей, четвертой и т. д. степеней. Соответствующие расчеты для модели жесткого асимметричного волчка проведены для значений $j = 40$ [8].

Для молекул этого типа вращательный уровень с данными значениями j расщепляется на $2j+1$ уровней, которые обозначаются с помощью индекса τ . Правила отбора для молекул типа асимметричного волчка разрешают переходы с изменением вращательного квантового числа $\Delta j = 0, \pm 1$. При этом переходы с $\Delta j = 0$ образуют ветвь Q , а переходы с $\Delta j = +1$ и $\Delta j = -1$ дают ветви R и P полосы спектра поглощения соответственно.

Центробежное растяжение молекул этого типа вызывает смещение уровней энергии тем более значительное, чем больше значение вращательного квантового числа.

1.1.3. Колебательная энергия и колебательные спектры молекул

Колебательная энергия молекул. Линейная молекула имеет $3N-5$ степеней свободы колебательного движения, у нелинейной молекулы их $3N-6$, где N — число атомов. Число основных частот колебаний молекулы соответствует числу степеней свободы

колебательного движения. У симметричных молекул вследствие вырождения некоторые частоты основных колебаний совпадают.

Простейшей моделью колебательного движения молекулы является модель гармонического осциллятора, для энергии которого квантовая механика дает следующее выражение:

$$E_V = h\nu(V + 1/2), \quad (1.3)$$

где ν — частота колебаний; V — колебательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, 3, ...

Правилами отбора разрешены переходы между уровнями энергии гармонического осциллятора, удовлетворяющими условию $\Delta V = \pm 1$, причем для молекулы, представленной набором гармонических осцилляторов, может происходить одновременно переход только в одном из осцилляторов.

Учет ангармоничности колебаний молекул приводит к появлению в выражении для колебательной энергии членов второго и более высоких порядков.

Расстояния между уровнями энергии соседних состояний в ангармоническом осцилляторе уменьшаются с увеличением квантового числа V , что вызывает появление серии частот колебаний. Существенно изменяются правила отбора, теперь разрешены все переходы, удовлетворяющие условию $\Delta V = 1, 2, 3, \dots$, и, кроме того, возможны переходы одновременно в нескольких осцилляторах.

Переходы, для которых $\Delta V = 2, 3, \dots$, обуславливают появление соответствующих обертонов основных частот, а одновременно изменение различных колебательных квантовых чисел приводит к появлению составных частот колебаний. Наконец, переходы с колебательных уровней, для которых начальное значение колебательных квантовых чисел больше или равно 1, дают частоты «горячих» колебаний.

Колебательно-вращательные спектры молекул. Каждому колебательному уровню энергии молекулы соответствует серия вращательных уровней, в связи с этим каждый колебательный переход в ансамбле молекул соответствует совокупности линий в спектре, называемой колебательно-вращательной полосой.

Рассмотрим формирование тонкой структуры отдельных колебательно-вращательных полос. Для простоты начнем с двухатомных молекул, колебательно-вращательную энергию которых можно записать в виде:

$$E'' = E_{V''} + B_{V''}j''(j'' + 1), \quad (1.4)$$

$$E' = E_{V'} + B_{V'}j'(j' + 1), \quad (1.5)$$

где $E_{V''}$ и $E_{V'}$ — колебательная энергия для двух состояний, характеризующих квантовыми числами V'' и V' , вращательная энергия определяется соотношением (1.2). Взаимодействие колебаний и вращения молекулы (1.4) и (1.5) учитываются с помощью враща-

тельной постоянной, являющейся функцией колебательного квантового числа V, B_V .

Из (1.4) и (1.5) получаем

$$E'' - E' = E_{V''} - E_{V'} + B_{V''}j''(j'' + 1) - B_{V'}j'(j' + 1). \quad (1.6)$$

Величина $E_{V''} - E_{V'} = \nu_{00}$ определяет частоту чисто колебательного перехода или частоту нулевой линии, соответствующей значениям $j'' - j' = 0$. Переход, соответствующий нулевой линии, запрещен правилами отбора. Положение этой линии определяется расчетным путем.

В отличие от чисто вращательных спектров для переходов, определяемых формулой (1.6), необходимо рассматривать не только значения $\Delta j = j'' - j' > 0$, но и $\Delta j < 0$, а в отдельных случаях и $\Delta j = 0$. При этом переходы с $\Delta j = +1$ образуют ветвь R , переходы с $\Delta j = -1$ дают ветвь P и переходам с $\Delta j = 0$ соответствует ветвь Q .

В случае линейных многоатомных молекул положение вращательных линий в колебательно-вращательной полосе определяется формулой, аналогичной (1.6), только вращательные постоянные в ней зависят от всех колебательных квантовых чисел молекулы.

В молекулах типа сферического волчка положение вращательных линий в колебательно-вращательной полосе определяется такой же формулой, что и для многоатомных линейных молекул. Взаимодействие колебательного и вращательного движений молекулы обуславливает расщепление трижды вырожденных колебаний и существенно усложняет характер тонкой структуры колебательно-вращательных полос.

Характер колебательно-вращательного спектра у молекул типа симметричного волчка сложнее, чем у линейных молекул и молекул типа сферического волчка, в особенности если направление дипольного момента не совпадает с осью молекулы.

Наиболее сложные колебательно-вращательные спектры имеют молекулы типа асимметричного волчка. Правила отбора в этих молекулах зависят от того, по какой оси направлен дипольный момент перехода.

На характер колебательно-вращательной структуры полос молекул всех типов, положение центров линий, их форму и интенсивность существенное влияние оказывают взаимодействия колебательного и вращательного движений молекул, межмолекулярные взаимодействия в ансамбле молекул, резонансные возмущения уровней, силы Кориолиса. Корректный учет всех этих эффектов представляет собой весьма сложную и трудную задачу (см. гл. 2).

1.2. Общая характеристика спектров поглощения атмосферных газов в оптическом диапазоне

Рассмотрим кратко спектры газов, присутствующих в атмосфере в планетарном масштабе или наиболее часто встречающихся в отходах индустриальной деятельности человека. При

этом в проблеме поглощения лазерного излучения понятие основных поглощающих газов в общем случае теряет смысл, поскольку для различных лазерных источников главную роль в поглощении их излучения могут играть различные газы, в том числе и так называемые малые примеси. Более подробную информацию читатель найдет в монографии [5].

1.2.1. Спектр поглощения водяного пара

Равновесные положения ядер в молекуле воды образуют равнобедренный треугольник, в вершине которого находится атом кислорода. Электронные переходы в молекуле H_2O приходится на область с длинами волн меньше 186 нм.

Моменты инерции молекулы относительно трех главных осей вращения сильно различаются, обуславливая тем самым хаотичность и сложность структуры вращательного и колебательно-вращательного спектров.

Кроме трех основных колебательно-вращательных полос, в колебательно-вращательном спектре H_2O имеется много полос обертонов, составных частот, горячих полос [5, 6].

Колебательно-вращательный спектр водяного пара занимает всю видимую область, близкую и среднюю инфракрасную области примерно до частот 1000 см^{-1} , при этом в видимой области находятся весьма слабые полосы поглощения составных частот, в близкой инфракрасной более сильные полосы обертонов и составных частот. Наиболее интенсивной и широкой полосой поглощения является основная полоса ν_2 , центр которой располагается около длины волны 6,25 мкм. В вертикальном столбе атмосферы при средней влажности эта полоса полностью поглощает излучение Солнца в диапазоне длин волн 5,5... 7,5 мкм. Центр следующей по интенсивности полосы ν_3 располагается около длины волны 2,66 мкм. Полосы ν_1 (центр около 2,74 мкм) и $2\nu_2$ (центр около 3,17 мкм) вместе с полосой ν_3 обуславливают полное поглощение солнечного излучения в вертикальном столбе атмосферы на средних широтах и в спектральном районе 2,6... 3,3 мкм. Другие колебательно-вращательные полосы водяного пара, группируясь, образуют в спектре полосы поглощения с центрами около длин волн 1,87; 1,38; 1,1; 0,94; 0,81 мкм и серию слабых полос в видимой области спектра.

Большие значения дипольных моментов у молекулы H_2O и ее изотопов являются причиной интенсивного вращательного спектра, занимающего весьма широкую спектральную область примерно от длин волн 8 мкм до нескольких сантиметров. Начиная от длин волн выше 20 мкм чисто вращательный спектр поглощения водяного пара обуславливает полное поглощение солнечного излучения вертикальным столбом атмосферы.

С помощью высокочувствительных лазерных спектрометров [1, 7] в последнее время проведены исследования высоких колебательных состояний H_2O в видимой и ближней ИК-области

спектра. В области спектра $\nu > 8000 \text{ см}^{-1}$, где находятся слабые линии поглощения, определяемые переходами с изменением колебательного квантового числа $\Delta V > 3$, зарегистрировано несколько тысяч линий поглощения H_2O и ее изотопов, обнаружено и интерпретировано большое количество неизвестных ранее полос поглощения. В [7] изучены состояния H_2O (111, 012, 210, 121, 031, 130), HDO (310, 121, 012), D_2O (111, 013), определены спектроскопические постоянные и энергии вращательных уровней вплоть до высоких значений квантового числа j . Методом лазерной ОА-спектроскопии, внутривибрационной и фурье-спектроскопии [1, 5, 7, 8, 11] измерено свыше 1000 колебательно-вращательных линий H_2O , принадлежащих 23 различным полосам, в диапазоне $16\,500 \dots 25\,250 \text{ см}^{-1}$, проведена их обработка.

1.2.2. Спектр поглощения углекислого газа

Линейная симметричная молекула CO_2 имеет четыре основные частоты колебания [12]. Вследствие симметрии молекулы при основном колебании ν_1 дипольный момент молекулы не изменяется, поэтому эта частота оптически неактивна и в спектре поглощения не проявляется.

Основная колебательно-вращательная полоса ν_2 с центром около 15 мкм вместе с 14 горячими полосами занимает довольно широкий интервал спектра, примерно $12 \dots 20$ мкм. В центральной части этой полосы (13,5... 16,5 мкм) вертикальный столб атмосферы полностью поглощает солнечное излучение. Вся эта совокупность полос в литературе часто называется полосой 15 мкм, подробные сведения о каждой из них можно найти в [5]. Эта область спектра весьма богата линиями поглощения. Например, Дрейсон [12] при расчетах коэффициентов поглощения в районе полосы 15 мкм учитывал около 2000 линий.

Основная колебательно-вращательная полоса ν_3 обуславливает очень сильное поглощение в атмосфере. Здесь же размещается составная полоса $\nu_1 + \nu_3 - 2\nu_2$ ($02^\circ 0' \dots 10^\circ 1'$). Вместе эти полосы образуют полосу, называемую в литературе полосой поглощения 4,3 мкм. Интенсивность ее настолько велика, что солнечное излучение полностью поглощается в интервале длин волн примерно от 4,2 до 4,4 мкм в вертикальном столбе атмосферы до высоты 20 км.

Кроме рассмотренных полос 15 и 4,3 мкм, углекислый газ имеет совокупности полос, группирующихся в комплексные полосы поглощения с центрами в порядке убывания длин волн, а не в порядке изменения интенсивности: 10,4; 9,4; 5,2; 4,8; 2,7; 2,0; 1,6; 1,4 мкм и ряд более слабых в районе $1,24 \dots 0,78$ мкм. Ширина всех этих полос около 0,1 мкм [5].

С помощью высокочувствительных лазерных спектрометров [7] изучены ферми-резонансные триады CO_2 : $20^\circ 3'$, $12^\circ 3'$, $04^\circ 3'$ и $21^\circ 3'$, $13^\circ 3'$, $05^\circ 3'$, определены соответствующие спектроскопические постоянные.

1.2.3. Спектр поглощения озона

Электронные переходы в молекуле озона создают полосы Хартли и Хюггенса, расположенные в ультрафиолетовой области спектра (длины волн короче 340 нм) и полосы Шаппю в районе 450... 740 нм. Максимальное значение коэффициентов поглощения в полосах Шаппю обуславливает ослабление солнечной радиации на 7 % при атмосферной массе, равной 2.

Все три основные колебательно-вращательные полосы молекулы O_3 активны в поглощении и расположены в инфракрасной области спектра. Полоса ν_1 перекрывается с полосой ν_3 , чем вызывается сильное взаимодействие между соответствующими уровнями энергии. По интенсивности полоса ν_1 значительно слабее полосы ν_3 . Полоса ν_2 перекрывается с центральной частью сильной полосы поглощения CO_2 с центром около 15 мкм.

Обертоны и составные частоты колебаний создают совокупности колебательно-вращательных полос, которые, группируясь, образуют сложные полосы поглощения с центрами около 5,75; 4,75; 3,95; 3,36; 2,7 мкм. Ширина каждой из этих полос равна примерно 0,1 мкм. Наиболее интенсивной из них является полоса 4,75 мкм.

При рассмотрении вопроса о поглощении солнечной радиации атмосферным озоном принимается во внимание только поглощение полосы 9,6 мкм, расположенной в центре длинноволнового окна прозрачности атмосферы 8... 13 мкм. Ее центральная часть шириной около 1 мкм в вертикальном столбе атмосферы поглощает примерно половину солнечного излучения. При количественной оценке поглощения лазерного излучения в атмосфере может оказаться необходимым учет поглощения любой из полос O_3 , так как все полосы поглощения чрезвычайно богаты линиями.

Интенсивный чисто вращательный спектр поглощения O_3 расположен в микроволновой области спектра.

1.2.4. Спектр поглощения кислорода

Кислород присутствует в атмосфере в молекулярном и атомарном состояниях. Атомарный кислород образуется в результате диссоциации молекул O_2 под действием ультрафиолетовой радиации Солнца. Возникающие при этой диссоциации атомы кислорода, в частности, идут на образование молекул озона.

Атомарный кислород в видимой и инфракрасной областях не имеет разрешенных электронных переходов дипольного излучения. Ряд запрещенных переходов дает одиночную линию с длиной волны 5557,1 нм и мультиплет в районе 630... 636,4 нм с довольно малыми интенсивностями.

Молекулярный кислород имеет сильные электронные полосы в ультрафиолетовой области и относительно слабые в красной и ближней инфракрасной областях. Восемь полос в красной области

занимают участок спектра 0,64... 0,76 мкм. В ближней инфракрасной области молекула O_2^{16} имеет две заметные полосы с центрами около длин волн 1,0674 и 1,2683 мкм. Кроме молекулярных электронных полос, кислород имеет в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях полосы диффузного поглощения, обязанные своим происхождением комплексам молекул $[O_2]_2$ [4].

Интенсивность всех полос поглощения O_2 и $[O_2]_2$ в видимой и ближней инфракрасных областях невелика. Тем не менее, если какой-либо из их участков совпадает с линиями лазерного излучения, может потребоваться учет этого поглощения.

1.2.5. Спектр поглощения двуокиси азота

Молекула двуокиси азота NO_2 относится к молекулам типа слегка асимметричного волчка (параметр асимметрии $\kappa=0,9938$). Суммарный спин электронов в этой молекуле отличен от нуля, и в результате спин-вращательного взаимодействия каждый вращательный уровень молекулы расщеплен на два, что существенно усложняет картину спектра.

Расстояние между атомами N и O равно $0,119464 \pm 0,000015$ нм, угол при вершине треугольника ONO составляет $133,888 \pm 0,002^\circ$ [14]. Молекула обладает постоянным дипольным моментом, величина которого, по оценкам различных авторов, находится в пределах 0,3... 0,79 Д, куда входит и его значение $0,316 \pm 0,01$ Д, определенное из эксперимента [5]. В табл. 1.2 приведены расчетные и экспериментальные значения центров основных колебательно-вращательных полос поглощения трех изотопов NO_2 .

В работе [14] даны значения вращательных постоянных и положения центров 22 полос обертонов и составных частот указанных в табл. 1.2 изотопов молекулы NO_2 , расположенных в интервале длин волн 1,6... 6,7 мкм.

Таблица 1.2

Положение (cm^{-1}) центров основных полос поглощения NO_2 [14]

Полоса	$^{14}N^{16}O_2$		$^{15}N^{16}O_2$		$^{14}N^{18}O_2$
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
ν_1	1320, 730	1320	1307, 256	1306	1270, 622
ν_2	749, 652	749, 650	740, 197	740	722, 787
ν_3	1616, 867	1616, 852	1582, 147	1582, 107	1587, 073

Электронный спектр поглощения молекулы NO_2 расположен в ультрафиолетовой, чисто вращательный — в далекой инфракрасной области.

1.2.6. Спектр поглощения закиси азота

Молекула закиси азота N_2O представляет собой линейную асимметричную молекулу, сильные электронные полосы которой расположены в далекой ультрафиолетовой области.

Все три основные частоты колебания: $\nu_1 = 1285,6 \text{ см}^{-1}$ (7,8 мкм); $\nu_2 = 588,8 \text{ см}^{-1}$ (17,0 мкм) — дважды вырожденная и $\nu_3 = 2223,5 \text{ см}^{-1}$ (4,6 мкм) — активны в инфракрасных спектрах поглощения. Кроме основных частот колебаний молекула N_2O имеет большое количество обертонов, составных частот и горячих частот поглощения. Большинство этих полос имеют малую интенсивность, тем не менее, как и в других подобных случаях, их роль в поглощении лазерного излучения каждый раз должна рассматриваться отдельно.

1.2.7. Спектр поглощения сернистого газа

Молекула сернистого газа SO_2 относится к классу асимметричных волчков. Равновесное расстояние между атомами S и O составляет $0,143498 \pm 0,000015 \text{ нм}$, угол при вершине треугольника OSO равен $119,349 \pm 0,024^\circ$. В табл. 1.3 представлены положения

Таблица 1.3

Положение (см^{-1}) центров основных полос поглощения SO_2 [16]

Изотопическая модификация	ν_1	ν_2	ν_3
$^{32}S^{16}O_2$	1156	522	1366
$^{34}S^{16}O_2$	1147	518	1349
$^{32}S^{16}O^{18}O$	1127	513	1346
$^{34}S^{16}O^{18}O$	1120	509	1330
$^{32}S^{18}O_2$	1105	500	1322

центров основных колебательно-вращательных полос различных изотопических модификаций молекулы SO_2 . В колебательно-вращательном спектре SO_2 наблюдаются четыре сравнительно интенсивные полосы поглощения с центрами около 4,0; 7,3; 8,7 и 19,3 мкм, образованные главным образом совокупностью основных полос изотопических модификаций [16].

Моменты инерции молекулы SO_2 J_b и J_c мало отличаются друг от друга, поэтому ее можно рассматривать как симметричный волчок. Молекула имеет постоянный дипольный момент 1,61 Д [16]. Электронный спектр поглощения SO_2 расположен в ультрафиолетовой области, чисто вращательный — в далекой инфракрасной.

1.2.8. Спектр поглощения метана

Равновесная конфигурация молекулы метана CH_4 представляет собой тетраэдр. Молекула относится к типу сферического волчка. Ее электронные спектры находятся в далекой ультрафио-

летовой области (длины волн короче 145 нм). Высокая степень симметрии молекулы обуславливает сильное вырождение колебательной энергии. Из девяти основных частот колебаний одна является дважды вырожденной и две трижды вырожденными. Таким образом, у молекулы оказывается всего четыре основные частоты колебаний, различающиеся по величине. В спектре поглощения метана имеются две очень интенсивные полосы $\nu_3=3020,3 \text{ см}^{-1}$ (3,3 мкм) и $\nu_4=1306,2 \text{ см}^{-1}$ (7,7 мкм) и более слабая полоса ν_2 , появляющаяся в результате резонансного колебательно-вращательного взаимодействия с полосой ν_4 .

В ряде теоретических и экспериментальных работ, выполненных в последние годы, указывается, что в результате колебательно-вращательного взаимодействия в молекуле метана появляется слабый дипольный момент, примерно равный $5,38 \pm 0,10 \cdot 10^{-6}$ Д, обуславливающий соответственно слабый чисто вращательный спектр [13].

1.2.9. Спектр поглощения окиси углерода

Спектр поглощения этой молекулы изучен достаточно подробно. Электронные переходы приходятся на область длин волн короче 1 мкм.

Основная колебательно-вращательная полоса поглощения молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ находится около $2143,2 \text{ см}^{-1}$ (4,67 мкм). Основной обертоном имеет центр около 4260 см^{-1} . Расчетные значения центров полос поглощения следующие (см^{-1}): 4260, 0646 (0—2); 4207, 1664 (1—3); 4154, 4056 (2—4); 4101, 7820 (3—5); 4049, 2958 (4—6); 3996, 9466 (5—7); 6350, 4404 (0—3); 8414, 4708 (0—4).

Чисто вращательный спектр молекулы CO расположен в далекой инфракрасной и микроволновой областях.

1.2.10. Спектр поглощения окиси азота

Молекула NO с длиной связи 0,1151 нм обладает постоянным дипольным моментом 0,16 Д. Полосы поглощения основного колебательного перехода (0—1) и первого обертона (0—2) расположены в районах 5,3 и 2,76 мкм. Интегральные интенсивности этих полос равны в среднем 117 и $2,39 \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$ соответственно. Особенностью этой молекулы является неравенство нулю проекции полного орбитального момента электронов на ось молекулы, и в результате наблюдается мультиплетное расщепление линий. Наибольшей интенсивностью обладает дублет в центре мультиплета, сателлиты слабее по интенсивности на 4—5 порядков.

1.2.11. Индуцированные спектры молекул

Запрещенные правилами отбора для изолированных молекул электродипольные переходы в результате действия внешних возмущений на поглощающую молекулу могут стать разрешенными.

Возникающие при этом спектры поглощения называют индуцированными. Природа этих спектров, образующих широкие полосы поглощения в области частот основных колебаний молекул, объясняется деформацией молекул при столкновениях. При этом симметрия электронной оболочки понижается и возникает индуцированный дипольный момент. В далекой ИК-области при высоких давлениях проявляются трансляционные спектры. Соответствующие им переходы отвечают изменению энергии поступательного движения взаимодействующих молекул. Вторая разновидность переходов, индуцируемых при взаимодействиях молекул, — переходы, приводящие к поглощению на частотах, равных сумме или разности частот переходов в каждой из взаимодействующих молекул. Более детально вопросы формирования индуцированных спектров в N_2 и O_2 рассмотрены в [9] и заключительной главе этой книги.

1.3. Таблицы параметров спектральных линий поглощения атмосферных газов

Параметры спектральных линий поглощения различных соединений служат исходной информацией в задачах астрофизики, химии, спектроскопии, оптики газовых сред. За последнее время особую актуальность приобрели данные о спектральных характеристиках газов в вопросах, связанных с исследованием планетных атмосфер и в первую очередь атмосферы Земли. Количественные данные о параметрах спектральных линий поглощения атмосферных газов (прежде всего о таких, как положение центров линий, значение их интенсивностей и полуширин) обеспечивают информацию о монокроматических коэффициентах поглощения, позволяют решать различные прикладные задачи, связанные с распространением оптического излучения и спектральным анализом газового состава атмосферы. Этим и объясняется огромный интерес исследователей к получению экспериментальных и расчетных массивов данных о параметрах спектральных линий атмосферных и загрязняющих атмосферу газов.

Наибольший прогресс в этом направлении достигнут за последние два десятилетия. Он обусловлен соответствующим развитием теории КВ-спектров молекул, созданием принципиально новых методов и средств спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения и бурно прогрессирующими возможностями электронной вычислительной техники. Современное состояние теории и эксперимента в области спектроскопии КВ-переходов молекул позволяют получать большие массивы данных о параметрах спектральных линий, свободные от искажающего влияния аппаратных функций спектрометров.

Первые обширные таблицы спектральных линий поглощения семи атмосферных газов (водяного пара, углекислого газа, окислов азота и углерода, метана и кислорода) были созданы автор-

ским коллективом [15] в 1973 г. Эти таблицы, получившие название атласа Мак-Клатчи, кратко описаны в монографии [6]. В дальнейшем указанный атлас неоднократно пополнялся и корректировался. В табл. 1.4 в соответствии с [17, 18] приведен перечень атмосферных газов (уже 28) с указанием их изотопического состава и относительного содержания изотопов в атмосфере.

В [17] представлены сведения о параметрах линий поглощения H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O , O_2 , CO и CH_4 колебательно-вращательных и чисто вращательных полос: идентификации, центрах и спектральных диапазонах, числе линий в полосе, их суммарной интенсивности, а также максимальных и минимальных значениях интенсивностей линий.

Для перечисленных в табл. 1.4 изотопических модификаций H_2O в [17] представлены данные о 98 колебательно-вращательных и чисто вращательных полосах поглощения, охватывающих видимую, ИК- и микроволновую области. Общее количество линий поглощения H_2O , параметры которых содержатся в [17], равно 37743. Центры линий H_2O определены на базе эмпирических уровней энергии с точностью $\pm (0,005 \dots 0,05) \text{ см}^{-1}$ для полос основного изотопа. Для линий неосновных изотопов водяного пара точность гораздо ниже. Интенсивности КВ-линий водяного пара находились из эксперимента или же рассчитывались по модели жесткого волчка. В ряде линий учтено влияние нежесткости на интенсивность линии путем введения полуэмпирического множителя (F -фактора). Точность расчета интенсивностей линий фундаментальных полос водяного пара принимается авторами [17] равной 10 %.

Для углекислого газа рассмотрены спектры семи изотопических модификаций молекулы. Уровни энергии рассчитывались по известной полуэмпирической формуле

$$E_{VR} = B_V j(j+1) - D_V j^2(j+1)^2 + \dots \quad (1.7)$$

при этом вращательные и центробежные постоянные B_V , D_V и колебательные термы определены из экспериментальных данных. В результате центры линий CO_2 представлены с точностью $0,01 \text{ см}^{-1}$. Интенсивности линий рассчитаны по модели жесткого волчка. Кориолисово взаимодействие учитывалось введением множителя $F = (1 + \xi_V \cdot m^2)$, где ξ_V — эмпирическая константа; m — множитель, определяемый вращательным квантовым числом нижнего уровня перехода. В случае полос, образованных переходами с разностью квантовых чисел $\Delta l = \pm 2$, учитывалась квадратичная зависимость F -фактора от вращательных квантовых чисел.

Для молекул O_3 , O_2 и CH_4 включены данные о 26, 18 и 12 полосах поглощения; общее количество учтенных линий поглощения: 40206 (O_3), 2073 (O_2) и 5562 (CH_4). По молекуле O_3 , играющей важную роль в фотохимических атмосферных процессах и процессах переноса оптического излучения, табулирование проведено

**Основные атмосферные газы и относительное содержание
изотопов в атмосфере**

Молекула	Номер	Изотоп	Код изотопа	Природное относительное содержание
H ₂ O	(1)	H ₂ ¹⁶ O	161	0,99729
		HDO	162	0,00030
		H ₂ ¹⁸ O	181	0,00204
		H ₂ ¹⁷ O	171	0,00370
CO ₂	(2)	¹⁶ O ¹² C ¹⁶ O	626	0,98414
		¹⁶ O ¹³ C ¹⁶ O	636	0,01105
		¹⁶ O ¹² C ¹⁸ O	628	0,00402
		¹⁶ O ¹² C ¹⁷ O	627	0,000730
		¹⁶ O ¹³ C ¹⁸ O	638	0,0000452
		¹⁶ O ¹³ C ¹⁷ O	637	0,00000820
		¹⁸ O ¹² C ¹⁸ O	828	0,00000412
		O ₃	(3)	¹⁶ O ¹⁶ O ¹⁶ O
¹⁶ O ¹⁶ O ¹⁸ O	668			0,00406
¹⁶ O ¹⁸ O ¹⁶ O	686			0,00203
N ₂ O	(4)	¹⁴ N ¹⁴ N ¹⁶ O	446	0,99022
		¹⁴ N ¹⁵ N ¹⁶ O	456	0,00368
		¹⁵ N ¹⁴ N ¹⁶ O	546	0,00368
		¹⁴ N ¹⁴ N ¹⁸ O	448	0,00202
		¹⁴ N ¹⁴ N ¹⁷ O	447	0,00037
CO	(5)	¹² C ¹⁶ O	26	0,98652
		¹³ C ¹⁶ O	36	0,01107
		¹² C ¹⁸ O	28	0,00202
		¹² C ¹⁷ O	27	0,000369
CH ₄	(6)	¹² CH ₄	211	0,98815
¹³ CH ₄		311	0,01110	
¹² CH ₃ D		212	0,00060	
O ₂	(7)	¹⁶ O ¹⁶ O	66	0,95519
		¹⁶ O ¹⁸ O	68	0,00407
		¹⁶ O ¹⁷ O	67	0,00074
NO	(8)	¹⁴ N ¹⁶ O	46	0,99390
		¹⁵ N ¹⁶ O	56	0,00369
		¹⁴ N ¹⁸ O	48	0,00203
SO ₂	(9)	¹⁶ O ³² S ¹⁶ O ₁₆	626	0,94543
		¹⁶ O ³⁴ S	646	0,04200
NO ₂	(10)	¹⁶ O ¹⁴ N ¹⁶ O	646	0,99150
NH ₃	(11)	¹⁴ N HHH	4111	0,99585
		¹⁵ N HHH	5111	0,00370
HNO ₃	(12)	H ¹⁶ N ¹⁶ O ₃	146	0,98897
OH	(13)	¹⁶ OH	61	0,99744
		¹⁸ OH	81	0,00204
		¹⁶ OD	62	0,00015
HF	(14)	H ¹⁹ F	19	0,99985
HCl	(15)	H ³⁵ Cl	15	0,75519
		H ³⁷ Cl	17	0,24466

Молекула	Номер	Изотоп	Код изотопа	Природное относительное содержание
HBr	(16)	H ⁷⁹ Br	19	0,50532
		H ⁸¹ Br	11	0,49452
HI	(17)	H ¹²⁷ I	17	0,99985
ClO	(18)	³⁵ Cl ¹⁶ O	56	0,75438
		³⁷ Cl ¹⁶ O	76	0,24411
OCS	(19)	¹⁶ O ¹² C ³² S	622	0,93719
		¹⁶ O ¹² C ³⁴ S	624	0,04163
		¹⁶ O ¹³ C ³² S	632	0,01052
		¹⁸ O ¹² C ³² S	822	0,00192
H ₂ CO	(20)	H ₂ ¹² C ¹⁶ O	126	0,98622
		H ₂ ¹³ C ¹⁶ O	136	0,01107
		H ₂ ¹² C ¹⁸ O	128	0,00202
HOCl	(21)	H ¹⁶ O ³⁵ Cl	165	0,75337
		H ¹⁶ O ³⁷ Cl	167	0,24407
N ₂	(22)	¹² N ¹² N	44	0,99261
HCN	(23)	H ¹² C ¹⁴ N	124	0,98509
		H ¹³ C ¹⁴ N	134	0,01106
		H ¹² C ¹⁵ N	125	0,00366
CH ₃ Cl	(24)	¹² CH ₃ ³⁵ Cl	215	0,74658
		¹² CH ₃ ³⁷ Cl	217	0,24187
H ₂ O ₂	(25)	H ₂ ¹⁶ O ¹⁶ O	1661	0,99489
C ₂ H ₂	(26)	¹² C ₂ H ₂	1221	0,97763
C ₂ H ₆	(27)	¹² C ₂ H ₆	1221	0,97704
PH ₃	(28)	³¹ P ¹ H ₃	1111	0,99955

для КВ-переходов до $j=60$. Учтены линии, интенсивность которых превышает значение $3,5 \cdot 10^{-23}$ мол⁻¹·см⁻². Точность определения центров линии: $\pm 0,01$ см⁻¹ (в полосах ν_1 , ν_3 изотопа ¹⁶O₃) и до ± 1 см⁻¹ (в полосе $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$). Для ряда линий горячих полос точность определения центров линий не оценивалась.

Для N₂O в атлас включено пять изотопных модификаций молекулы, а параметры линий определялись по формулам, приведенным ранее для линейных молекул с учетом l -удвоения.

Данные по CO представлены для колебательно-вращательных полос четырех изотопов этой молекулы. Точность определения центров линий в спектре основного изотопа составляет $\pm 0,001$ см⁻¹; для других изотопов $\pm 0,01$ см⁻¹. Интенсивности линий фундаментальной полосы имеют погрешность $\pm 2\%$, для первого обертона $\pm 10\%$, для второго $\pm 4\%$.

Таким образом, общее количество затабулированных в [17] и [18] полос и линий поглощения 28 газов составляет 1500 и $2 \cdot 10^5$ соответственно. Эта гигантская по объему информация позволяет в пределах ее точности решать широкий комплекс задач современной спектроскопии атмосферы.

1.4. Автоматизированная информационная система по параметрам спектральных линий поглощения атмосферных газов

Накопление огромных массивов информации о спектрах молекулярного поглощения и параметрах спектральных линий молекул атмосферных и загрязняющих атмосферу газов выдвинуло проблему систематизации и хранения спектральной информации. Эта проблема решается путем создания автоматизированных информационных систем (банков данных) на базе современных ЭВМ. Рассмотрим пример такой системы, созданной в Институте оптики атмосферы СО АН СССР и предназначенной для решения задач спектроскопии и оптики атмосферы.

1.4.1. Структура системы

Общая схема структуры автоматизированной информационной системы представлена на рис. 1.1. Система предусматривает выполнение следующих процедур при работе в диалоговом режиме:

а) ввод данных в ЭВМ, их структурный и формативный контроль;

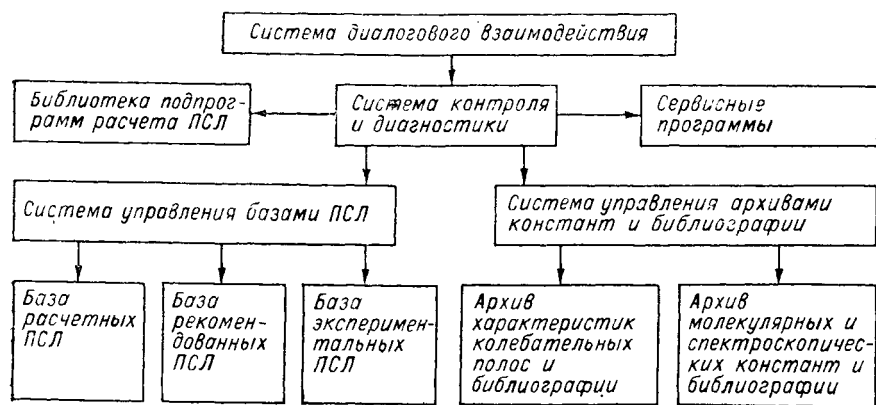


Рис. 1.1. Структурная схема автоматизированной информационной системы АТЛАС.

- б) наполнение и корректировка баз данных;
- в) выборка требуемых фрагментов данных и выдача пользователю в требуемом виде;
- г) библиографический поиск;
- д) расчет параметров спектральных линий (ПСЛ) по алгоритмам, заложенным в системе;
- е) работа с архивами системы.

Функционирование автоматизированной информационной системы АТЛАС в режиме формирования и управления базами ПСЛ включает в себя:

- 1) организацию библиотеки модулей расчета ПСЛ,
- 2) обеспечение работы с базами данных,
- 3) управление вычислительных процессов,
- 4) организацию диалога с пользователем.

Математическое обеспечение системы состоит из ряда блоков, на характеристике которых кратко остановимся.

1.4.2. Библиотека программ расчета ПСЛ

Она представляет собой набор программ расчета ПСЛ для широкого класса молекул (табл. 1.5):

- 1) двухатомные гетероядерные, спин $s=0$ (CO, HCl);
- 2) двухатомные гетероядерные молекулы, спин $s=1/2$ (NO);
- 3) гомо- и гетероядерные, $s=1$ (O₂);
- 4) трехатомные линейные симметрии $C_{\infty V}$, $D_{\infty h}$ (CO₂, H₂O);
- 5) трехатомные асимметричные, $s=0$ (H₂O, O₃, SO₂, H₂S);

Таблица 1.5

Список газов в системе АТЛАС

Молекула	Номер	Изотоп	Код	Молекула	Номер	Изотоп	Код
H ₂ O	(1)	H ¹⁶ O ¹⁶ H	161	O ₂	(7)	¹⁶ O ¹⁶ O	66
		H ¹⁶ O ¹⁶ D	162			¹⁶ O ¹⁷ O	67
		H ¹⁷ O ¹⁶ H	171			¹⁶ O ¹⁸ O	68
		H ¹⁸ O ¹⁶ H	181				
CO ₂	(2)	¹⁶ O ¹² O ¹⁶ O	626	NO	(8)	¹⁴ N ¹⁶ O	46
		¹⁶ O ¹² O ¹⁷ O	627	SO ₂	(9)	³⁴ S ¹⁶ O ₂	646
		¹⁶ O ¹² O ¹⁸ O	628			³² S ¹⁶ O ₂	626
		¹⁶ O ¹³ O ¹⁶ O	636	NO ₂	(10)	¹⁴ N ¹⁶ O ₂	646
		¹⁶ O ¹³ C ¹⁷ O	637	NH ₃	(11)	¹⁴ NH ₃	411
O ₃	(3)	¹⁶ O ¹³ O ¹⁸ O	638			¹⁵ NH ₃	511
		¹⁷ O ¹² O ¹⁸ O	728			¹⁴ ND ₃	422
		¹⁸ O ¹² O ¹⁸ O	828	PH ₃	(12)	³¹ PH ₃	131
		¹⁶ O ¹⁶ O ¹⁶ O	666				
		¹⁶ O ¹⁶ O ¹⁸ O	668	HNO ₃	(13)	H ¹⁴ N ¹⁶ O ₃	146
N ₂ O	(4)	¹⁶ O ¹⁸ O ¹⁶ O	686	OH	(14)	¹⁶ OH	61
		¹⁴ N ¹⁴ N ¹⁶ O	446	HF	(15)	H ¹⁹ F	19
		¹⁴ N ¹⁴ N ¹⁷ O	447	HCl	(16)	H ³⁵ Cl	15
		¹⁴ N ¹⁴ N ¹⁸ O	456	HBr	(17)	H ³⁷ Cl	17
		¹⁴ N ¹⁵ N ¹⁶ O	546			H ⁷⁹ Br	19
CO	(5)	¹⁵ N ¹⁴ N ¹⁶ O	546			H ⁸¹ Br	11
		¹² C ¹⁶ O	26	HI	(18)	H ¹²⁷ I	17
		¹² C ¹⁷ O	27	ClO	(19)	³⁵ Cl ¹⁶ O	56
		¹² C ¹⁸ O	28			³⁷ Cl ¹⁶ O	76
CH ₄	(6)	¹³ C ¹⁶ O	36	C ₂ H ₂	(23)	¹² C ₂ H ₂	212
		¹² CH ₄	211	C ₂ H ₄	(24)	¹² C ₂ H ₄	121
		¹³ CH ₄	311				
OCS	(20)	¹⁶ O ¹² C ³² S	622				
H ₂ CO	(21)	H ₂ ¹² C ¹⁶ O	126				
C ₂ H ₆	(22)	¹² C ₂ H ₆	226				

6) трехатомные асимметричные с полудельным спином (NO_2 , ClO_2);

7) четырехатомные симметричные (PH_3 , NH_3).

Методики расчета ПСЛ основаны на современных методах теории колебательно-вращательных спектров молекул, рассматриваемых ниже в гл. 2.

Подпрограммы расчета ПСЛ имеют блочную структуру (рис. 1.2). Все расчетные модули написаны на языке АЛГОЛ-60, что обеспечивает минимальную зависимость от конкретного типа

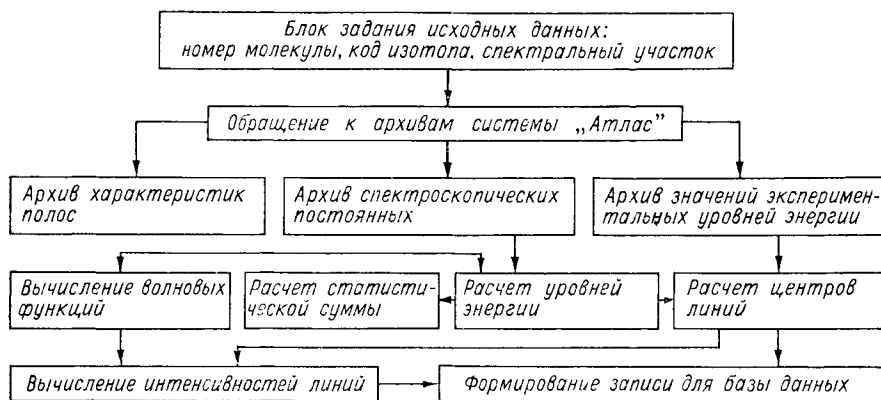


Рис. 1.2. Структурная схема программы расчета параметров спектральных линий.

ЭВМ. В табл. 1.6 приведены основные характеристики расчетных программ для ЭВМ БЭСМ-6. Среднее время расчета параметров одной линии для всех подпрограмм $\sim 0,2$ с. Расчеты сопровождаются выдачей протокола, в котором имеется информация о химической формуле газа, коде изотопа, идентификации полосы, ее интегральной интенсивности, положении центра линии, значении интенсивности и полуширины линии. Полученные в ходе расчета ПСЛ выдаются после проверки в базу расчетных ПСЛ либо на экран дисплея с последующим документированием, либо в программу пользователя. Образец выдачи информации приведен

Таблица 1.6

Основные характеристики расчетных программ системы АТЛАС

ПСЛ для одной полосы	Тип молекулы *					
	1	2	3	4	5	6
Время расчета, с	9,28	9,74	6,58	17,23	45	9,54
Объем программы, к	19	23	16	38	99	22

* Типы молекул соответствуют классификации, рассмотренной в п. 1.4.2.

Образец протокола выдачи информации о ПСЛ

№ п/п	Параметр	Длина	Формат	Единица
1	Центр линии	10	XXXXX.XXXX	см ⁻¹
2	Интенсивность линии	10	X.XXXXE—XXX	см ⁻¹ ·атм ⁻¹
3	Полуширина ли- нии	4	.XXX	см ⁻¹ ·атм ⁻²
4	Энергия нижнего состояния	10	XXXXX.XXXX	см ⁻¹
5	Квантовая иден- тификация	36 символов		
6	Дата ввода	4	XXXX	
7	Код изотопа	3	XXX	
8	Номер газа	2	XX	

в табл. 1.7. При разработке системы АТЛАС выбран следующий критерий формирования базы расчетных ПСЛ: в нее заносятся те значения ПСЛ, которые дают наименьшее расхождение с экспериментальными данными.

1.4.3. База экспериментальных значений ПСЛ

Наполнение базы экспериментальных значений ПСЛ ведется следующим образом. С помощью диалоговой подсистемы ввода экспериментальной информации при анализе литературных источников и результатов собственных измерений в базу данных заносятся ПСЛ в соответствии с табл. 1.8.

Таблица 1.8

Наполнение базы экспериментальных значений ПСЛ

№ п/п	Параметр	Длина	Формат
1	Центр линии	10	XXXXX.XXX
2	Ошибка центра линии	5	.XXXX
3	Интенсивность		X.XXX ± XX
4	Ошибка интенсивности (%)	3	XXX
5	Ширина *	4	.XXXX
6	Ошибка ширины (%)	4	.XXXX
7	Код уширяющего газа	2	XX
8	Температура	5	XXXX.
9	Давление	3	X.X
10	Код размерности интен- сивности	2	XX
11	Информационный ключ	3	XXX
12	Код газа	2	XX
13	Код изотопа	3	XXX
14	Квантовые числа		36 символов

* Количество уширяющих газов может быть равно 4.

Интенсивности линий заносятся в той размерности, в какой они приведены в оригинале с соответствующим кодом распознавания. Информационный ключ является ссылкой на блок, в котором содержится дополнительная информация о методе измерения, типе спектрального прибора и спектральном разрешении эксперимента, а также литературном источнике. Система контроля за правильностью занесенной информации осуществляется проверкой значения параметров на принадлежность доверительному интервалу. В случае выявления ошибки выдается предупредительное сообщение, после чего вносятся исправления и работа продолжается.

1.4.4. База рекомендованных ПСЛ

Она является основным источником данных по ПСЛ для пользователей, решающих прикладные задачи оптики атмосферы. Формат строки в базе рекомендованных значений совпадает с форматом строки в базе экспериментальных значений с той лишь разницей, что в базе рекомендованных значений все ПСЛ приведены к стандартным условиям и размерностям. Необходимость в организации базы рекомендованных значений вызвана следующими причинами: расхождения между результатами расчета и эксперимента и результатами экспериментов различных авторов (в ряде случаев они могут быть $\geq 100\%$), а также расхождением в исходных данных при расчете ПСЛ (например, константах молекулярного гамилтониана). Критерии отбора данных, заносимых в базу рекомендованных значений ПСЛ, обсуждаются, например, в [2].

1.4.5. Система управления базами данных (СУБД)

Любая из описанных выше баз данных представляет собой книгу, состоящую из определенного количества страниц. Первая страница — оглавление. Далее на каждой странице помещаются параметры 113 линий в упакованном формате. Физическими аналогами книги, страницы, строки на ЭВМ являются группа зон, зона, группа слов. Обмен информацией с внешней памятью осуществляется страницами в режиме прямого доступа, что возможно при хранении базы данных на магнитном диске. Тем самым достигается максимальная скорость при работе с внешней памятью.

Описанные базы данных имеют следующие характерные черты. Они имеют довольно простую внутреннюю иерархию элементов, т. е. не требуют привлечения универсальных СУБД. Рассмотренные базы данных рассчитаны на потребителя-физика и в силу этого должны управляться достаточно просто и надежно. Следует отметить, что СУБД имеют ограниченную стыковку с существующими языками, тогда как на язык программирования потребителя информации о ПСЛ наложить ограничения практи-

чески нельзя. Поэтому разработчики [10] пошли по пути создания собственной СУБД, заложив в нее только минимально необходимые функции:

- а) ввод ПСЛ в базу данных;
- б) сортировка линий по частотам;
- в) удаление линий по заданным параметрам;
- г) поиск и вывод линий по заданным параметрам.

Архивы констант и библиографии, в отличие от баз данных, имеют гораздо меньший объем и представляют собой некоторый набор числовых констант (таблиц). Это своего рода справочник, пригодный для непосредственного ввода в ЭВМ и использования в прикладных программах.

1.4.6. Управление вычислительным процессом и организация диалога с пользователем

Диалоговое взаимодействие в системе АТЛАС [3] рассчитано на неподготовленного пользователя, поэтому инициативу введения диалога берет на себя ЭВМ, а пользователей выбирает из предложенной совокупности действий необходимое по принципу «меню», либо вводит конкретную числовую информацию по формату, заданному в вопросе. Диалог позволяет работать в следующих режимах:

поиск, просмотр и выдача пользователю ПСЛ из баз данных, просмотр и выдача спектроскопических констант, выдача библиографической ссылки;

расчет ПСЛ, просмотр результатов расчета на экране, изменение входной информации и повторение расчета, сортировка линий по частоте, слияние результатов расчета с базой ПСЛ. Следует отметить, что изменение исходных данных в этом режиме не влечет изменений в тексте архивного модуля. Оно доступно только администратору системы. Таким образом, содержащиеся в системе константы защищены от несанкционированного доступа;

просмотр спектроскопических констант, содержащихся в архивах; просмотр библиографии.

При работе с системой в диалоговом режиме пользователь может обращаться к сервисным программам за помощью. По желанию пользователю выдается аннотация по всей системе АТЛАС, ее отдельным режимам, номера и формулы молекул газов, включенных в систему.

Разработанная автоматизированная информационная система АТЛАС позволяет проводить оценки поглощения излучения конкретного монохроматического источника, выбор оптимальных длин волн для задач атмосферного газоанализа, расчетов электрооптических постоянных молекул и т. д.

Дальнейшее совершенствование подобных систем возможно по следующим направлениям:

- расширение круга молекул;
- постоянное пополнение архивов системы современными данными, включая их экспертную оценку;

- совершенствование методов и программ расчета ПСЛ;
- адаптация системы к потребностям прикладных задач;
- повышение надежности и быстродействия системы в целом и по отдельным блокам;
- адаптация системы для включения в единый информационный центр коллективного пользования по оптике атмосферы.

ГЛАВА 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА СТРУКТУРЫ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛ

2.1. Колебательно-вращательное уравнение Шредингера и методы его решения

2.1.1. Колебательно-вращательный гамильтониан

Здесь приводится необходимое для дальнейшего рассмотрения разложение полного КВ-гамильтониана по порядкам малости. Пока речь идет только о колебательном и вращательном движении системы ядер в молекуле. Предполагается, что потенциальная функция не зависит от внешних переменных и в общем случае может быть представлена в виде разложения по внутренним координатам. Для ИК-спектров простых молекул при нормальных условиях эти требования выполняются достаточно хорошо. КВ-состояния молекулы определяются из уравнения Шредингера

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

с соответствующим КВ-гамильтонианом. КВ-гамильтониан молекул впервые был получен Вильсоном и Говардом [54]. М. А. Ельяшевич [12], применив иной способ, получил эквивалентный КВ-гамильтониан. Дарлинг и Деннисон [30] записали гамильтониан в несколько отличающейся форме, более удобной для практических расчетов, чем гамильтониан Вильсона—Говарда. Следует отметить, что для нормальных молекул все способы дают в конечном итоге эквивалентные выражения для полного гамильтониана молекулы. Недавно Уотсон [50], используя свойства обратного тензора инерции, привел КВ-гамильтониан Вильсона—Говарда—Дарлинга—Деннисона к наиболее простому виду, который мы в дальнейшем и будем использовать. А именно

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} \mathcal{P}_{\alpha} \mathcal{P}_{\beta} - \frac{1}{2} \sum g_{\alpha} \mathcal{P}_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} p_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} p_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} p_{s\sigma}^2 - \frac{1}{8} \sum_{\alpha\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + U. \quad (2.2)$$

Здесь U — потенциальная функция системы ядер с учетом эффективного поля электронов; \mathcal{P}_{α} — проекция полного углового момента

на ось α фиксированной в молекуле системы координат ($\alpha = x, y, z$); $\mu_{\alpha\beta}$ — компоненты обратного тензора инерции.

Так как невозможно найти в замкнутой форме собственные значения и собственные функции оператора (2.2), то приходится применять приближенные методы. Первым шагом в этом направлении является выделение из H некоторого разумного нулевого приближения оператора возмущения. Ввиду особенностей операторов U и $\mu_{\alpha\beta}$ оператор возмущения оказывается неоднородным и его можно представить в виде разложения по малому параметру Борна—Оппенгеймера $\lambda = (m/M)^{1/4} = (B/\omega)^{1/2}$, где B — средняя вращательная постоянная, ω — средняя основная частота, m — масса электрона, M — средняя масса ядер в молекуле. Разложение оператора H достигается разложением операторов $\mu_{\alpha\beta}$ и U :

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^0 + \sum_i \mu_{\alpha\beta}^i q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \mu_{\alpha\beta}^{ik} q_i q_k + \dots \quad (2.3)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i q_i^2 + \frac{1}{6} \sum_{i,k,l} k_{ikl} q_i q_k q_l. \quad (2.4)$$

С помощью несложных соотношений высшие коэффициенты разложения $\mu_{\alpha\beta}$ могут быть выражены через $\mu_{\alpha\beta}^0$ и $\mu_{\alpha\beta}^i$. Для вычисления этих коэффициентов при проведении численных расчетов особенно полезными оказываются формулы Уотсона [50].

Прямые вычисления потенциальных постоянных опираются на решение электронной задачи в молекулах для различных значений внутренних ядерных координат. Сложность положения заключается в том, что в отличие от $\mu_{\alpha\beta}$ значение первых коэффициентов в общем случае не позволяет построить высшие члены разложения. При решении прямых задач КВ-спектроскопии эти постоянные считаются известными. Вместе с тем определение потенциальных постоянных по КВ-спектрам молекул является одной из важнейших задач.

Как уже отмечалось, разложения (2.3) и (2.4) определяют разложение по порядкам малости оператора (2.1):

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^0 \mathcal{P}_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i (p_i^2 + q_i^2), \quad (2.5)$$

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}^1 \mathcal{P}_{\alpha} \mathcal{P}_{\beta} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^0 p_{\alpha} \mathcal{P}_{\alpha} + U_1, \quad (2.6)$$

$$H_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}^n \mathcal{P}_{\alpha} \mathcal{P}_{\beta} - \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}^{n-1} p_{\alpha} \mathcal{P}_{\beta} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} p_{\alpha} \mu_{\alpha\beta}^{n-2} p_{\beta} - \frac{1}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^{n-2} + U_n. \quad (2.7)$$

Гамильтониан (2.5)—(2.7) для конкретных молекул может быть упрощен с помощью соотношений симметрии между коэффи-

циентами, входящими в него. Однако рассмотренный выше оператор нельзя использовать для линейных молекул (т. е. в случае, когда один из моментов инерции обращается в нуль в положении равновесия). Получение КВ-гамильтониана линейных молекул рассмотрено, например, в [2, 51]. Попытки описать линейные и нелинейные молекулы с единых позиций (см., например, [18]) могут быть особенно полезными при анализе высоковозбужденных КВ-состояний.

В последнее время существенно повысился интерес к исследованию влияния электронно-ядерных (ЭЯ) взаимодействий на структуру спектров молекул. Обычно КВ-задачи решаются в приближении Борна—Оппенгеймера (Б-О) в предположении, что движение ядер происходит в поле с некоторым эффективным потенциалом, который определяется из решения электронной задачи. При этом полная волновая функция системы представляется в виде произведения электронной волновой функции на ядерную. Такое решение задачи, будучи лишь приближением к реальной картине, может не давать точного представления о всех особенностях КВ-спектра конкретных молекул. К настоящему времени известен ряд работ, например, [2, 4, 18, 45, 52], результаты которых выходят за рамки приближения Б-О. Более точные приближения дают заметное улучшение расчетов изотопической зависимости нормальных частот, электронного изотопического сдвига, поправок в дипольный и квадрупольный момент и некоторых других эффектов. Нужно отметить, что в большинстве работ рассмотрены двухатомные молекулы. Интерес представляет также вопрос о поправках к приближению Б-О для многоатомных молекул. Например, как влияют отклонения от него на КВ-гамильтониан; каким образом формируются молекулярные и спектроскопические параметры (эффективные моменты инерции, нормальные частоты, константы ангармоничности и т. д.); может ли вызвать ЭЯ-взаимодействие появление линий, соответствующих запрещенным переходам, и каково его влияние на вероятности разрешенных? Эти и некоторые другие вопросы требуют по крайней мере качественного изучения отклонения от приближения Б-О.

В серии работ, обобщенных в [4, 18], с помощью развитого в Институте оптики атмосферы СО АН СССР метода впервые получен в виде бесконечного ряда эффективный КВ-гамильтониан для невырожденных электронных состояний с учетом ЭЯ-взаимодействия и показано, что его форма слабо изменяется за счет ЭЯ-взаимодействия, а поправки на ЭЯ-взаимодействие не удается выделить из спектроскопических постоянных, найденных из колебательно-вращательных спектров одной молекулы.

2.1.2. Методы решения КВ-уравнения Шредингера

После выделения нулевого приближения и разложения оператора возмущения по порядкам малости можно найти приближенные собственные значения и собственные функции оператора H ,

заданного выражением (2.2). В зависимости от целей для этого можно использовать различные методы. В ранних работах применялась обычная матричная теория возмущений, дающая удовлетворительные результаты для двухатомных молекул типа симметричного волчка. В случае молекул типа асимметричного волчка вычислить матричные элементы оператора возмущения удается только численно. Положение осложняется также тем, что в знаменателях выражений для матричных элементов присутствуют разности вращательных энергий. Суммирование в формулах матричной теории возмущений идет по большому (непрерывно возрастающему) числу индексов. Это обстоятельство определяет вычислительные трудности, которые возникают при обработке современного эксперимента из-за необходимости учета высоких порядков теории возмущений. Кроме вычислительных трудностей, связанных с решением прямой задачи, матричная теория возмущений имеет еще тот принципиальный недостаток, что она мало пригодна для решения обратной спектроскопической задачи [18]. В связи с вышесказанным для решения КВ-уравнения Шредингера применяется следующий прием.

Оператор H подвергается предварительному преобразованию, заключающемуся в приведении H к виду \tilde{H} , диагональному в базисе колебательных волновых функций. Для фиксированного колебательного состояния оператор \tilde{H} является чисто вращательным оператором. Эта процедура позволяет искусственно разделить колебательную и вращательную задачи, которые могут быть решены независимо. Для выполнения описанного приема применяются различные операторные методы и разновидности матричной теории возмущений (сформулированные в общем случае в терминах операторов проектирования). Схема классификации множества общих методов стационарной теории возмущений предложена в [18]; там же детально обсуждаются особенности каждого из общих методов, включенных в схему [18, 38, 42, 43] и взаимосвязь между ними.

2.1.3. Метод контактных преобразований

Один из наиболее эффективных и наиболее широко используемых методов возмущений в спектроскопии молекул — это метод контактных преобразований (КП). Его основная идея состоит в том, чтобы, совершая над гамилтонианом унитарное преобразование и пользуясь разложением Хаусдорфа

$$\begin{aligned} \tilde{H} + T^+HT &= e^{iS}He^{-iS} = H + [iS, H] + \dots \\ &+ \frac{1}{n!} \underbrace{[iS, \dots [iS, H] \dots]}_n + \dots, \end{aligned} \quad (2.8)$$

диагонализировать \tilde{H} и по каким-то известным функциям привести его к более удобному виду. При практических вычислениях удобно явным образом выделить малый параметр λ [18]:

$$H = H_0 + \lambda V \equiv H_0 + \lambda V_1 + \lambda^2 V_2 + \dots + \lambda^n V_n. \quad (2.9)$$

Контактные преобразования организуют как последовательность все более малых преобразований $e^{i\lambda S_1}$, $e^{i\lambda^2 S_2}$, ..., $e^{i\lambda^n S_n}$. При этом преобразованный гамильтониан также может быть разложен по степеням малого параметра λ :

$$\tilde{H} = \dots e^{i\lambda^2 S_2} e^{i\lambda S_1} (H_0 + \lambda V_1 + \lambda^2 V_2 + \dots) e^{-i\lambda S_1} e^{-i\lambda^2 S_2} \dots \quad (2.10)$$

Рассмотрим схему КП, следуя [18]. Первое преобразование $\exp(i\lambda S_1)$ используется для упрощения гамильтониана в первом порядке, т. е. генератор первого преобразования $S_1 = \lambda S_1$ находится из уравнения

$$\tilde{H}_1 = V_1 + [iS_1, H_0], \quad (2.11)$$

где на вид преобразованной поправки первого приближения \tilde{H}_1 наложено некоторое упрощающее условие. Пусть, например, оператор V_1 состоит из слагаемых двух типов

$$V_1 = V_1^{(0)} + V_1^{(1)}, \quad (2.12)$$

где $V_1^{(0)}$ включает «удобные» слагаемые, не приводящие к существенному усложнению процедуры нахождения собственных значений гамильтониана (например, диагональные в базисе невозмущенных функций), а $V_1^{(1)}$ — «неудобные» слагаемые, которые желательно устранить, например недиагональные, перекрестные члены, смешивающие волновые функции, зависящие от переменных различных типов и т. д. Естественно потребовать, чтобы преобразованный гамильтониан в первом порядке содержал только удобные слагаемые, т. е. $\tilde{H}_1 = V_1^{(0)}$. Тогда уравнение (2.11) для определения S_1 принимает вид

$$[iS_1, H_0] = -V_1^{(1)}. \quad (2.13)$$

Находя S_1 из уравнения (2.13) (если его решение существует), вычисляем вклады первого преобразования во второе. После этого преобразование S_2 совершенно аналогично используется для упрощения поправки второго порядка в (2.10), преобразование S_3 — для упрощения поправки третьего приближения и т. д.

Если КП используются для диагонализации или блочной диагонализации гамильтониана, схему вычислений можно организовать экономнее, используя обобщение теоремы Вигнера, известной в обычной теории возмущений: для нахождения \tilde{H} с точностью до λ^{2n+1} фактически достаточно знать только генераторы преобразований $\lambda^1 S_1, \dots, \lambda^n S_n$.

Поскольку контактные преобразования унитарны, после серии всех этих упрощенных преобразованный гамильтониан \tilde{H} сохраняет те же собственные значения, что и исходный гамильтониан (если учесть все члены в разложении (2.10)); практически при образовании разложения собственные значения сохраняются с точностью

до некоторого заданного приближения). Это дает возможность рассматривать более простой оператор \tilde{H} как эффективный гамильтониан рассматриваемой квантомеханической системы.

В молекулярной спектроскопии метод КП использовался для приближенного отделения электронных переменных из полного оператора энергии молекулы [2, 25]. В результате для синглетных электронных состояний получается эффективный гамильтониан движения ядер в данном электронном состоянии, описывающий спектры молекулы в микроволновом, инфракрасном и оптическом диапазонах.

Этот оператор обычно называют КВ-гамильтонианом молекулы H^{VR} потому, что в молекуле существуют два физически разных типа ядерных движений и соответственно в гамильтониане H^{VR} присутствуют «колебательные» (q_i, p_j) и вращательные (J_x, J_y, J_z) операторы, имеющие разные математические свойства. Большинство работ по методу КП связано с проблемой упрощения задачи на собственные значения для гамильтониана H^{VR} . При этом преобразование (2.10) выбирают обычно таким образом, чтобы сделать процесс нахождения КВ-энергии молекулы E_{VR} двухступенчатым, последовательно концентрируя внимание вначале на «колебательной», а затем на «вращательной» задаче.

Если молекула не имеет вырожденных колебаний, преобразование можно выбрать таким образом, что все колебательные операторы в \tilde{H} образуют диагональные в базисе нулевого приближения комбинации, которые коммутируют между собой и не влияют на дальнейшее решение. Процесс нахождения E_{VR} состоит из двух этапов: первый — соответствует преобразованию H^{VR} к эффективному вращательному гамильтониану $H^R(v)$, записанному в каждом невырожденном колебательном состоянии, а второй — соответствует диагонализации чисто вращательного гамильтониана H^R .

Для вырожденных колебательных состояний или при наличии КВ-резонансов эффективный гамильтониан уже не сводится к чисто вращательному, хотя зависимость его от колебательных переменных существенно упрощается: отличны от нуля только матричные элементы \tilde{H} между компонентами вырожденных или резонирующих колебательных состояний.

Изложение этапов развития теории метода КП и результатов полученных с его помощью можно найти в одной из последних монографий на эту тему [18]. В область применения КП входят многие проблемы физики молекул: отделение электронных переменных в операторе энергии молекул; теория интенсивностей КВ-спектров и спектров комбинационного рассеяния, теория молекул с заторможенными движениями, отделение малых колебаний из гамильтониана нежестких молекул, теория эффекта Штарка и т. д.

Основные проблемы в методе КП: каковы допустимые требования на преобразованный гамильтониан \tilde{H} , т. е. до какого вида

можно упростить гамильтониан малыми преобразованиями (2.10) когда уравнения типа (2.13) имеют решения и как эти решения найти в конкретной физической задаче?

Для упрощения \hat{H} в (2.10) во многих случаях используются специфические приемы применительно к особенностям конкретных задач. Как правило, слагаемые V_n в возмущении (2.9) являются полиномами по операторам динамических переменных — координат, импульсов, моментов импульсов. В большинстве случаев генераторы КП выбираются также в виде некоторых полиномов с неизвестными коэффициентами, которые затем подбираются таким образом [1], чтобы выполнялись коммутационные соотношения типа (2.13). Однако такая процедура не всегда позволяет получить решение уравнения (2.13), даже если оно существует. Случаи, когда уравнение (2.13) имеет неполиномиальное решение S при полиномиальной правой части, рассмотрены в [18]. В [18] контактные преобразования молекулярного гамильтониана сформулированы в терминах супероператоров. В рамках этой формулировки для широкого круга задач можно в общем виде ответить на отмеченные выше вопросы.

2.1.4. Супероператорная формулировка метода КП

Для выполнения экспоненциальных преобразований гамильтониана операторы H, H_0, V, T, S, \dots удобно рассматривать, следуя [48], как элементы линейного пространства операторов L . Это позволяет считать некоторые действия, производимые над операторами как линейные и нелинейные преобразования в пространстве L . Такие преобразования называют супероператорами, т. е. операторами, действующими на операторы.

Техника супероператоров по существу формализует понятие «удобных слагаемых» в (2.12) и «упрощения» в разложении (2.10) для гамильтониана \hat{H} , позволяя совершенно единообразно рассматривать различные задачи молекулярной спектроскопии. Оказывается возможным заранее до проведения конкретных выкладок определить, какие переменные можно отделить методом КП и какие нельзя, какова будет форма эффективного гамильтониана, когда преобразование можно выполнить в замкнутом виде; какова степень неоднозначности в эффективном гамильтониане и т. д. Супероператорная формулировка допускает естественное обобщение на задачи с уравнением Шредингера, зависящим от времени.

В соответствии с [18, 48] рассмотрим основные используемые в теории супероператоры:

(i) — супероператор $\mathcal{D}_{H_0}(\dots)$ коммутирования с H_0 определяется как преобразование, переводящее любой оператор X , рассматриваемый как элемент пространства операторов L , в оператор $[H_0, X]$:

$$\mathcal{D}_{H_0}(X) = [H_0, X]; \quad (2.14)$$

(ii) — супероператор $\langle \dots \rangle_{H_0}$ выделения блочно-диагональной

части определяется как преобразование, оставляющее в операторе $X \in L$ только его блочно-диагональную часть $X^{(0)}$.

$$\langle X \rangle_{H_0} = X^{(0)} \text{ для любого } X \in L; \quad (2.15)$$

(iii) — супероператор $\frac{1}{\mathcal{D}_{H_0}}(\dots)$ специального обращения коммутирования. Для супероператора $\mathcal{D}(\dots)$ можно ввести обратный $\mathcal{D}^{-1}(\dots)$ так, что $\mathcal{D}^{-1}(\mathcal{D}(\dots)) = 1$. Поскольку операция $\mathcal{D}(\dots)$ является особенной (т. е. переводит все операторы, коммутирующие с H_0 в нуль), то $\mathcal{D}^{-1}(\dots)$ определен не на всем пространстве L . Он не определен на блочно-диагональных операторах $X^{(0)} = \langle X \rangle_{H_0}$.

Супероператор $\frac{1}{\mathcal{D}}(\dots)$ представляет собой «расширение» преобразования $\mathcal{D}^{-1}(\dots)$ на все пространство L . Он переводит все блочно-диагональные операторы $X^{(0)} = \langle X \rangle_{H_0}$ в нуль, а на блочно-недиагональные операторы $X^{(1)} = X - \langle X \rangle$ действует как \mathcal{D}^{-1} :

$$\frac{1}{\mathcal{D}}(X) = \mathcal{D}_{H_0}^{-1}(X - \langle X \rangle_{H_0}) \text{ для любого } X \in L. \quad (2.16)$$

Супероператоры (2.14)—(2.16) определены по отношению к H_0 . Их можно определить и по отношению к другим эрмитовым операторам. Детальное исследование свойств супероператоров (2.14)—(2.16) проведено в приложениях [18].

Для оператора H_0 , имеющего невырожденный спектр, уравнения метода КП имеют вид:

$$i\mathcal{D}_{H_0}(S_n) = H_n^{n-1} - H_n^n, \quad (2.17)$$

$$\langle H_n^n \rangle_{H_0} = H_n^n. \quad (2.18)$$

Полагая $\langle S_n \rangle = 0$, получаем формальное решение задачи:

$$iS_n = \frac{1}{\mathcal{D}_{H_0}}(H_n^{(n-1)}), \quad (2.19)$$

$$H_n^n = \langle H_n^{(n-1)} \rangle. \quad (2.20)$$

Уравнения (2.17)—(2.18) и их решения (2.19), (2.20) верны и для оператора H_0 с вырожденным спектром, но в этом случае они не означают полной диагональности \tilde{H} . Соотношения ((2.19), (2.20) не являются окончательными решениями задачи, поскольку предстоит еще определить результат действия супероператоров на $H_n^{(n-1)}$. Однако их анализ позволяет выяснить некоторые неисследованные ранее в теории КВ-взаимодействий свойства контактных преобразований.

Для нахождения S_n и \tilde{H} как функций динамических переменных рассматриваются два возможных способа [18]:

- 1) выбор естественного представления в L ,
- 2) интегральные преобразования функций от \mathcal{D}_{H_1} .

В первом случае особенно удобным представляется собственный базис для коммутирующих супероператоров $\frac{1}{\mathcal{D}_{H_1}}$ и $\langle \dots \rangle_{H_1}$,

удовлетворяющий некоторым физическим условиям. В этом случае операторные соотношения (2.19), (2.20) преобразуются в рекуррентные соотношения для разложения S_n и $H_n^{(k)}$ по выбранному базису, что довольно просто полностью снимает трудность нахождения S_n , характерную для обычного метода КП.

Сказанное выше справедливо и при вырожденном нулевом приближении. В этом случае преобразованный гамильтониан \tilde{H} является блочно-диагональным. Для того чтобы его сделать строго диагональным, следует совершить немалое преобразование

$$H = e^{i\mathcal{D}_G} \tilde{H}. \quad (2.21)$$

В случае конечномерного вырождения экспоненту $\exp(i\mathcal{D}_G)$ удастся точно свести к степенной функции от \mathcal{D}_G и диагонализацию (2.21) можно провести в замкнутой форме, не апеллируя к разложению Хаусдорфа.

Для решения задач о разделении молекулярных переменных и задач с квазивырожденным нулевым приближением удобно обобщить КП, следуя [18], расширив понятие «эффективного подпространства», введя некоторый эрмитовый оператор A , являющийся интегралом движения нулевого приближения $[A, H_0] = 0$, но не расщепляющий вырожденных уровней H_0

$$A = \sum_m \alpha_m p_m. \quad (2.22)$$

Его собственные значения могут быть достаточно произвольными. Обобщенный метод контактных преобразований реализуется в рамках описанной выше формальной структуры. Отличие заключается в том, что супероператоры $\langle \dots \rangle$, $\frac{1}{\mathcal{D}}(\dots)$ заменяются на обобщенные супероператоры, определенные следующими правилами действия на оператор X :

$$\langle X \rangle' \equiv \langle X \rangle_A = \lim_{\beta \rightarrow +0} \beta \int_0^{\infty} \exp(-\beta t) \exp(-iAt) X \exp(iAt) dt, \quad (2.23)$$

$$\frac{1}{\mathcal{D}'}(X) \equiv \frac{1}{\mathcal{D}_{H_0}}(X - \langle X \rangle_A) = i \lim_{\beta \rightarrow +0} \int_0^{\infty} \exp(-\beta t) \times \\ \times \exp(-iH_0 t)(X - \langle X \rangle_A) \exp(iH_0 t) dt. \quad (2.24)$$

Супероператоры Примаса получаются из (2.23) в частном случае $A = H_0$.

Детальное изложение метода обобщенных контактных преобразований в рамках данной книги невозможно; все интересующие читателя сведения можно найти в монографии [18], где показано, что из обобщенного метода контактных преобразований как частные случаи могут быть получены различные формулировки вырожденной и квазивырожденной теории возмущений.

2.2. Количественные методы и результаты расчета структуры КВ-спектров молекул с учетом внутримолекулярных взаимодействий

Вычисление КВ-энергии молекул сводится к вычислению колебательной энергии и нахождению собственных значений эффективного вращательного гамильтониана. Процедуру вычисления КВ-энергии удобно выполнить с учетом особенностей конкретных типов молекул, так как в ряде случаев удается получить результаты в аналитической форме.

2.2.1. Двухатомные молекулы

Формула для преобразованного гамильтониана имеет вид [1]:

$$\tilde{H} = \sum_{mj} X_{mj} (p^2 + q^2)^m \mathcal{P}^{2j}. \quad (2.25)$$

Она является операторным аналогом формулы Данхэма для КВ-энергии

$$E = \sum_{mj} Y_{mj} \left(V. + \frac{1}{2} \right)^m J^j (J + 1)^j, \quad Y_{mj} = 2^m X_{mj}, \quad (2.26)$$

$$Y_{mj} = \sum_N Y_{mj}^{(N)} = Y_{mj}^{(l)} + Y_{mj}^{(l+4)} + Y_{mj}^{(l+8)} + \dots \quad (2.27)$$

Здесь $m, j = 0, 1, 2, 3, \dots, N_{\min} = l = 2(m + j) - 2$.

Формулы для первых пятнадцати коэффициентов Y_{mj} впервые получены Данхэмом [32], а в последующие годы в связи с непрерывно растущей точностью эксперимента различными авторами получены формулы для других постоянных Y_{mj} . Обработка современного эксперимента требует вычисления КВ-энергии молекул в высоких порядках теории возмущений. Предложенный в [5] метод позволяет использовать для вывода формул ЭВМ. Выражение для Y_{mj} в N -м порядке теории возмущений представляется в виде

$$Y_{mj}^{(N)} = \omega \beta^{2j+N} \sum_{\mathbf{r}} \tilde{\kappa}_{mj}^{(N)}(\mathbf{r}) \{ a_1^{r_1} a_2^{r_2} \dots a_n^{r_n} \}, \quad (2.28)$$

β и a_i — молекулярные параметры; $\tilde{\kappa}$ — численные весовые множители (функция $\tilde{\kappa}$ называется функцией приведенной энергии). Суммирование проводится по показателям степеней $\mathbf{r} = \{r_1, r_2, \dots, r_n\}$, допустимым в данном порядке N . Результаты в виде формул для

$Y_{mj}^{(N)}$ вплоть до $N=10$ приведены в [5]. Они являются наиболее полными и точными в настоящее время и включают в себя как частные случаи литературные данные.

2.2.2. Линейные молекулы

Общие формулы для частот вращательных линий полос:

$$\left. \begin{array}{l} 1. V_t = V_{t'} = \dots = 0 \\ 2. V_t = 1; l_t = \pm 1 \\ 3. V_t = 2; l_t = 0 \pm 2 \\ 4. V_t = 3; l_t = \pm 1, \pm 3 \\ 5. V_t = V_{t'} = 1 \left\{ \begin{array}{l} l_t = l_{t'} = \pm 1 \\ l_t = l_{t'} = \pm 1 \end{array} \right. \end{array} \right\} V_{t'}, V_{n'} - \text{произвольные}$$

приведены в монографии [46].

Ввиду громоздкости таблиц мы не воспроизводим их здесь полностью. Укажем лишь некоторые результаты. Для колебательных состояний, где возбуждены только невырожденные колебания,

$$E_{VR} = E_V + B_V J(J+1) + D_V J^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.30)$$

Здесь E_V — энергия ангармонических колебаний; B_V , D_V — вращательная и центробежные постоянные. Если возбуждено одно дважды вырожденное колебание, то под влиянием сил Кориолиса уровни $l = \pm 1$ расщепляются и

$$E_{VR}^{\pm} = E_V + B_V J(J+1) + D_V J^2(J+1)^2 + 2q_t^{eff} J(J+1) + \dots, \quad (2.31)$$

где q_t^{eff} — постоянная l -удвоения.

Для наиболее высоких колебательных состояний картина расщепления значительно искажается сильным вращательным резонансом l -типа. Необходимые для анализа вращательных уровней формулы можно найти в таблице LX монографии [23]. Практическое использование формул, подобных (2.30) и (2.31), затрудняется громоздкостью выражений, связывающих вращательные центробежные постоянные и константы удвоения с молекулярными параметрами. Шэден и Цигла [28] предложили использовать для вывода этих выражений ЭВМ и реализовали предложение для анализа спектра молекулы CO_2 в 4-м порядке теории возмущений.

В спектрах линейных молекул существенную роль играют колебательные случайные резонансы типа Ферми. Описанный выше обобщенный метод КП позволяет эффективно исследовать случайные резонансы в операторной форме [18].

2.2.3. Молекулы типа симметричного волчка

В последние годы в связи с проблемой контроля загрязнения атмосферы молекулы типа симметричного волчка заинтересовали специалистов по атмосферной оптике. Заметим, что основное вни-

мание в литературе по колебательно-вращательной спектроскопии уделяется молекулам симметрии C_{3v} , D_3 , D_{3h} и D_{3d} и значительно меньше — C_{4v} и D_{2d} .

Наиболее полно общие формулы для КВ-энергии молекул перечисленных выше типов представлены в монографии [23] (см. также ссылки в ней). Авторы [23] вычислили КВ-энергию для следующих колебательных состояний молекул симметрии C_{3v} , D_3 , D_{3h} , D_{3d} :

$$\left. \begin{array}{l} 1. V_t = V_{t'} = \dots = 0 \\ 2. V_t = 1; l_t = \pm 1 \\ 3. V_t = 2; l_t = 0 \\ 4. V_t = 2; l_t = \pm 2 \\ 5. V_t = 3; l_t = \pm 1 \\ 6. V_t = 3; l_t = \pm 3 \\ 7. V_t = V_{t'} = 1; l_t = -l_{t'} = \pm 1 \\ 8. V_t = V_{t'} = 1; l_t = l_{t'} = \pm 1 \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} V_{t''} = \dots = 0 \\ \\ \\ \\ \\ \\ V_{t''} = 0 \end{array} \right\} V_n, V'_n - \text{произвольные.}$$

Согласно выводам Нильсена, вклады в энергию, определяемые различными членами гамильтониана, существенно зависят от значения вращательных квантовых чисел J и K . Различают три случая:

$$\begin{array}{ll} \text{A) } J \approx K \approx 1, \\ \text{B) } J \approx K \approx 30, \\ \text{C) } J \approx 30, K \approx 1. \end{array} \quad (2.32)$$

Для всех вариантов формулы для КВ-энергии различны. Например, в случае (1А)

$$E_{VR} = E_V + \sigma_x J(J+1) + (\sigma_z - \sigma_x) K^2 - D'_I J^2 (J+1)^2 - D''_I K J(J+1) \cdot K^2 - D''_I K \cdot K^4. \quad (2.33)$$

Как показано еще в первых работах, для молекул рассматриваемого типа расщепляются вращательные уровни $|K|=3q$, для молекул симметрии C_{3v} , D_3 , D_{3h} , D_{3d} $|K|=2q$, для молекул симметрии C_{4v} , D_{2d} (K -удвоение). Оказывается, что в случае (1С) этот эффект нужно учитывать уже в рассматриваемых порядках ($N=4$).

Если возбуждены вырожденные колебания, картины расщепления и сдвигов существенно усложняются. Соответствующие формулы могут быть найдены в монографии [23]. Для случаев (3С)—(8С) замкнутые выражения для энергии не получены, так как в этих вариантах приходится решать секулярные уравнения выше второго порядка.

Как уже говорилось выше, обычный метод КП неприменим в общем случае для вычисления вращательной энергии аксиально

симметричных молекул. Метод обобщенных КП позволяет обойти эту трудность. Например, для молекул, относящихся к тетрагональным группам симметрии, имеем для приведенного к представлению сдвига уровней гамильтониана

$$\tilde{H} = H_0 + U + W' + W'',$$

$$W'' = -\frac{\tau^2}{8(B_z - B_x)} \left\{ (\mathcal{P}_1^2 - \mathcal{P}_z)^{[4]} \frac{\delta_+}{2 - \mathcal{P}_z} + (\mathcal{P}_1^2 - \mathcal{P}_z)^{[4]} \frac{\delta_-}{2 + \mathcal{P}_z} \right\}. \quad (2.34)$$

2.2.4. Молекулы типа сферического волчка

КВ-взаимодействие чрезвычайно сложным образом воздействует на КВ-уровни энергии таких молекул. Обычный путь нахождения КВ-состояний состоит из следующих этапов:

1. Частичная диагонализация КВ-оператора энергии по колебательным квантовым числам (преобразованный оператор может быть не диагональным по квантовым числам, нумерующим вырожденные состояния).

2. Симметризация базисных колебательно-вращательных волновых функций.

3. Диагонализация оператора H , позволяющая найти тонкую структуру группы линий с квантовым числом J . Последний этап может выполняться численно, но в ряде случаев применима теория возмущений.

Приведем в качестве иллюстрации приближенные формулы для колебательно-вращательной энергии для состояний, где могут быть возбуждены только невырожденные колебания [22]

$$E^{(0)}(R, p) = \alpha^0 + \beta^0 R(R+1) + \gamma^0 R^2(R+1)^2 + \pi^0 R^3(R+1)^3 + \\ + [(2R-3)(2R-2) \dots (2R+5)]^{1/2} [\varepsilon_0 + \rho^0 R(R+1)(-1)^R \times \\ \times F_{A, pp}^{(4RR)} + [(2R-5)(2R-4) \dots (2R+7)]^{1/2} \varepsilon_0^0 (-1)^R F_{A, pp}^{(6RR)}]. \quad (2.35)$$

В этой формуле введены эффективные постоянные α^0 , β^0 , γ^0 , которые приближенно можно отождествить с колебательной энергией, вращательной и центробежными постоянными, например, $\alpha_V \approx E_V$ — колебательная энергия, $\beta/hc \approx B_V$ — эффективная вращательная энергия, $\gamma/hc \approx D_V$ — постоянная центробежного искажения, $F_{A, pp}^{(4RR)}$ и $F_{A, pp}^{(6RR)}$ — коэффициенты Клебша—Гордана, примененные к кубической симметрии. Символом p обозначена совокупность квантовых индексов, нумерующих типы симметрии и компоненты тонкой структуры уровней с данным J : $R = \mathcal{P} - p$.

Формулы (даже приближенные) для КВ-энергии в колебательных состояниях, где возбуждены вырожденные (особенно трижды вырожденные) колебания, чрезвычайно громоздки. Их можно найти в работах [23, 47] и цитированных в них.

Представители этого типа молекул — молекулы H_2O и O_3 играют чрезвычайно важную роль во взаимодействии ИК-излучения с атмосферой. Достаточно подчеркнуть, что линии поглощения H_2O влияют на ослабление излучения практически в любом участке ИК-диапазона. В связи с этим анализу спектров таких молекул уделяется очень большое внимание. Появление в последние десятилетия спектральных приборов, обеспечивающих высокое и сверхвысокое разрешение, привело к получению намного более точных экспериментальных данных по центрам линий, для описания которых требуется учесть в КВ-гамильтониане члены 12-го порядка по λ (шестое приближение теории возмущений).

Поскольку точное решение КВ-уравнения Шредингера для многоатомной молекулы получить не удастся, то приходится применять приближенные методы, рассмотренные в п. 2.1. Их применение дает возможность анализировать отдельные частотные диапазоны в КВ-спектре молекул при помощи «эффективных» операторов. Характерной особенностью такого оператора является то, что множество его собственных значений совпадает с каким-либо подмножеством собственных значений КВ-гамильтониана, а процедура решения уравнения Шредингера с эффективным оператором проще, чем с исходным КВ-гамильтонианом.

Эффективные операторы, как правило, записываются в виде вращательных операторов (для нерезонирующих колебательных состояний)

$$H^V = \sum_i A_i^V f_i(J_\alpha) \quad (2.36)$$

или операторных вращательных матриц (для резонирующих колебательных состояний)

$$H = \sum_{\tilde{V}V} |V\rangle \langle \tilde{V} | H^{V\tilde{V}}, \quad (2.37)$$

где

$$H^{V\tilde{V}} = \sum_i A_i^{V\tilde{V}} \varphi_i^{V\tilde{V}}(J_\alpha). \quad (2.38)$$

Зная набор эффективных операторов для различных колебательных состояний, можно описать весь энергетический спектр исходного колебательно-вращательного гамильтониана. Входящие в (2.36)—(2.38) величины $A_i^{V\tilde{V}}$ — так называемые спектроскопические постоянные (при $V = \tilde{V}$ — вращательные и центробежные, при $V \neq \tilde{V}$ — резонансные постоянные) эффективного оператора, например

$$H^V = E^V + \frac{1}{2} \sum_\alpha B_{\alpha\alpha}^V J_\alpha^2 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^V J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta + \dots \quad (2.39)$$

Параметры E^V , $B_{\alpha\alpha}^V$, $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^V$ зависят от колебательных квантовых чисел и могут быть представлены в виде разложений по степеням квантовых чисел V [44].

Следует заметить, что процесс построения эффективного оператора с помощью любой из модификаций операторной теории возмущений процедура чрезвычайно трудоемкая. Вместе с тем при решении подавляющего большинства задач, связанных с анализом спектров, интерес представляет лишь зависимость наблюдаемых величин от вращательных квантовых чисел. При этом описание современных спектров высокого и сверхвысокого разрешения требует учета в выражениях типа (2.36)—(2.38) зачастую очень высоких степеней вращательных операторов, что соответствует необходимости учета высоких порядков (вплоть до десятого и выше) теории возмущений. С другой стороны, чисто качественные методы построения эффективных операторов чреваты серьезными ошибками как при интерпретации спектров, так и при численном определении спектроскопических постоянных. Поэтому особый интерес с точки зрения обоснования корректности задач интерпретации спектров и определения спектроскопических параметров на основе экспериментальных данных представляет использование таких подходов, которые, не привлекая громоздких вычислений методов операторной теории возмущений, вместе с тем позволяли бы получать заведомо правильную зависимость наблюдаемых величин от вращательных квантовых чисел с любой необходимой степенью точности.

Такой подход, использующий свойства симметрии молекул (метод неприводимых тензорных операторов [33]) в течение многих лет успешно используется для анализа спектров молекул тетраэдрической и октаэдрической симметрии. Наличие у этих молекул дважды и трижды вырожденных колебаний существенно усложняет расчеты, выполняемые в рамках обычной теории возмущений. В то же время формализм неприводимых тензорных систем позволяет сводить задачу вычисления рядов теории возмущений к вычислению стандартных сумм произведений коэффициентов Клебша—Гордана. Следует заметить, что формализм неприводимых тензорных систем особенно эффективен, когда функции и операторы преобразуются по многомерным представлениям группы симметрии молекулы. С этой точки зрения несомненный интерес представляет использование формализма неприводимых тензорных операторов для анализа спектров молекул и более низкой симметрии, чем T_d (в частности C_{nv} , D_{nv} , D_{nd} и других, в которых имеются многомерные колебания), в особенности при наличии случайных резонансов. Принципиальная возможность подобного подхода достаточно понятна и обсуждалась, например, в работе [36]. Однако необходимость корректного количественного описания спектров высокого и сверхвысокого разрешения (в том числе и описания всевозможных расщеплений и случайных резонансов) различного типа молекул требует решения задачи в принципиальном плане и в плане получения конкретных рас-

четных формул, описывающих зависимость наблюдаемых величин от вращательных квантовых чисел (в оптимальном случае — в аналитической форме).

С помощью описанных выше формул и методов находятся уровни энергии и волновые функции КВ-состояний молекул, которые дают возможность рассчитывать центры, интенсивности и полуширины спектральных линий. Центры линий находятся как разности энергий соответствующих начальных и конечных КВ-состояний, между которыми происходит переход с поглощением светового кванта. Остановимся кратко на схеме вычисления интенсивностей КВ-линий.

2.2.6. Интенсивности линий поглощения

Интенсивность линии поглощения, обусловленной переходом из нижнего КВ-состояния $V''R''$ в верхнее $V'R'$, согласно квантовой теории поглощения, определяется формулой

$$S_{V'R'}^{V''R''} = \frac{8\pi^3 N_0}{3hcQ_{VR}} \nu_{V'R'V''R''} g_{V''R''} \exp\left[-\frac{hc}{k\theta} E_{V''R''}\right] \times \\ \times \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{k\theta} \nu_{V'R'V''R''}\right)\right] |\langle V'R' | D_z | V''R'' \rangle|^2, \quad (2.40)$$

где $\langle V'R' |$, $\langle V''R'' |$ — волновые функции нижнего и верхнего состояний; $\nu_{V'R'V''R''} = E_{V'R'} - E_{V''R''}$ — частота перехода; $E_{V'R'}$, $E_{V''R''}$ — уровни энергии верхнего и нижнего состояний; D_z — z -компонента вектора электрического момента в неподвижной системе; N_0 — число частиц поглощающего газа в единице объема; Q_{VR} — КВ-статистическая сумма; $g_{V''R''}$ — статистический вес нижнего КВ-состояния.

В нулевом приближении интенсивность КВ-линий определяется формулой

$$S_0 = S_V \frac{S_R}{Q_R} \frac{\nu_{V'R'V''R''}}{\nu_{V'V''}}, \quad (2.41)$$

где $\nu_{V'V''}$ — центр колебательной полосы;

$$S_R = g_R \exp\left(-\frac{E_{R''}}{k\theta}\right) L_{R''R'} \left\{1 - \exp\left(-\frac{hc}{k\theta} \nu_{V'R'V''R''}\right)\right\};$$

$$L_{R''R'} = 3 \sum_{m''m'} |\langle R'' | \Phi(zg) | R' \rangle|^2,$$

S_R — сила линии вращательного перехода; S_V — так называемый фактор нормировки полосы, не зависящий от вращательных квантовых чисел.

Ввиду того что

$$\sum_{R''R'} L_{R''R'} = 1, \quad (2.42)$$

в нулевом приближении S_V является интегральной интенсивностью колебательно-вращательной полосы.

Как следует из сказанного в п. 2.1, КВ-взаимодействие изменяет уровни энергии $E_{V''R''}$ и волновые функции $\Psi_{V''R''}$, $\Psi_{V'R'}$, а следовательно, и статистическую сумму Q_{VR} , частоту перехода $\nu_{V'R'}, \nu_{V''R''}$ и матричный элемент дипольного момента $\langle V'R' | D_z | \times \times V''R'' \rangle$.

В связи с тем что КВ-уравнение Шредингера в нулевом приближении и КВ-взаимодействие для различных типов молекул обладают целым рядом особенностей, учет зависимости S от КВ-взаимодействия проводят для конкретных типов молекул отдельно. С учетом вклада КВ взаимодействия, выражение для S записывается в виде

$$S = S_0 F = S_0 (1 + \Phi)^2. \quad (2.43)$$

Величина S_V в этом случае уже не является интегральной интенсивностью колебательной полосы. Формулы для F -фактора могут быть получены полуклассическим методом, по теории возмущений, методами КП, в приближении эффективного нежесткого волчка и т. д. Существуют также полуэмпирические выражения для F [14].

Методы и некоторые результаты расчетов параметров контура $\chi(\nu)$, таких, как полуширина и сдвиг центра линий за счет давления, будут рассмотрены ниже в п. 4.2.

2.3. Количественные методы и результаты расчета структуры КВ-спектров изотопозамещенных молекул

Анализ спектров изотопозамещенных молекул выделяется в специальную проблему потому, что ее решение, во-первых, существенно сокращает объем вычислений спектров целого класса молекул, а во-вторых, открывает принципиально новые возможности интерпретации спектров, определения структуры и свойств молекул.

2.3.1. Изотопические соотношения для параметров многоатомных молекул

Изотопический эффект в колебательно-вращательных спектрах молекул впервые наблюдался в 1920 г. при исследовании спектра поглощения молекулы HCl [41]. В частности, изотопы ^{17}O , ^{18}O , ^{15}N , ^{13}C впервые были обнаружены по изотопическому сдвигу линий молекулярных спектров; структура целого ряда молекул определена с использованием данных об изотопозамещенных молекулах. В настоящее время известно более 1000 стабильных и радиоактивных изотопов, некоторые из элементов являются изотопически чистыми, другие — смесью изотопов (например, Sn имеет 10 стабильных изотопов с массами от 112 до 124 а. е. м.). Изотопозамещение изменяет кинетическую энергию ядерной подсистемы, а следовательно, обуславливает изотопический эффект.

Проявления изотопического эффекта многообразны. В молекулярных спектрах наиболее сильный эффект связан с замещением ядер водорода. Соответствующее смещение, например, колебательных частот может составить сотни обратных сантиметров. Замещение более тяжелых атомов (бора, углерода, азота и т. д.) вызывает умеренный изотопический эффект, т. е. структура основной изотопной модификации сохраняется, а смещения линий и полос в основном ограничиваются десятками обратных сантиметров. Наконец, замещение очень тяжелых атомов (таких, как Os, Ge, U) мало изменяет спектр—данное обстоятельство приводит к определенным трудностям при изучении спектров смесей различных изотопных модификаций.

Результаты исследования изотопического эффекта в колебательных и вращательных спектрах подробно освещены в литературе [2, 4, 10, 6, 20]. Предложено большое количество различных изотопических правил и соотношений, методов расчета параметров изотопозамещенных молекул.

Классические соотношения между частотами колебаний [6, 20] получены в результате анализа решений характеристического уравнения

$$\det \{D - E\lambda\} = 0, \quad (2.44)$$

где

$$D_{ij} = \sum_{l=1}^n A_{il}K_{lj}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (2.45)$$

— полные коэффициенты взаимодействия; $\lambda_i = (2\pi c\omega_i)^2$; n — число колебательных степеней свободы; A_{ij} и K_{ij} — кинетические и динамические коэффициенты. Правило произведений Теллера—Редлиха [49] следует из отношения детерминантов (2.44) двух изотопных модификаций:

$$(\omega'_1 \dots \omega'_n) / (\omega_1 \dots \omega_n) = g'/g, \quad (2.46)$$

где $g' = \det \{A'\}$, $g = \det \{A\}$ и штрихом обозначены величины, относящиеся к изотопозамещенной молекуле. Общее правило сумм произведений квадратов частот имеет вид

$$\sum_{i=0}^{k+1} (-1)^i C_{k+1}^i \Phi_k^i(a_\alpha a_\beta \dots a_\gamma) = 0. \quad (2.47)$$

Здесь C_k^i — число изотопных молекул, в которых замещено i атомов из совокупности k любых атомов в молекуле; Φ_k^i — комбинация некоторых функций масс замещаемых атомов. При выборе подходящих значений величин Φ_k^i получаются правила сумм для степеней квадратов частот, правила сумм произведений квадратов частот и другие изотопические правила [20]. Недостатком правил

сумм и произведений является то, что для их использования кроме частот основной изотопной модификации необходимо знать часть частот других изотопных модификаций.

Свободное от указанного недостатка «точное изотопическое правило» впервые было предложено в работе [31]; полученные в ней соотношения позволяют рассчитывать неизвестные частоты любой изотопной молекулы, исходя из частот только одной из них.

Все цитированные работы сделаны в приближении гармонических колебаний. При этом, как отмечается в [20], относительная ошибка в определении основных частот колебаний может достигать 1—2 %. В том случае, когда исследуются тяжелые органические молекулы, в которых частоты колебаний невелики (или когда не требуется высокой точности определения частот), такая погрешность является удовлетворительной. Вместе с тем при изучении спектров легких молекул атмосферных газов погрешность в 1 % является, очевидно, недопустимой. Например, для изотопов молекулы H_2O 1 % частот составляет величину порядка нескольких десятков обратных сантиметров, тогда как уже сейчас оказывается возможным получить экспериментально центры некоторых полос с точностью $10^{-2} \dots 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

Особый интерес приобретают учет ангармоничности колебаний и исследований изотопической связи в молекулах вне рамок гармонического приближения. В настоящее время с большой точностью экспериментально разрешена вращательная структура многих полос большого числа легких молекул. Это дает возможность использовать данные по вращательным спектрам для решения многих вопросов, связанных как с прямой, так и с обратной спектроскопической задачей. Как следствие, определенный интерес приобретает изучение соотношений между вращательными параметрами изотопных молекул.

Изотопические соотношения для вращательных постоянных, в предположении, что центр тяжести молекулы не меняется при изотопозамещении (не учитывалось также колебательно-вращательное взаимодействие), определены в работе [20]. Исследование изотопической зависимости главных вкладов в центробежные постоянные τ проведено в [22], где получены правила сумм для указанных величин. В литературе известно также эмпирическое соотношение между константами ангармоничности $x_{\lambda\mu}$ для случая симметричных замещений ядер в нелинейной молекуле

$$x'_{\lambda\mu} = \frac{v'_\lambda v'_\mu}{v_\lambda v_\mu} x_{\lambda\mu}. \quad (2.48)$$

Формула (2.48) широко используется при исследовании спектров изотопов; результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, однако до настоящего времени в литературе отсутствует теоретическое доказательство ее справедливости. Изотопическая зависимость интегральных интенсивностей S основных полос изучалась в ряде работ, результаты которых приве-

дены в [4, 20]. Для неполярных молекул изотопические соотношения имеют вид:

$$\sum_i S_i/\omega_i^2 = \sum_i S'_i/\omega_i'^2. \quad (2.49)$$

Указанные правила сумм использовались для нахождения неизвестных величин S'_i изотопов, для проверки правильности экспериментально определенных интенсивностей. При изучении изотопической зависимости параметров, определяющих дипольный момент молекулы, можно, как и при исследовании параметров потенциальной функции, ввести набор массово-независимых координат и с их помощью определить такие параметры, как производные дипольного момента [4]. Однако для молекул, имеющих постоянный дипольный момент, вследствие изменения ориентации молекулярной системы координат во время колебаний в выражении для производной дипольного момента изотопозамещенной молекулы будет присутствовать слагаемое, зависящее от значения постоянного дипольного момента. Введение массово-независимых координат в известной мере теряет смысл, так как соответствующие производные не являются изотопинвариантными. По-видимому, более удобно определять изотопические соотношения для производных дипольного момента по нормальным координатам, поскольку именно они входят в формулы для интенсивностей линий и полос.

Влияние изотопозамещения на молекулярные постоянные при замещении тяжелого атома в литературе рассматривается отдельно по нескольким причинам. Во-первых, в этом случае относительное изменение массы невелико и изотопозамещение вызывает только малые возмущения колебательного движения ядер, что позволяет относительно просто получать изотопические соотношения. Во-вторых, использование в решении разнообразных обратных задач информации об изотопных молекулах при этом требует определения «чувствительности» молекулярных постоянных изотопной молекулы к малым изменениям масс атомов. В-третьих, случай замещения тяжелого атома важен с чисто практической точки зрения, так как он может наблюдаться почти для любой молекулы.

Изотопические правила при замещении в молекуле тяжелого атома для квадратов частот, кориолисовых постоянных, среднеквадратичных амплитуд колебаний, интенсивностей основных полос получались в ряде работ, цитированных в [4]. Для определения изотопических соотношений используется предложенная в работе [53] теория возмущений, основанная на том, что относительно малое изменение массы атома вносит малое изменение в динамику ядерной подсистемы. При этом оказывается возможным пренебречь (в первом порядке) произведением изменений этих величин в уравнениях, описывающих динамику ядер изотопной молекулы. В результате решения указанных уравнений для изотопной молекулы получаются добавлением малого слагаемого

к соответствующей величине основной модификации. Применение теории возмущений позволяет определять изотопические правила в виде не только правил сумм или произведений, но и соотношений, связывающих постоянные только двух изотопных модификаций. В литературе имеются примеры использования при анализе спектров изотопных молекул эмпирических правил и формул, позволяющих в некоторых случаях достаточно просто интерпретировать линии изотопных молекул и привлекать их спектры к более точному определению центров полос и вращательных постоянных основной изотопной модификации. Исчерпывающую информацию по этим вопросам можно найти в [4].

Правило сумм (2.47) или произведений (2.46), а также аналогичные соотношения для спектроскопических постоянных (2.48), (2.49) используют данные о нескольких изотопных модификациях, что, очевидно, ограничивает их применимость. Более удобными являются соотношения, связывающие молекулярные или спектроскопические постоянные изотопозамещенной молекулы непосредственно с постоянными основной изотопной модификации. В ряде случаев такие соотношения легко могут быть определены, например при симметричном замещении в молекуле типа озона [37].

2.3.2. Координатные преобразования в задаче об изотопозамещении

Для получения изотопических соотношений между молекулярными постоянными изотопных молекул рассмотрим связь между вращательными, трансляционными и нормальными колебательными координатами основной и изотопозамещенной модификаций, следуя [4].

Пусть

$$\mathcal{H}(x) = \sum_{N\alpha} \frac{\mathcal{P}_{N\alpha}^2}{2m_N} + V(x_{N\alpha}) \quad (2.50)$$

и

$$H(x) = \sum_{N\alpha} \frac{\mathcal{P}_{N\alpha}'^2}{2m_N'} + V(x_{N\alpha}) \quad (2.51)$$

— гамильтонианы основной молекулы и ее произвольной изотопной модификации соответственно. Здесь $x_{N\alpha}$ — координаты N -го ядра в молекуле, имеющего массу m_N ; $\mathcal{P}_{N\alpha} = -i\hbar \partial/\partial x_{N\alpha}$; m_N' — массы ядер после изотопозамещения, а $V(x_{N\alpha})$ — потенциальная функция молекулы, в приближении Борна—Оппенгеймера, не зависящая от масс m_N, m_N' . $H(x)$ отличается от $\mathcal{H}(x)$ только значениями масс ядер в знаменателях первых членов, а потенциальная функция $V(x)$ одна и та же. Очевидно, что гамильтониан изотопозамещенной молекулы может быть представлен следующим образом:

$$H(x) = \mathcal{H}(x) - \sum_{N\alpha} \frac{m_N' - m_N}{2m_N' m_N} \mathcal{P}_{N\alpha}^2 \quad (2.52)$$

где в явном виде выделен член, ответственный за все эффекты, вызванные изотопозамещением.

В дальнейшем в гамильтонианах (2.50) и (2.51) необходимо совершить переход от декартовых координат пространственно фиксированной системы координат к системе координат, связанной с молекулой. Как известно, соответствующая молекулярная система координат должна удовлетворять условиям Экарта и требованию нормальности колебательных координат.

Эти переходы можно осуществить независимо для обеих молекул, но можно ввести такие координаты, при которых из $\mathcal{H}(x)$ может быть получен «промежуточный» гамильтониан, содержащий лишь параметры основного изотопа. Этот гамильтониан далее может быть преобразован в гамильтониан изотопа, полученный первым способом. Сравнение результатов и дает искомые изотопические соотношения, которые для квадратов гармонических частот $W'_\mu = \omega'^2_\mu$, $W_\mu = \omega^2_\mu$ имеют вид [4]

$$\det |AW - IW'| = 0, \quad (2.53)$$

где I — единичная матрица, $A_{\lambda\delta} = \sum_\mu a_{\lambda\mu} \alpha_{\delta\mu}$, $\alpha_{\lambda\mu}$ — матричные элементы преобразования от декартовых к нормальным координатам.

Отметим, что когда матрица A диагональна,

$$\omega'_\lambda = A_{\lambda\lambda}^{1/2} \omega_\lambda. \quad (2.54)$$

Может возникнуть ситуация, когда матрица A разбивается на ряд подматриц, часть которых могут быть диагональными. В таком случае для этой части подматриц матрицы A также справедливы соотношения (2.54).

В качестве примера реализации такой ситуации можно привести симметричное изотопозамещение в молекуле XY_2 симметрии $D_{\infty h}$. В этом случае

$$A_{11} = m/m'; \quad A_{33} = A_{2,2_1} = A_{2,2_2} = \frac{Mm(M' + 2m')}{M'm'(M + 2m)},$$

где M и m — массы ядер X и Y соответственно. Для молекулы озона при одинаковом замещении всех ядер $A_{\lambda\lambda} = m/m'$ и соотношение (2.54) выполняется для каждой из частот колебаний.

В том случае, когда среди подматриц, на которые разбивается матрица, имеются подматрицы размерности 2×2 , для них, очевидно, легко можно получить [4]:

$$\begin{aligned} \omega'^2_{\lambda\mu} &= \frac{1}{2} (A_{\lambda\lambda} W_\lambda + A_{\mu\mu} W_\mu) \pm \\ &\pm \frac{1}{2} \{ (A_{\lambda\lambda} W_\lambda - A_{\mu\mu} W_\mu)^2 + 4A_{\lambda\mu}^2 W_\lambda W_\mu \}^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Если порядок матрицы A выше второго, для определения частот изотопозамещенной молекулы и параметров $\alpha_{\lambda\mu}$ и $\beta_{\lambda\mu}$ удобно использовать алгоритмы диагонализации симметричных матриц, рассмотренные в [4].

Изотопическое соотношение (2.55) позволяет довольно просто проанализировать различные частные случаи.

1. Параметры $A_{\lambda\mu}$ для симметричного и несимметричного изотопозамещения в нелинейных трехатомных молекулах симметрии C_{2v} даны в [4]. Частоты ω_1 и ω_2 при симметричном изотопозамещении определяются из соотношения (2.55), а при несимметричном замещении ядер — из секулярного уравнения (2.53) третьего порядка. Если $M \gg m$, то $\cos \tau$, $\cos \delta \sim 1$ и

$$A_{11} = A_{22} = A_{33} \simeq 1 - \left(\frac{m' - m}{m'} + \frac{m'' - m}{m''} \right) / 2, \quad (2.56)$$

$$A_{13} \approx \sin(\gamma + \alpha) \left(\frac{m' - m}{m'} - \frac{m'' - m}{m''} \right) / 2, \quad (2.57)$$

$$A_{23} \approx -\cos(\gamma + \alpha) \left(\frac{m' - m}{m'} - \frac{m'' - m}{m''} \right) / 2. \quad (2.58)$$

В тех случаях, когда $\gamma + \alpha \approx 90^\circ$ или $\gamma + \alpha \approx 180^\circ$, A_{13} и A_{23} сильно различаются. Например, для молекулы H_2O , где $\gamma + \alpha \approx 99^\circ$, константы $A_{13} = A_{31}$ достигают максимального значения 0,3 при замещении $H_2O \rightarrow HTO$, а величина $A_{23} \sim 0,05$. Таким образом, в первом приближении секулярное уравнение третьего порядка (2.53) распадается на одно уравнение первого порядка (2.54) (для частоты ω'_2) и одно уравнение второго порядка (2.55), из которого определяются частоты ω'_1 и ω'_3 несимметрично замещенной изотопной модификации.

Данное приближение позволяет практически точно рассчитать гармонические частоты несимметричных изотопов по частотам основной молекулы. В табл. 2.1 приведены полученные по формулам (2.54) и (2.55) частоты некоторых несимметричных модификаций молекулы H_2O и данные работы [21]. Как видно, согласие между частотами довольно хорошее. Максимальная величина отклонения (для частоты ω_2 изотопов $HD^{16, 17, 18}O$) не превышает 0,3 %, среднее же различие между вычисленными значениями частот и данными работы [21] порядка 0,02—0,3 %.

Если точность расчета в данном приближении недостаточна, то формулы (2.54) и (2.55) можно использовать для расчета величин W'_1 , W'_2 , W'_3 во втором приближении [4].

2. Для молекул типа $XYZ(C_{\infty v})$ и $XY_2(D_{\infty h})$ параметры $A_{\lambda\mu}$ приведены в [4]. Наиболее простой случай — симметричное замещение в молекуле $XY_2(D_{\infty h})$ рассмотрен ранее (см. уравнение (2.54) и замечания к нему). Как видно, формула (2.54) полностью совпадает с известными в литературе соотношениями [10]. Для несимметричных замещений ядер частота ω'_2 определяется из (2.54), а частоты ω'_1 и ω'_3 из уравнения (2.55). Заметим, что аналогичных соотношений ранее в литературе не приводилось. Известны только

Частоты гармонических колебаний несимметричных изотопов молекулы H₂O

Изотоп	ω_1	ω_2	ω_3	Изотоп	ω_1	ω_2	ω_3
HD ¹⁶ O	2823,19	1444,60	3888,63	HT ¹⁸ O	2348,57	1362,19	3875,08
	2822,992	1444,849	3888,627		2348,289	1362,419	3875,185
	2823,106	1444,545	3888,655		2348,457	1362,059	3875,207
HD ¹⁷ O	2814,74	1440,50	3881,98	DT ¹⁶ O	2359,26	1115,65	2833,00
	2814,561	1440,657	3882,050		2358,107	1118,939	2832,622
	2814,756	1440,566	3882,067		2359,279	1115,573	2832,937
HD ¹⁸ O	2807,23	1436,83	3876,14	DT ¹⁷ O	2349,59	1110,84	2823,35
	2807,070	1436,936	3876,227		2348,641	1113,521	2823,058
	2807,105	1436,841	3876,236		2349,589	1110,778	2823,350
HT ¹⁶ O	2367,90	1370,17	3887,44	DT ¹⁸ O	2340,191	1106,52	2814,85
	2367,483	1370,762	3887,476		2340,191	1108,703	2814,603
	2367,855	1370,065	3887,530		2340,960	1106,462	2814,845
HT ¹⁷ O	2357,64	1366,00	3880,88				
	2357,325	1366,343	3880,956				
	2357,579	1365,798	3880,993				

Примечание. В первых строках приведены данные работы [38], во вторых и третьих — расчет по формулам (2.54) и (2.55) соответственно.

те, как например,

$$\omega_{\lambda}(m'Y^{M'}X^{m''Y}) = \frac{1}{2} \{ \omega_{\lambda}(m'Y_2^{M'}X) + \omega_{\lambda}(m''Y_2^{M'}X) \}, \quad (2.59)$$

которые являются первым приближением к формулам (2.54), (2.55).

Поскольку для молекул XYZ ($C_{\infty v}$) отличными от нуля являются те же постоянные $I_{N\alpha\lambda}$, что и для трехатомных линейных молекул симметрии $D_{\infty h}$, соотношения между частотами также будут иметь вид (2.54) и (2.55). Из уравнений (2.55) получим

$$W'_1 W'_3 / W_1 W_3 = A_{11} A_{33} - A_{13}^2. \quad (2.60)$$

Таблица 2.2

Гармонические частоты несимметричных изотопных модификаций CO₂ (см⁻¹)

Изотоп	ω_1		ω_2		ω_3	
	(2.55)	(2.59)	(2.55)	(2.59)	(2.55)	(2.59)
¹² C ¹⁶ O ¹⁷ O	1334,51	1334,60	2386,95	2386,80	670,28	670,28
¹² C ¹⁶ O ¹⁸ O	1315,79	1316,08	2378,70	2378,15	667,87	667,85
¹² C ¹⁷ O ¹⁸ O	1295,70	1295,77	2368,58	2368,46	665,13	665,13
¹³ C ¹⁶ O ¹⁷ O	1334,49	1334,60	2318,47	2318,30	651,05	651,05
¹³ C ¹⁶ O ¹⁸ O	1315,71	1316,08	2310,01	2309,40	648,56	648,55
¹³ C ¹⁷ O ¹⁸ O	1295,69	1295,77	2299,42	2299,42	645,74	645,74

С помощью (2.60) можно рассчитать одну из частот ω'_1 (или ω'_3) любого изотопа, если кроме частот основной молекулы известны частоты ω'_3 (или ω'_1). В то же время формулы (2.54) и (2.55) позволяют, если известна постоянная A , определить все частоты любой изотопной модификации только по частотам основной молекулы.

В табл. 2.2 в качестве примера приведены рассчитанные в [4] частоты изотопов молекул CO_2 ; там же можно найти детальное изложение результатов для некоторых других типов молекул.

2.4. Методы решения обратных задач молекулярной спектроскопии

Неотъемлемой составной частью теории КВ-спектров молекул является обратная спектроскопическая задача (ОСЗ), которая для своего решения требует знания соотношений, связывающих экспериментально наблюдаемые величины (например, частоты центров линий и интенсивности) с молекулярными параметрами. Конкретные приемы решения ОСЗ существенно зависят от типа молекул. Наиболее сложной является ОСЗ для молекул типа асимметричного волчка, поэтому в данном параграфе рассмотрим подробнее именно этот случай.

2.4.1. Определение вращательных и центробежных постоянных из спектра молекулы типа асимметричного волчка

В настоящее время задачи, связанные с восстановлением спектроскопических постоянных из энергетического спектра молекул типа асимметричного волчка, обычно решаются с помощью нелинейного метода наименьших квадратов, суть которого состоит в минимизации тем или иным способом функционала

$$f = \left\{ \sum_i (E_i^{\text{эксп}} - E_i^{\text{теор}})^2 \right\}^{1/2}. \quad (2.61)$$

При таком подходе одним из наиболее важных моментов является выбор хорошего начального приближения для всех искомых параметров. В том случае, когда начальное приближение выбрано неудачно, решение задачи (если оно и достижимо) требует значительных затрат машинного времени. Вместе с тем выбор корректного начального приближения даже для вращательных постоянных, не говоря уже о центробежных постоянных высокого порядка, представляется довольно сложной задачей.

В [3] рассмотрен иной, отличный от указанного выше, подход к решению обратной спектроскопической задачи, который был предложен в работе [39] применительно к тяжелым молекулам типа CF_2 , SF_2 , SO_2 , OF_2 . Поясним с помощью теории возмущений суть метода и одновременно проанализируем его сходимость к точному решению. При этом ограничимся случаем изолированного

колебательного состояния. Эффективный вращательный гамильтониан молекулы имеет вид:

$$\begin{aligned}
 H = E + \left[A - \frac{1}{2}(B + C) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B + C) J^2 - \Delta_K J_z^4 - \Delta_{JK} J_z^2 J^2 - \\
 - \Delta_J J^4 + H_K J_z^6 + H_{KJ} J_z^4 J^2 + H_{JK} J_z^2 J^4 + H_J J^6 + L_K J_z^8 + L_{KJ} J_z^6 J^2 + \dots \\
 + \frac{1}{2}(B - C) J_{xy}^2 - \delta_K \{J_z^2, J_{xy}\} - 2\delta_J J_{xy}^3 J^2 + \\
 + h_K \{J_z^4, J_{xy}^2\} + h_{JK} \{J_z^2, J_{xy}\} J^2 + 2h_J J_{xy}^2 J^4 + \dots \\
 \{A, B\} = AB + BA; \quad J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2, \quad (2.62)
 \end{aligned}$$

т. е. является линейной функцией искомым параметров E, A, B, C и т. д. Символически его можно записать в виде

$$H(A_K) = \sum_n f_n(J_\alpha) A_n, \quad (2.63)$$

где $f_n(J_\alpha)$ — операторные величины, зависящие от компонент оператора углового момента J_α . Решение уравнения Шредингера

$$H(A_K) |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad (2.64)$$

с оператором (2.63) дает энергетический спектр молекулы в рассматриваемом колебательном состоянии.

Предположим, что известное начальное приближение A_n^0 для параметров A_n

$$A_n = A_n^0 + \Delta A_n = \sum_{\lambda=0} \kappa^\lambda A_n^{(\lambda)} \quad (2.65)$$

такое, что гамильтониан (2.63) формально можно представить в виде

$$H = \sum_{\lambda=0} \kappa^\lambda H_\lambda, \quad (2.66)$$

где

$$H_\lambda = H(A_n^{(\lambda)}). \quad (2.67)$$

Проведя несложные преобразования, можно показать, что в первом приближении спектроскопические постоянные определяются как решение системы линейных уравнений

$$\sum_n \langle i | f_n(J_\alpha) | i \rangle a_n^{(1)} = E_i^{(0)} + \kappa E_i^{(1)}, \quad (2.68)$$

где $a_n^{(1)} \equiv A_n^0 + \kappa A_n^{(1)}$ — вращательные и центробежные постоянные гамильтониана с учетом поправок к нулевому приближению; $E_i^{(0)} + \kappa E_i^{(1)}$ — величины, с точностью до членов порядка κ^1 совпадающие с экспериментальными значениями энергий; $\langle i | f_n(J_\alpha) | i \rangle$ — диагональные матричные элементы операторов $f_n(J_\alpha)$, взятые на собственных функциях оператора $H(A_n^0)$.

Система (2.68) линейных относительно параметров $a_n^{(1)}$ уравнений легко решается стандартными методами [11], и тем самым определяются параметры A_n в первом приближении (т. е. с точностью до величин порядка κ). Теперь точные значения параметров A_n можно представить в виде

$$A_n = a_n^{(1)} + \sum_{\lambda=2} \kappa^\lambda A_n^{(\lambda)} \quad (2.69)$$

и использовать величины $a_n^{(1)}$ в качестве нового начального приближения при решении уравнения (2.64). Можно показать, что после второй итерации параметры A_n определяются с точностью до членов порядка κ^3 ; после третьей — с точностью до членов порядка κ^7 и так далее. Иными словами, скорость сходимости метода к точному результату может быть оценена как $\kappa^{(2m-1)}$, где m — число итераций. Поскольку при решении задачи количество итераций непосредственно определяет время машинного счета, то из быстрой сходимости метода к точному решению непосредственно следует малое количество времени, затрачиваемого на решение задачи.

Выше предполагалось, что при решении задачи задается достаточно корректное начальное приближение A_n^0 для всех искомым параметров A_n . Однако описанный выше процесс быстро сходится к точному результату и в том случае, когда начальное приближение определяется только вращательными постоянными A, B, C и центром полосы E , а все остальные параметры положены равными нулю. Действительно, рассмотрим еще раз выражение (2.68), где будем полагать, что $|i\rangle$ — собственные функции такого оператора \hat{H}_0 , в котором $E \neq 0, A \neq 0, B \neq 0, C \neq 0$, а остальные параметры равны нулю. Поскольку оператор \hat{H}_0 — это оператор типа (2.62), то его собственные функции [3]

$$|i\rangle \equiv |J\tau_0\rangle = \sum_K C_{K\gamma, \tau_0}^{(j)} |JK, \gamma\rangle \quad (2.70)$$

отличаются от точных собственных функций исходного оператора (2.62)

$$|J\tau\rangle = \sum_K C_{K\gamma, \tau}^{(j)} |JK, \gamma\rangle \quad (2.71)$$

только коэффициентами $C^{(j)}$. При этом поправки в волновые функции, обусловленные отличием от нуля центробежных постоянных, пропорциональны величинам

$$\begin{aligned} \Delta |J\tau_0\rangle \sim & \frac{1}{E_{J\tau}^0 - E_{J\tau'}^0} \langle\langle J'K, \gamma | \Delta_K J_z^4 + \\ & + \Delta_{JK} J_z^2 J^2 + \dots |JK, \gamma\rangle\rangle |J'K, \gamma\rangle. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Т. е. эти поправки к коэффициентам $C_{K\gamma, \tau_0}^{(j)}$ являются малыми величинами порядка κ^4 по отношению к самим коэффициентам.

В то же время поправки, обусловленные неточностью во вращательных постоянных, как отмечено выше, порядка μ^1 . Это приводит к тому, что в уравнениях (2.68), которые являются основными уравнениями для определения вращательных и центробежных постоянных, неточность в значениях коэффициентов при искомым центробежных постоянных обусловлена лишь неточностью вращательных постоянных, используемых в гамильтониане H_0 , и практически не зависит от значений самих центробежных постоянных. Это означает, что в начальном приближении все центробежные постоянные можно просто положить равными нулю.

Сделанные выше выводы зависят, конечно, от конкретных численных значений вращательных и центробежных постоянных молекулы. В том случае, когда поправка (2.72), обусловленная центробежными постоянными, становится сравнимой с вкладом, обусловленным неточностью во вращательных постоянных (это в принципе реализуется при больших значениях квантового числа J , причем нижняя граница для J тем меньше, чем легче молекула), использовать в качестве начального приближения нулевые значения центробежных постоянных становится нецелесообразно. Вместе с тем, как видно из предыдущего анализа, задача и в этом случае может успешно решаться после задания корректного нулевого приближения для наибольших из центробежных постоянных.

2.4.2. О связи вида модельного вращательного гамильтониана молекулы типа асимметричного волчка с ее энергетическим спектром

При решении задач, связанных с определением вращательных и центробежных постоянных молекулы типа асимметричного волчка, из ее энергетического спектра наряду с вопросом о корректном выборе нулевого приближения для параметров важное значение имеет вопрос о выборе модельного гамильтониана, используемого в обработке экспериментальных данных. В практических задачах в качестве гамильтониана молекулы асимметричного волчка обычно используется разложение по степеням операторов J_z^2 , J^2 , $J_x^2 - J_y^2 \equiv J_{xy}$ [35]:

$$\begin{aligned}
 H = & \left[A - \frac{1}{2} (B + C) \right] J_z^2 + \frac{1}{2} (B + C) J^2 + \frac{1}{2} (B - C) J_{xy}^2 - \\
 & - \Delta_K J_z^2 - \Delta_{JK} J_z^2 J^2 - \Delta_J J^4 - \delta_K (J_z^2 J_{xy}^2 + J_{xy}^2 J_z^2) - \\
 & - 2\delta_J J_{xy}^2 J^2 + H_{KJ} J_z^6 + H_{KJ} J_z^4 J^2 + H_{JK} J_z^2 J^4 + \dots \quad (2.73)
 \end{aligned}$$

Однако вопрос о том, какие именно члены разложения (2.73) следует учитывать при решении конкретной задачи, остается открытым. Вместе с тем неудачный выбор гамильтониана (в частности, использование в процессе минимизации оператора с сильно коррелирующими параметрами) может привести к физически некорректным значениям большинства центробежных постоянных. В связи с этим определенный интерес представляет исследование

вопроса о том, какие именно параметры следует учесть в гамильтониане (2.73) и какова должна быть при этом точность отдельных параметров, чтобы воспроизводить известный энергетический спектр (или отдельные его участки) с определенной заранее заданной точностью.

Для подробного анализа можно воспользоваться соотношением [16]

$$\Delta E_{\alpha} = \sum_n C_{\alpha n} \Delta A_n, \quad (2.74)$$

если определить в явном виде величины $C_{\alpha n}$. Тогда, задавая изменение ΔA_n — вращательных или центробежных постоянных из (2.73), можно определить соответствующие изменения ΔE_{α} значений энергетических уровней. И, наоборот, задавая изменение конкретного энергетического уровня $\Delta E_{\alpha 0}$ (в качестве $\Delta E_{\alpha 0}$ можно, например, взять экспериментальную ошибку в значении уровня $E_{\alpha 0}$), определим, каким по величине изменением того или иного параметра A_n этого можно добиться.

Поскольку в практических задачах всегда известны порядки величин вращательных и центробежных постоянных, то можно указать разумные границы ΔA_n^0 , в которых может изменяться каждый из параметров A_n . Пусть при этом $\Delta E_{\alpha 0}$ — точность в определении некоторого энергетического уровня $E_{\alpha 0}$, а ΔA_n — изменение параметра A_n , которым можно добиться изменения значения $E_{\alpha 0}$ в пределах этой точности. Если при этом $|\Delta A_n| > |\Delta A_n^0|$, то можно считать, что в рамках заданной точности энергетический уровень слабо зависит от параметра A_n (т. е. значительное изменение параметра A_n приводит лишь к малому изменению значения $E_{\alpha 0}$, выходящему за пределы экспериментальных погрешностей в его определении). Если среди совокупности исследуемых уровней E_{α} нет ни одного, для которого бы выполнялось условие

$$|\Delta A_n| < |\Delta A_n^0|, \quad (2.75)$$

то разумно в гамильтониане (2.73) такой параметр A_n вообще не варьировать (выбрав значения ΔA_n^0 достаточно большими, можно просто положить соответствующие A_n равными нулю). Проводя подобный анализ для каждого из параметров A_n гамильтониана (2.73), можно определить минимальное число отличных от нуля параметров, оценить точность, с которой должен быть рассчитан тот или иной параметр, и сделать вывод о конкретном виде вращательного гамильтониана, позволяющего рассчитать значения тех или иных групп энергетических уровней с наперед заданной точностью.

Анализ, о котором говорилось выше, возможен, если известны значения $C_{\alpha n}$. Для их определения воспользуемся тем, что задачу

определения энергетических уровней E_α можно свести к решению ряда степенных уравнений типа

$$E^n + \beta_n E^{n-1} + \dots + \beta_2 E + \beta_1 = 0, \quad (2.76)$$

где параметры β_i можно определить в виде функций вращательных и центробежных постоянных A_n [16]. Формула (2.74) получается непосредственно из (2.76), если взять дифференциал левой части. При этом можно легко показать, что

$$C_{J\tau, n} = B_{KK, n}^{J\gamma}, \quad (2.77)$$

где

$J=1, \tau=0, \pm 1; J=2, \tau=0, \pm 1; J=3, \tau=0,$
 причем значениям $J=0, \tau=0$ соответствуют $K=1, \gamma=1;$
 $J=1, \tau=-1 \rightarrow K=0; \gamma=0; J=2, \tau=-1 \rightarrow K=1, \gamma=1;$
 $J=1, \tau=1 \rightarrow K=1, \gamma=0; J=2, \tau=1 \rightarrow K=2, \gamma=1; J=2;$
 $\tau=0 \rightarrow K=1, \gamma=0; J=3, \tau=0 \rightarrow K=2, \gamma=1;$

$$C_{J\tau, n} = \frac{(E_{J\tau} - W_{KK}^{J\gamma}) B_{K+2K+2, n}^{J\gamma} + (E_{J\tau} - W_{K+2K+2}^{J\gamma}) \times \\ \times B_{KK, n}^{J\gamma} + 2W_{KK+2}^{J\gamma} B_{KK+2, n}^{J\gamma}}{2E_{J\tau} - W_{K+2K+2}^{J\gamma} - W_{KK}^{J\gamma}}, \quad (2.78)$$

где $J=2, \tau=\pm 2 \rightarrow K=0, \gamma=0; J=4, \tau=3, -1 \rightarrow$
 $\rightarrow K=2, \gamma=1; J=3; \tau=-3, 1 \rightarrow K=0, \gamma=0; J=4, \tau=$
 $=\pm 2 \rightarrow K=1, \gamma=0, J=3, \tau=\pm 2 \rightarrow K=1, \gamma=1; J=4,$
 $\tau=1; -3 \rightarrow K=1, \gamma=1; J=3, \tau=-1, 3 \rightarrow K=1, \gamma=0;$
 $J=5, \tau=\pm 2 \rightarrow K=2, \gamma=1$ и т. д.

Входящие в (2.77) и (2.78) величины $E_{J\tau}$ — экспериментальные значения уровней энергии; $B_{K'K, n}^{J\gamma}$ — коэффициенты в формулах

$$W_{K'K}^{J\gamma} = \sum_n B_{K'K, n}^{J\gamma} A_n, \quad (2.79)$$

величины $B_{K'K, n}^{J\gamma}$ и $W_{K'K}^{J\gamma}$ в явном виде приведены в работе [40] и здесь не воспроизводятся.

В качестве иллюстрации вышесказанного рассмотрим вращательный гамильтониан состояния (000) молекулы H_2O , принимая во внимание уровни энергий до $J=4$. На рис. 2.1 отмечены те параметры гамильтониана (2.73), которые необходимо принять во внимание, чтобы воспроизвести энергетический спектр с точностью 0,10 и 0,01 cm^{-1} соответственно. Видно, что вид гамильтониана существенно меняется в зависимости от того, какие именно уровни энергии учитываются и какова точность в их определении. Как уже отмечалось, анализ по описанной выше схеме позволяет также проследить, как изменяется точность в определении параметров A_n в зависимости от наличия тех или иных энергетических уровней. В табл. 2.3 в качестве примера рассчитана точность,

с которой должны определяться те или иные параметры A_n для воспроизведения энергетического спектра с точностью $0,01 \text{ см}^{-1}$. При этом рассмотрены случаи: I — когда имеются все уровни до

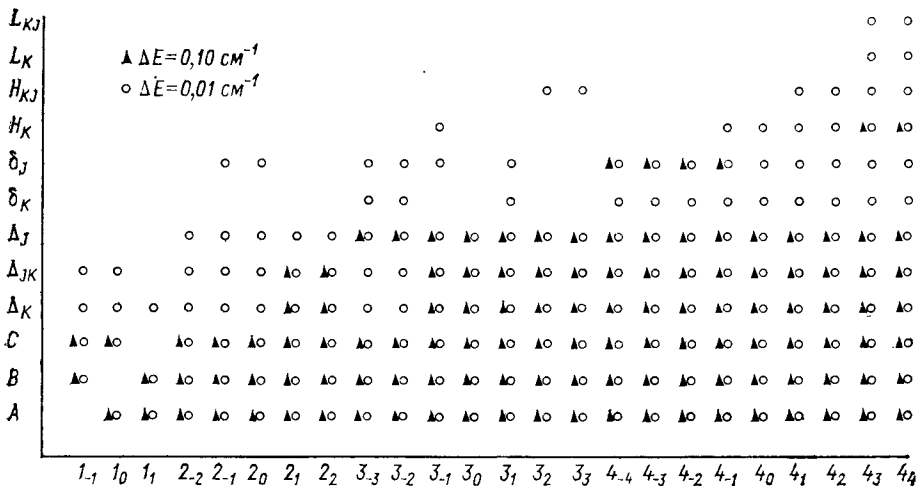


Рис. 2.1. Параметры гамильтониана (2.73), которые необходимо учесть для восстановления энергетического спектра состояния (000) H_2O с точностью ΔE .

$J=4$; II — отсутствуют уровни 4_3 и 4_4 ; III — отсутствуют уровни 4_{-4} , 4_{-3} ; IV — отсутствуют уровни 3_2 , 3_3 , 4_1 , 4_2 , 4_3 и 4_4 . Из табл. 2.3 видно, что в различных ситуациях необходимая точность в определении параметров может изменяться в значительных пределах.

Таблица 2.3

Точность (см^{-1}) параметров гамильтониана (2.73), необходимая для воспроизведения энергетического спектра состояния (000) H_2O с точностью $0,01 \text{ см}^{-1}$

Случай	$\Delta A \cdot 10^8$	$\Delta B \cdot 10^4$	$\Delta C \cdot 10^8$	$\Delta \Delta_K \cdot 10^4$	$\Delta \Delta_{KJ} \cdot 10^5$	$\Delta \Delta_J \cdot 10^5$	$\Delta \delta_K \cdot 10^5$	$\Delta \delta_J \cdot 10^5$	$\Delta H_K \cdot 10^5$	$\Delta H_{KJ} \cdot 10^6$	$\Delta L_K \cdot 10^7$	$\Delta L_{KJ} \cdot 10^7$
I	0,6	7,7	0,6	0,4	3,1	2,5	2,4	2,1	0,24	1,9	1,5	1,2
II	1,1	7,7	0,6	1,2	5,6	2,5	2,4	2,1	1,4	6,2	—	—
III	0,6	7,7	1,1	0,4	3,1	2,5	3,2	2,6	0,24	1,9	1,5	1,2
IV	2,4	7,7	0,6	3,5	12,0	2,5	2,4	2,1	3,7	—	—	—

2.4.3. О решении обратной спектроскопической задачи для многоатомных молекул при наличии случайных резонансов между уровнями энергии

В последние годы успехи теоретической спектроскопии, с одной стороны, и стремительно возрастающие возможности ЭВМ, с другой, позволили не только дать строгое обоснование коррект-

ного решения обратной спектроскопической задачи как для изолированного [23], так и для значительно чаще встречающегося в практических задачах случая системы резонирующих колебательных состояний (см., например, [18, 23, 38]), но и определить корректные с физической точки зрения наборы спектроскопических постоянных для ряда молекул. Следует, однако, отметить, что сказанное относится к такой ситуации, когда известна колебательно-вращательная структура всех без исключения колебательных состояний, находящихся в резонансе (см. цитированные в [17] работы). Вместе с тем в практических задачах такая ситуация встречается чрезвычайно редко. Значительно чаще (особенно при переходе к коротковолновой области спектра) реализуется ситуация, когда известна вращательная структура только одной (или в лучшем случае нескольких) из колебательных полос, находящихся в резонансе. В связи с этим актуальной становится необходимость дать обоснование корректного решения обратной спектроскопической задачи в условиях дефицита экспериментальной информации.

При анализе этой задачи в [18] обращено внимание на то, что эффективный вращательный оператор \tilde{H}_{ij} , используемый для анализа системы резонирующих колебательных состояний, определяется неоднозначно, а именно в зависимости от того, на каких колебательных функциях (гармонического осциллятора или полного колебательного гамильтониана) строится \tilde{H}_{ij} . В [17] рассмотрен случай, когда \tilde{H}_{ij} ($i, j=1, 2$) построен на полных колебательных функциях:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{ii} = H_{ii} + \left\{ (H_{ij}S_{ji} - S_{ij}H_{ji} + \left(\frac{1}{2} S_{ij}S_{ji}H_{ii} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} H_{ii}S_{ij}S_{ji} - S_{ij}H_{jj}S_{ji} \right) + \dots \right\} + \left\{ H_{ii}S_{ii} - S_{ii}H_{ii} + \dots \right\}, \\ i, j=1, 2; \quad i \neq j. \end{aligned} \quad (2.80)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{ij} = H_{ij} + \left\{ (H_{ii}S_{ij} - S_{ij}H_{jj} + \left(\frac{1}{2} S_{ij}S_{ji}H_{ij} + \frac{1}{2} H_{ij}S_{ji}S_{ij} - \right. \right. \\ \left. \left. - S_{ij}H_{ji}S_{ij} \right) + \left(\frac{1}{6} H_{ii}S_{ij}S_{ji}S_{ij} - \frac{1}{2} S_{ij}H_{jj}S_{ji}S_{ij} + \frac{1}{2} S_{ij}S_{ji}H_{ii} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{6} S_{ij}S_{ji}S_{ij}H_{jj} + \dots \right) \right\} + \left\{ H_{ij}S_{jj} - S_{ii}H_{ij} + \dots \right\}, \\ i \neq j; \end{aligned} \quad (2.81)$$

$H_{11} = \varepsilon_1 + H_{\text{вр}}^{(1)}$; $H_{22} = \varepsilon_2 + H_{\text{вр}}^{(2)}$; $H_{\text{вр}}^{(1)}$, $H_{\text{вр}}^{(2)}$, $H_{12} = H_{21}^+$ — вращательные операторы колебательных состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ и оператор резонансного взаимодействия соответственно; S_{11} , S_{22} — произвольные антиэрмитовы, малые по сравнению с единичным, вращательные операторы. В первых фигурных скобках формул (2.80) и (2.81) сгруппированы выражения, в каждое из которых в качестве множителя входит оператор S_{12} . Каждое слагаемое во вторых фигурных скобках обязательно содержит хотя бы один

из операторов S_{11} или S_{22} . Для колебательных энергий ε_i и ε_j выполняется условие $(\varepsilon_i - \varepsilon_j) \sim \kappa^n \cdot \bar{\omega}$, ($n=1, 2, \dots$), являющееся условием возможности резонансного взаимодействия между отдельными колебательно-вращательными состояниями колебательных состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ (здесь $\bar{\omega}$ — среднее характерное значение гармонических частот молекулы; κ — малый параметр).

Воспользуемся неопределенностью в операторах S_{ij} для того, чтобы попытаться обратить в нуль недиагональный блок (2.81) оператора \tilde{H}_{ij} (далее будем полагать, что операторы S_{11} и S_{22} просто равны нулю), т. е. попытаемся найти решение уравнения

$$\tilde{H}_{ij} = 0, \quad i \neq j. \quad (2.82)$$

Можно показать, что с точностью до малых значений $O(\sigma_{ij}^2 \cdot B_{ij})$ соотношение (2.82) имеет вид:

$$\tilde{H}_{12} = H_{12} + H_{11}S_{12} - S_{12}H_{22} = 0. \quad (2.83)$$

Искомый оператор S_{12} в общем случае не коммутирует с операторами H_{11} и H_{22} . Предположим, что для операторов H_{11} и H_{22} , которые являются суммами вращательных операторов и соответствующих колебательных энергий, решены уравнения Шредингера:

$$H_{11} |1m\rangle = E_m^{(1)} |1m\rangle, \quad (2.84)$$

$$H_{22} |2n\rangle = E_n^{(2)} |2n\rangle \quad (2.85)$$

и определены собственные функции $|1m\rangle$, $|2n\rangle$ и собственные значения $E_m^{(1)} = \varepsilon_1 + \varepsilon_{вр}^{(1m)}$; $E_n^{(2)} = \varepsilon_2 + \varepsilon_{вр}^{(2n)}$. Множества $E_m^{(1)}$ и $E_n^{(2)}$ для молекул типа асимметричного волчка в общем случае не пересекаются. В этом случае, как известно [9], уравнение (2.83) имеет решение, причем единственное, если для всех пар состояний $|1m\rangle$ и $|2n\rangle$ выполняется условие

$$\langle 1m | H_{12} | 2n \rangle / (E_m^{(1)} - E_n^{(2)}) < \kappa. \quad (2.86)$$

Предположим, однако, что среди значений $E_m^{(1)}$ и $E_n^{(2)}$ имеется хотя бы одна такая пара уровней $E_{J_{\tau_1}}^{(1)}$ и $E_{J_{\tau_2}}^{(2)}$, что это условие для них не выполняется. В этом случае оказывается невозможным полностью обратить в нуль оператор \tilde{H}_{12} . Поэтому, пользуясь неопределенностью в операторе \tilde{H}_{12} , обратим в нуль максимально возможное количество вкладов в этот оператор. Для этого возьмем в качестве оператора S_{12} выражение (здесь $P_\alpha = |\alpha\rangle\langle\alpha|$ — оператор проектирования на состояние $|\alpha\rangle$):

$$S_{12} = \sum_{mn} \frac{P_{1m} (-H_{12}) P_{2n}}{E_m^{(1)} - E_n^{(2)}} (1 - \delta_{m, \tilde{J}_{\tau_1 n}, \tilde{J}_{\tau_2}}). \quad (2.87)$$

Подставив оператор (2.87) в H_{12} (2.83), можно легко увидеть, что последний принимает вид

$$\widetilde{H}_{12} = P_{1\widetilde{\tau}_1} H_{12} P_{2\widetilde{\tau}_2}, \quad (2.88)$$

т. е. в недиагональном блоке остается только величина, порождаемая действительно резонирующими состояниями $|1\mathcal{J}\tau_1\rangle$ и $|2\mathcal{J}\tau_2\rangle$. Весьма важно, что операторы диагональных блоков при этом с точностью до малых поправок Δ^i совпадают с традиционными операторами H_{ii} [17].

Из сказанного следует, что эффективный вращательный оператор для рассматриваемых состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ имеет вид:

$$\widetilde{H}_{ij} = \left(\begin{array}{c|c} \widetilde{H}_{11} & \widetilde{H}_{12} \\ \hline \widetilde{H}_{21} & \widetilde{H}_{22} \end{array} \right). \quad (2.89)$$

Для определения собственных значений оператора (2.89) построим числовую матрицу $\widetilde{H}_{JK, J'K'} = \langle JK | \widetilde{H}_{ij} | J'K' \rangle$, например, на функциях $|JK\rangle$, в которых диагональные блоки \widetilde{H}_{11} и \widetilde{H}_{22} будут иметь блочно-диагональный по квантовому числу J вид, а в недиагональных блоках отличным от нуля будет лишь диагональный «суб-блок», соответствующий квантовому числу $J \neq \mathcal{J}$.

Рассмотрим случай $J \neq \mathcal{J}$, т. е. совокупность нерезонирующих колебательно-вращательных состояний. При этом каждая из получившихся подматриц матрицы (2.89) будет с точностью до вы-

ражения $\langle JK | \Delta_{(j, \widetilde{\tau}_1, \widetilde{\tau}_2)}^i | JK \rangle$ совпадать с соответствующей подматрицей матрицы оператора H_{ii} , имеющего вид вращательного оператора изолированного колебательного состояния. Как показывают численные оценки [17], поправки $\langle JK | \Delta^i | J'K' \rangle$ являются малыми величинами, в худшем случае порядка нескольких обратных сантиметров.

Поскольку поправки $\langle JK | \Delta^i | JK' \rangle$ являются малыми величинами, то при решении обратной спектроскопической задачи их можно оценить численно, используя нулевое приближение для вращательных, центробежных и резонансных постоянных. Для большинства легких молекул вращательные и наиболее существенные из центробежных постоянных могут быть оценены достаточно корректно практически для любого колебательного состояния. В частности, как показывают оценки для одного из наиболее сложных случаев — молекулы типа H_2O , относительные ошибки в оценках вращательной постоянной A не превышают 1—2%, для вращательных постоянных B и C не превышают десятых долей процента. Достаточно корректно могут быть оценены центробежные и резонансные постоянные, их влияние на абсолютные значения величин Δ^i . С учетом этого могут быть оценены относительные и абсолютные погрешности в значениях рассчитанных поправок

$$\langle JK | \Delta^i | JK' \rangle.$$

После того как численно определены поправки $\langle JK|\Delta^i|JK'\rangle$, может быть решена задача определения вращательных и центробежных постоянных оператора H_{11} . При этом искомые параметры должны наилучшим образом описывать не экспериментальные значения уровней энергии, а эти значения, соответствующим образом откорректированные с помощью рассчитанных поправок. Здесь следует иметь в виду, что и экспериментальные значения уровней энергии и рассчитанные поправки определены с некоторыми ошибками. В том случае, когда ошибки в значениях поправок Δ^i превосходят погрешности в значениях энергетического уровня, целесообразно состояния, ответственные за появление соответствующих поправок, рассматривать как резонирующие и, следовательно, исключить из данного рассмотрения (здесь рассматривался случай резонансного взаимодействия только одной пары колебательно-вращательных состояний. Обобщение на случай большего числа резонирующих состояний может быть без труда проделано).

Рассмотрим случай $J = \tilde{J}$. При этом соответствующая подматрица будет иметь вид

$$\left(\begin{array}{c|c} \langle \tilde{J} \dots | H_{11} | \tilde{J} \dots \rangle & \langle \tilde{J} \dots | H_{12} | \tilde{J} \dots \rangle \\ \hline \langle \tilde{J} \dots | H_{21} | \tilde{J} \dots \rangle & \langle \tilde{J} \dots | H_{22} | \tilde{J} \dots \rangle \end{array} \right). \quad (2.90)$$

Выражения в недиагональных блоках матрицы (2.90) являются функциями лишь резонансных постоянных.

Важно, что оператор H_{11} , стоящий в диагональном блоке, это тот же самый оператор, параметры которого определены путем обработки энергетического спектра нерезонирующих состояний (см. выше). Это означает, что анализируя резонирующие состояния, можно параметры оператора H_{11} просто фиксировать такими, какими они определены выше из нерезонирующих состояний. Отметим здесь важное для приложений обстоятельство. Поскольку с помощью матрицы (2.90) описывается энергетический спектр резонирующих состояний, которые сильно взаимодействуют с отдельными колебательно-вращательными состояниями второго колебательного состояния $|2\rangle$, то, несомненно, на численные значения энергетических уровней состояния $|1\rangle$ будут оказывать существенное влияние изменения не только резонансных параметров, но и вращательных и центробежных постоянных оператора H_{22} . Поэтому совокупность резонирующих колебательно-вращательных состояний колебательного состояния $|1\rangle$ может использоваться для определения не только резонансных постоянных оператора H_{12} , но также и параметров оператора H_{22} состояния $|2\rangle$, несмотря на отсутствие экспериментальной информации об энергетическом спектре этого состояния.

В заключение отметим, что сделанные выводы справедливы не только для задач молекулярной спектроскопии, но и для любых задач физики, решение которых допускает в некотором приближении разделение переменных, функцией которых является гамльтониан исследуемой системы.

2.4.4. Количественные методы и результаты расчета электрооптических постоянных молекул атмосферных газов

Характеристики взаимодействия электромагнитного излучения с молекулами существенно определяются электрооптическими параметрами последних. Так при расчете поглощения излучения важную роль играет дипольный момент молекулы, зависимость которого от внутренних координат наиболее точно восстанавливается из экспериментальных данных об интенсивностях КВ полос и отдельных линий путем решения обратной задачи. В выражение для интенсивности входит квадрат модуля матричного элемента оператора дипольного момента в базисе колебательно-вращательных волновых функций состояний, между которыми происходит переход. Зная экспериментальные значения интенсивностей S различных КВ-линий, принадлежащих к разным полосам, и формулы, связывающие S с дипольным моментом, можно найти последний путем подгонки с помощью метода наименьших квадратов [7]. Учитывая громоздкость общего математического аппарата, проиллюстрируем решение задачи определения дипольного момента на примере H_2O — основного поглощающего вещества воздуха.

В колебательно-вращательном спектре H_2O наиболее характерно проявляются различные внутримолекулярные эффекты, такие как колебательно-вращательное взаимодействие и резонансы различного типа. Это затрудняет использование величин интегральных интенсивностей для нахождения производных дипольного момента и заставляет решать обратную электрооптическую задачу на основе интенсивностей КВ-линий.

Проявление КВ-взаимодействия в интенсивностях линий основных полос, составных и первых обертонов молекул типа асимметричного волчка в первом порядке теории возмущений может быть представлено в виде трехпараметрического F -фактора для малых значений вращательного квантового числа J и $\Delta\tau = K'_a - K'_c - K_a - K_c$, а именно,

$$F = \left(1 + \alpha + \beta m + \gamma \frac{C(K)}{C} + \dots \right)^2. \quad (2.91)$$

Величина m принимает следующие значения, зависящие от характера полосы:

$$m = \begin{cases} \begin{pmatrix} -J & P \\ 0 & Q \\ J+1 & R \end{pmatrix} & \text{— параллельные полосы,} \\ \\ \begin{pmatrix} J & P \\ 0 & Q \\ -(J+1) & R \end{pmatrix} & \text{— перпендикулярные полосы.} \end{cases}$$

α , β , γ — искомые спектроскопические параметры F — фактора, а выражения, связывающие их с молекулярными постоянными, приведены в [8].

Значения параметров F -фактора для молекулы водяного пара

Полоса	N	α	β	γ	σ_{γ} %	σ_{β} %	ρ_{12}	ρ_{13}	ρ_{23}
ν_1	21	$(7,67 \pm 3,26) \cdot 10^{-2}$	$-(2,0 \pm 0,14) \cdot 10^{-1}$	$(5,26 \pm 0,84) \cdot 10^{-2}$	15 ÷ 20	13	$5,3 \cdot 10^{-3}$	0,17	0,34
ν_2	74	$(7,98 \pm 1,40) \cdot 10^{-2}$	$-(9,53 \pm 0,23) \cdot 10^{-2}$	$-(3,9 \pm 0,20) \cdot 10^{-2}$	15 ÷ 20	7	0,85	0,51	0,12
ν_3	54	$-(4,78 \pm 1,00) \cdot 10^{-2}$	$(2,48 \pm 0,16) \cdot 10^{-2}$	$-(1,9 \pm 0,20) \cdot 10^{-2}$	12	12	0,39	0,07	0,31
$\nu_1 + \nu_2$	20	$-(5,93 \pm 2,39) \cdot 10^{-2}$	$(1,68 \pm 0,76) \cdot 10^{-2}$	$-(2 \pm 0,88) \cdot 10^{-2}$	10 ÷ 20	15	0,32	0,38	0,67
$\nu_2 + \nu_3$	131	$-(5,95 \pm 0,48) \cdot 10^{-2}$	$(0,54 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	$-(3 \pm 8) \cdot 10^{-4}$	10 ÷ 20	9	0,33	0,18	0,16
$2\nu_2$	121	$(6,92 \pm 0,92) \cdot 10^{-2}$	$-(3,85 \pm 0,40) \cdot 10^{-2}$	$-(1,86 \pm 0,39) \cdot 10^2$	20	10	0,49	0,4	0,35

Примечание. N — число обрабатываемых линий; α , β , γ — параметры F -фактора; σ_{α} — ошибка эксперимента; σ_{β} — среднее относительное отклонение для восстановленных значений интенсивностей; ρ_{12} , ρ_{13} , ρ_{23} — коэффициенты корреляции.

$C(K)$ и C — функции, зависящие от вращательных квантовых чисел и собственных векторов матрицы эффективного гамильтониана [8] и вычисляемые для каждой линии. Интенсивность КВ-линий рассматриваемых полос вычислялась по формуле

$$S_{i, \text{эксп}}(VR \rightarrow V'R') = S_{i, \text{жв}} \left[1 + \alpha(V, V') + \beta(V, V') m_i + \gamma(V, V') \frac{C_i(K)}{C_i} + \dots \right]^2, \quad (2.92)$$

где $S_{i, \text{жв}}$ — интенсивность линии, рассчитанная по модели жесткого волчка (модель, в которой внутримолекулярными взаимодействиями пренебрегают). Индекс i в формуле (2.92) — номер линии в полосе; $S_{i, \text{эксп}}$ — экспериментальные значения интенсивностей, и с каждой из этих величин связано стандартное отклонение σ_i .

С помощью метода наименьших квадратов решается переопределенная система N линейных уравнений относительно трех неизвестных параметров α , β и γ . Метод наименьших квадратов позволяет дать оценку искомым параметрам, соответствующую минимуму невязки, найти матрицу их корреляций и стандартное отклонение в смысле несмещенных оценок. В [8] обработаны интенсивности КВ-линий шести полос v_1 , v_2 , v_3 , v_1+v_2 , v_2+v_3 и $2v_2$ спектра водяного пара. Рассчитанные значения параметров и коэффициенты корреляций между ними приведены в табл. 2.4. Из анализа представленных в таблице значений величин следует, что используемая переносная трехпараметрическая модель F -фактора хорошо восстанавливает значения интенсивностей для вращательного квантового числа $J \sim 10$ и $\Delta t \sim 0. . . 2$, и может быть использована для обработки. Средняя относительная ошибка восстановления для всех шести полос сравнима с ошибкой эксперимента, либо меньше ее.

Для извлечения дальнейшей информации о производных дипольного момента выбирались только значения параметра β , так как выражения для α и γ содержат отношения производных. Значение и знак параметра β зависят от значений и относительных знаков первых производных тензора инерции. Знаки производных тензора инерции, зависящие от форм колебаний в молекуле, выбраны в соответствии с рис. 2.2. Значение постоянного дипольного момента при таком выборе системы координат имеет отрицательный знак. В табл. 2.5 приведены результаты определения

Таблица 2.5

Первые производные дипольного момента молекулы H_2O

Источник	[13]	[15]	[26]	[29]	[27, 34]	[7]
D_y^1	-0,0605	0,0130	0,0238	-0,0216	-0,0217	-0,0198
D_y^2	-0,1597	0,0277	0,1713	0,161	0,1794	-0,2060
D_x^3	-0,0711	0,0950	0,1009	0,095	0,0971	-0,1110

Примечание. В расчетах использовалось значение D_y^0 , равное $(-1,884)$ Д.

значений первых производных дипольного момента H_2O . Заметим, что рассчитанные производные отрицательны. Это определяется изменением электронной плотности при данном (см. рис. 2.2) выборе форм колебаний. Значения первых производных (столбцы табл. 2.5) отличаются знаками, т. е. авторы расчетов используют различные формы колебаний и системы координат.

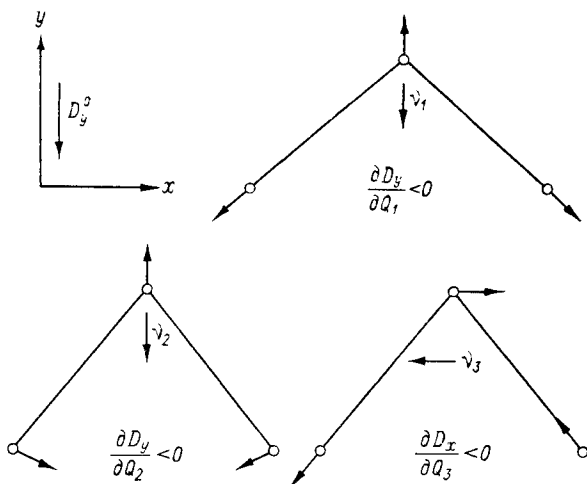


Рис. 2.2. Формы колебаний в молекуле H_2O и соответствующие знаки производных дипольного момента.

Анализ данных табл. 2.5 показывает, что результаты работ [13, 15] не совпадают с результатами четырех последних, близких между собой. Это различие возникает из-за того, что в [13, 15] производные находились из интегральных интенсивностей полос, при определении которых КВ-взаимодействием пренебрегают.

Отметим, что значения производных по данным [27, 34] и [7] близки, но если авторы [27, 34] проводили подгонку по резонансной модели с 14 параметрами, то в [7] была использована нерезонансная модель всего с тремя параметрами.

ГЛАВА 3. СИСТЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВЫЧИСЛЕНИЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ МОЛЕКУЛ

Четко выраженная тенденция современного развития математики, физики, химии и других естественных наук заключается во все более возрастающем применении методов, основанных на использовании систем аналитических вычислений (САВ) с помощью ЭВМ.

В качестве примера эффективного использования САВ могут быть рассмотрены проблемы молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Особенность современной молекулярной спектроскопии состоит в том, что в теории возмущений, являющейся в настоящее время математической основой количественного описания КВ-спектров, необходимо учитывать высокие порядки приближений для получения точности, сравнимой с точностью современных экспериментальных методов лазерной и фурье-спектроскопии. Так при интерпретации, экспериментально зарегистрированного спектра СО [19] и I₂ [20] возникает необходимость учета констант $Y_{6,0}$ и $Y_{9,0}$, которые соответствуют 10-му и 16-му порядкам теории возмущений, а при анализе чисто вращательного спектра водяного пара получены постоянные [11], для вычисления которых необходимо использовать 12-й порядок теории возмущений. Указанные требования практически не могут быть реализованы традиционными методами. В Институте оптики атмосферы СО АН СССР при содействии сотрудников Вычислительного центра СО АН СССР в последние годы разработаны алгоритмы соответствующих аналитических вычислений с помощью ЭВМ.

В этой главе излагаются впервые предложенные на основе метода контактных преобразований (КП) алгоритмы соответствующих аналитических вычислений с помощью ЭВМ, которые реализованы на БЭСМ-6 в виде САВ, которая позволяет организовать вычисления таким образом, что формулы для спектроскопических констант молекулы выводятся непосредственно на ЭВМ без проведения каких-либо «ручных выкладок». В этом ее принципиальное отличие от всех алгоритмов и программ, ранее использованных в молекулярной спектроскопии [17] и ориентированных на получение численных значений, а не формул. Отметим, что для двухатомных молекул система аналитических вычислений была разработана еще до появления универсальных языков аналитических вычислений, на основе языка фортран [8].

3.1. Принципы построения САВ для решения задач теории КВ-спектров молекул

3.1.1. Общая характеристика аналитических вычислений на ЭВМ

Методической основой развитой в [3, 4] и описываемой ниже САВ является обобщенный метод КП, все операции которого в высокой степени алгоритмизованы. Разработано несколько версий программ для разных типов молекул. Общими моментами в них являются следующие:

а) в машинную память записывается информация о КВ-гамильтониане молекулы: зависимость от операторов p_i , q_j , J_α и молекулярных параметров (МП) в виде упорядоченных соподчиненных массивов данных;

б) для этих массивов формулируется схема разложения КВ-гамильтониана и правила перехода к представлению вторичного квантования;

в) алгоритмизируются рекуррентные формулы и коммутационные соотношения для колебательно-вращательных операторов;

г) формулируются правила преобразования массивов в памяти ЭВМ, соответствующих решению коммутаторных уравнений (т. е. действию супероператоров $\langle \dots \rangle'$ и $\frac{1}{D'} (\dots)$);

д) формулируются правила приведения подобных членов на операторном уровне;

е) реализуется способ преобразования информации в памяти ЭВМ, соответствующий замене переменных в гамильтониане молекулы при переходе к другим формам разложения потенциала;

ж) реализуется преобразование массивов, соответствующее аналитическим операциям с функциями от МП, включающих приведение подобных, перемножение формул, сокращение дробей и т. д.;

з) задаются правила вычисления матричных элементов.

В результате на печать ЭВМ выводится вся информация об эффективном гальмитониане (оперативный тип члена, зависимость от квантовых чисел и от МП), о спектроскопических параметрах (СП) и S_n -генераторах КП.

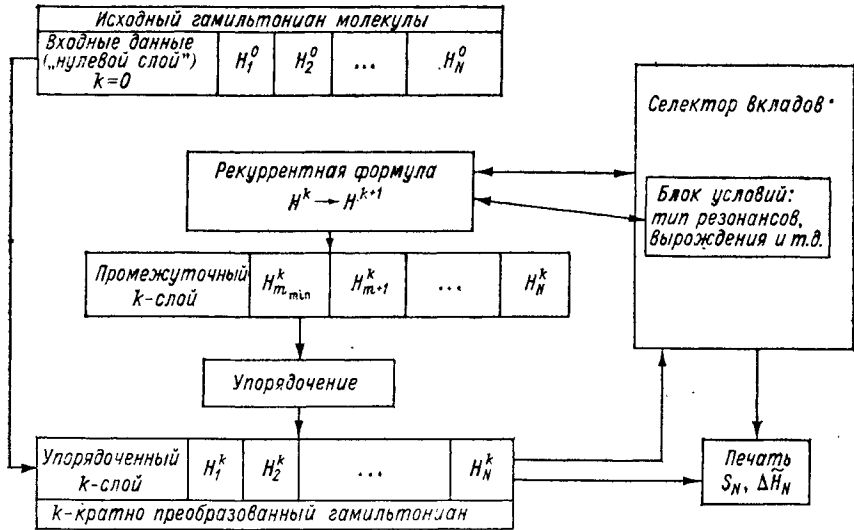
Отметим, что в молекулярной спектроскопии до работы [3] аналитические вычисления СП на ЭВМ не проводились. Двухатомная версия САВ, изложенная в п. 3.2, является, по-видимому, одним из первых примеров реализации отечественных специализированных систем аналитических преобразований на ЭВМ в физических исследованиях.

Обзор последних исследований по САВ выполнен В. П. Гердтом, О. В. Тарасовым и Д. В. Ширковым [9]. В нем подчеркивается, что прогресс во многих областях науки, использующих методы теории возмущений, связывается в будущем с развитием систем аналитических вычислений, которые «можно рассматривать, как мощный и практически единственный инструмент решения... задач, требующих непомерно больших затрат ручного труда и очень чувствительных к потере точности при численном решении».

3.1.2. Алгоритм САВ на основе обобщенного метода контактных преобразований

Алгоритм САВ предусматривает возможность получения формул для спектроскопических параметров в случае невырожденных, вырожденных и резонирующих состояний молекул любого типа симметрии. Хранение информации и ее преобразования проводятся на четырех уровнях. Общая блок-схема алгоритма приведена в табл. 3.1.

Блок-схема алгоритма САВ



1-й уровень детализации. На этом уровне описывается общая структура метода КП. Каждой поправке в k -кратно преобразованном гамильтониане $H_n^{(k)}$ сопоставляется массив H_n^k , нумеруемый двумя индексами n, k . В памяти ЭВМ массивы H_n^k располагаются «слоями». В «нулевом слое» записывается исходная информация о непреобразованном КВ-гамильтониане молекулы. Переход к следующему слою соответствует контактному преобразованию $H^{(k+1)} = \exp(iS_k) H^{(k)} \exp(-iS_k)$ и осуществляется с помощью рекуррентных преобразований над массивами.

Рекуррентное соотношение $H^{k-1} \rightarrow H^k$ для массивов САВ, соответствующее k -му контактному преобразованию гамильтониана молекулы ($n > k > 0$), имеет вид:

$$H_n^k = S(H_n^{k-1}) \cdot \left\{ \dots \cdot \left[S(H_n^{k-1}) \cdot \Phi_0 + \Phi_1 \right] + \dots + \Phi_{\left[\frac{n}{k} \right] - 1} \right\} + \Phi_{\left[\frac{n}{k} \right]}$$

где

$$\Phi_m = \frac{1 - \binom{k}{n} \delta}{\left(\left[\frac{n}{k} \right] - m \right)!} H_{n-k}^{k-1} \left(\left[\frac{n}{k} \right] - m \right) + \frac{\delta (1 - \delta_m)}{\left[\frac{n}{k} \right]!} \langle H_n^{k-1} \rangle,$$

$$\delta = \begin{cases} \delta \left[\frac{n}{k} \right] \cdot \frac{n}{k} & \text{для } m < 2, \\ 0 & \text{для } m \geq 2. \end{cases}$$

После этого предыдущий слой стирается.

По-существу, на 1-м уровне ЭВМ выводит общие формулы метода КП в нерекуррентном виде. Входным числом является N -порядок теории возмущений. Вычисления оканчиваются, как только рассчитан массив с $k = \left\lceil \left\lceil \frac{N}{2} \right\rceil \right\rceil$. После этого селектор (табл. 3.1) выводит на печать массивы $\Delta \tilde{H}_n = \langle H^{[n/2]} \rangle'$ и $S_n = S(H_n^{n-1})$; $n = 1, 2, \dots, N$.

2-й уровень. На втором уровне описывается структура массивов H_n^k конкретно для КВ-гамильтониана. Согласно [15] в КВ-гамильтониане нормальной молекулы выделяются группы членов с одинаковыми степенями колебательных и вращательных операторов. В САВ эти группы членов описываются массивами, нумеруемыми натуральными индексами (c, d).

Таблица 3.2

Схема последовательной записи массивов H_n^k в памяти ЭВМ

В качестве иллюстрации приведены массивы $H_n^{(k)}$, которые необходимо рассчитать для того, чтобы найти аналитический вид поправки $\tilde{\Delta H}_8$ (с учетом теоремы Вигнера), k — номер преобразования

k	Порядок операторов								
	λ^0	λ^1	λ^2	λ^3	λ^4	λ^5	λ^6	λ^7	λ^8
0	H_0	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6	H_7	$\langle H_8 \rangle$
1		$H_1^{(1)}$	$H_2^{(1)}$	$H_3^{(1)}$	$H_4^{(1)}$	$H_5^{(1)}$	$H_6^{(1)}$		$\langle H_8^{(1)} \rangle$
2			$H_2^{(2)}$	$H_3^{(2)}$	$H_4^{(2)}$	$H_5^{(2)}$			$\langle H_8^{(2)} \rangle$
3				$H_3^{(3)}$	$H_4^{(3)}$				$\langle H_8^{(3)} \rangle$
4									$\langle H_8^{(4)} \rangle$

В «нулевом слое» (исходный КВ-гамильтониан) *

$$H_n^0 = (n + 2.0) + (n + 1.1) + (n.2),$$

где $(n + 2.0)$ — массив ангармонических членов, $(n + 1.1)$ — кориолисовых членов, $(n.2)$ — членов, возникающих при разложении тензора инерции.

Для массивов, соответствующих k -кратно преобразованному гамильтониану (табл. 3.2),

$$H_n^k = \sum_{c,d} (c, d) \quad \text{при условии } \sigma = n, \quad (3.1)$$

* При $n=1$ добавляется член (0.2).

где $\sigma \equiv c + d - 2$ — называется текущим порядком члена (c, d) . Второй уровень детализации служит для того, чтобы в процессе вычислений выполнять только те операции, которые дают вклад в определенный спектроскопический параметр, пользуясь символической алгеброй $r^c J^d$ членов.

Для массивов 2-го уровня определены операции

$$(a, b) \cdot (c, d) = \delta_V (a, b) \cdot (c, d)_V + \delta_R (a, b) \cdot (c, d)_R, \quad (3.2)$$

где первый член соответствует колебательному коммутатору

$$(a, b) \cdot (c, d)_V = (a + c - 2, b + d), \quad (3.3)$$

а второй — вращательному коммутатору

$$(a, b) \cdot (c, d)_R = (a + c, b + d - 1), \quad (3.4)$$

$$\delta_V \text{ и } \delta_R = \begin{cases} 0 & \text{случаи, когда } \delta_V \text{ или } \delta_R = 0, \\ 1 & \text{указываются селектором (см. табл. 3.1).} \end{cases}$$

Операции метода КП переводят массив (c, d) сам в себя

$$S(c, d) \equiv \frac{1}{D^r} (c, d) \rightarrow (c, d), \quad \langle (c, d) \rangle' \rightarrow (c, d).$$

Схема вкладов в определенную группу спектроскопических параметров $\widetilde{(c, d)}$ в эффективном гамильтониане может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned} \widetilde{(c, d)} &= \sum (c_1, d_1) \cdot (c_2, d_2) \cdot \dots \cdot (c_k, d_k), \\ \tilde{c} &= \sum_i c_i - 2n_V, \quad \tilde{d} = \sum_i \Omega_i - n_R, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где n_V — число колебательных коммутаторов и n_R — число вращательных коммутаторов.

3-й уровень. Описывается структура каждой группы членов (c, d) , входящих в H_n^k . Массив (c, d) формируется как совокупность элементов $h_{(pq|r)}$, идентифицируемых в памяти ЭВМ по векторным признакам pqr , каждому элементу $h_{(pq|r)}$ сопоставляется функция от молекулярных параметров $f(\omega_i, X_j)$

$$(c, d) = \sum f_{pqr}(\omega_i, X_j) h_{(pq|r)}. \quad (3.6)$$

Каждый элемент $h_{(pq|r)}$ в памяти ЭВМ соответствует отдельному колебательно-вращательному оператору

$$h_{(pq|r)} = {}^{(-)t} V_{pq} R_r. \quad (3.7)$$

Число t определяет четность оператора (3.7) относительно инверсии времени (или комплексного сопряжения).

На 3-м уровне существуют различные взаимозаменяемые версии алгоритма САВ, основанные либо на фиксировании индексов

колебательных мод, либо на суммировании по «немым индексам», либо на формализме неприводимых тензорных операторов [13], в последнем случае в качестве компонент векторов \mathbf{p} и \mathbf{q} указываются неприводимые представления колебательных сомножителей и их тензорных связываний $\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma_{12})\Gamma_3(\Gamma_{123})$ и т. д., а в качестве компонент вектора $\mathbf{r} = \{\Omega, k, n, \Gamma\}$ — степень вращательных операторов, ранг, мультиплетность и неприводимое представление по группе симметрии молекулы.

Рассмотрим наиболее простую версию, основанную на фиксированных индексах; коммутационные соотношения, соответствующие двум другим версиям, приведены в [10].

Пусть молекула имеет k колебательных степеней свободы. С использованием векторных обозначений $\mathbf{n} = \{n_1, n_2, \dots, n_k\}$, $\mathbf{m} = \{m_1, m_2, \dots, m_k\}$ любой колебательный оператор можно записать в виде разложения по базису, состоящему из одночленов

$$V_{\mathbf{nm}} = (a_1^{+n_1} a_1^{m_1}) (a_2^{+n_2} a_2^{m_2}) \dots (a_k^{+n_k} a_k^{m_k}). \quad (3.8)$$

В определение (3.7) входят эрмитовы комбинации

$$\begin{aligned} (+)V_{\mathbf{nm}} &= V_{\mathbf{nm}} + \text{э. с} = V_{\mathbf{nm}} + V_{\mathbf{mn}}, \\ (-)V_{\mathbf{nm}} &= i(V_{\mathbf{nm}} - \text{э. с}) = i(V_{\mathbf{nm}} - V_{\mathbf{mn}}), \end{aligned} \quad (3.9)$$

первая из которых четна, а вторая нечетна относительно инверсии времени. Вращательный оператор $R_{\mathbf{r}}$ в (3.7) можно представить в виде

$$R_{\mathbf{r}} = (J_x^{r_1} J_y^{r_2} J_z^{r_3} + J_z^{r_3} J_y^{r_2} J_x^{r_1}), \quad (3.10)$$

где $\mathbf{r} = \{r_1, r_2, r_3\}$. Индексы суммирования в (3.6) должны удовлетворять соотношениям:

$$p + q = c, \quad r = d, \quad (3.11)$$

где $p = \sum_i p_i$, $q = \sum_i q_i$, $r = \sum_i r_i$. Для слагаемых (3.6) в гамильтониане $t=r$ и для слагаемых в S -генераторах $t=r+1$.

Для элементов $h_{(\mathbf{pq}|\mathbf{r})}$, $h'_{(\mathbf{p}'\mathbf{q}'|\mathbf{r}')}$ определены операции $(h \circ h')_V$ и $(h \circ h')_R$, соответствующие вычислению V и R слагаемых в колебательно-вращательных коммутаторах:

$$\begin{aligned} (h_{(\mathbf{nm}|\mathbf{r})} \circ h_{(\mathbf{pq}|\mathbf{\rho})})_V &= \frac{1}{2} [(-)^{r+1} V_{\mathbf{nm}}, (-)^{\rho} V_{\mathbf{pq}}]_- [R_{\mathbf{r}}, R_{\mathbf{\rho}}]_+, \\ (h_{(\mathbf{nm}|\mathbf{r})} \circ h_{(\mathbf{pq}|\mathbf{\rho})})_R &= \frac{1}{2} [(-)^{r+1} V_{\mathbf{nm}}, (-)^{\rho} V_{\mathbf{pq}}]_+ [R_{\mathbf{r}}, R_{\mathbf{\rho}}]_-. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Результат операций (3.12) может быть записан как сумма элементов h с определенными коэффициентами. Как правило, достаточно рассчитать главный вклад в СП, учитывая старшие степени в коммутаторах (3.12), правила операций над элементами $h_{(\mathbf{pq}|\mathbf{r})}$ массивов в этом случае приведены в табл. 3.3, полное выражение для всех вкладов — в [11].

Операции над элементами массивов в САВ (на 3-м уровне вычислений)

V-коммутаторы

$$(h_{(pq|r)} \circ h_{(v|\mu|\rho)})v = T \sum_i' (\beta_i h_{(p+v-1_i|r+p)} + (-1)^{\rho^2} \beta_i h_{(p+\mu-1_i, q+v-1_i|r+p)})$$

R-коммутаторы

$$(h_{(p, q|r)} \circ h_{(v, \mu|\rho)})R = T \sum_{j=1}^3 \theta_j (h_{(p+v, q+\mu|r+p+2j-E)} + (-1)^{\rho} h_{(p+\mu, q+v|r+p+2j-E)})$$

Обозначения:

$$\beta_i = \frac{1}{2} (q_i v_i - p_i \mu_i)$$

$$\theta_i = \frac{1}{2} (q_i \mu_i - p_i v_i)$$

$$\vec{E} = \{1, 1, 1\}$$

$$1_i = \left\{ \begin{array}{c} 0 \dots 1 \dots 0 \\ i \end{array} \right\}$$

$$2_i = \left\{ \begin{array}{c} 0 \dots 2 \dots 0 \\ i \end{array} \right\}$$

$$\theta = [p, r]$$

T — оператор перестановки индексов pq у $h_{pq|r}$ в порядке возрастания их норм

Операции метода КП

$$S(h_{(pq|r)}) \equiv \frac{1}{D^r} (h_{(pq|r)}) = \frac{h_{(pq|r)} - \langle h_{(pq|r)} \rangle'}{(\vec{\omega}, \vec{p}) - (\vec{\omega}, \vec{q})}$$

$$\langle h_{(pq|r)} \rangle' = \delta_{(\Omega, p), (\Omega, q)} h_{(pq|r)}$$

$$(\omega, p) = \sum_{i=1}^N \omega_i p_i$$

4-й уровень. На этом уровне каждому элементу h из массива $(c, d) \in H_n^k$ сопоставляется дробно-рациональная функция

$$f(X, \omega) = \sum_{s_1 \dots s_m} X_1^{s_1} X_2^{s_2} \dots X_n^{s_n} \frac{\sum_{\mathbf{m}} s_{\kappa_1}^{\mathbf{m}} (\omega_1^{m_1} \times \dots \times \omega_k^{m_k})}{\sum_{\mathbf{t}} s_{\kappa_2}^{\mathbf{t}} (\omega_1^{t_1} \times \dots \times \omega_k^{t_k})}, \quad (3.13)$$

где $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_k$ — частоты нормальных колебаний молекулы и X_k — молекулярные параметры:

$$\{X_k\} = \left\{ K_{ijl}, \mu_{\alpha\beta}^{ij \dots l}, \frac{\xi_{ij}^{\alpha}}{(\omega_i \omega_j)^{1/2}}, \dots \right\}. \quad (3.14)$$

В памяти ЭВМ каждой аналитической функции (3.13) ставится во взаимно-однозначное соответствие массив численных значений двухкомпонентной функции κ

$$f(X, \omega) \leftrightarrow \kappa \begin{pmatrix} \mathbf{S} \\ \mathbf{m} \\ \mathbf{t} \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

заданной на множестве векторных аргументов $\mathbf{S} = \{S_1, S_2, \dots\}$, $\mathbf{m} = \{m_1, \dots, m_k\}$, $\mathbf{t} = \{t_1, \dots\}$ с натуральными компонентами S_i, m_i, t_i

$$\kappa = \begin{bmatrix} \kappa_1 \\ \kappa_2 \end{bmatrix}, \quad (3.16)$$

где

$$\kappa_1 = \kappa_1 \begin{pmatrix} S_1 S_2 \dots \\ m_1 \dots m_k \\ t_1 \dots t_k \end{pmatrix}, \quad \kappa_2 = \kappa_2 \begin{pmatrix} S_1 S_2 \dots \\ m_1 \dots m_k \\ t_1 \dots t_k \end{pmatrix}.$$

Функция (3.16) является образом аналитического выражения (3.13) в памяти ЭВМ, однако она задается численно как некоторая специальная функция, которая в алгоритме называется весовой [8, 13], поскольку ее значения определяет «вес» (т. е. вклад) каждой разрешенной комбинации молекулярных параметров в (3.13).

Всем операциям над аналитическими функциями f (умножение, сложение, приведение подобных членов, приведение частотных множителей к общему знаменателю и т. д.) в САВ поставлены в соответствие операции над численными значениями компонент «весовой спецфункции» (3.16), которые выполняются на ЭВМ.

3.1.3. Программная реализация САВ

Алгоритм аналитических вычислений СП в различных версиях реализован в виде пакета программ для ЭВМ БЭСМ-6, содержащего около 70 программ, допускающих независимое использова-

ние. Исходными данными, вводимыми в ЭВМ, являются: N — порядок теории возмущений, k — число колебательных степеней свободы, условие на частоты колебаний (т. е. резонансное условие или условие вырожденности) и пара чисел (c, d), определяющая тип члена $r^c J^d$ в эффективном гамильтониане, для которого нужно получить аналитическое выражение.

Программная реализация развитой в работе САВ существует в версии «Капгоор» [3, 4, 8] и в версии — АА [1]. Версия «Капгоор» составлена на языке фортран и основана на специализированной системе аналитических преобразований функций от молекулярных параметров. В этой версии на печать ЭВМ выводятся значения весовой функции, которые указывают, какие комбинации молекулярных параметров дают вклад в данный спектроскопический параметр и с каким коэффициентом, т. е. однозначно интерпретируются как аналитические выражения.

Версия — АА использует систему «Авто-аналитик» [2], обеспечивающую динамический обмен массивов формул с внешними запоминающими устройствами ЭВМ и его подсистему [13] для преобразования дробно-рациональных функций от молекулярных параметров, нахождения общего делителя и сокращения дробей. Полученные аналитические выражения выводятся на печать ЭВМ в символьном виде, аналогичном обычной записи формул. Примеры полученных аналитических соотношений для трехатомных молекул симметрии при наличии ангармонических резонансов ($\omega_1 \approx 2\omega_2$) и резонансов Кориолиса ($\omega_1 \approx \omega_3$) приведены в [13]. В соответствии с алгоритмом САВ полученные аналитические выражения выводятся на печать последовательно на четырех уровнях. Допустимая длина формул на каждом уровне — 16 000 символов, время расчета однократного коммутатора (на 3-м уровне) не превышает 1 с. Наибольшее число оригинальных результатов, полученных в работе с помощью САВ, относится к двухатомным молекулам. Для многоатомных молекул с помощью САВ к настоящему времени получены выражения для резонансных параметров типа $r^2 J^2$, $r^2 J^3$ и $r^3 J$, $r^3 J^2$ (молекулы типа асимметричного волчка, $k=3$). Отметим, что разработанная САВ содержит сменяемые блоки вычисления коммутационных соотношений базисных КВ-операторов и предусматривает возможность, при сохранении общей структуры, адаптации ее для проведения преобразований в тензорном формализме и для получения \mathcal{H}^{eff} жестких молекул.

3.2. САВ в теории спектров двухатомных молекул

Для синглетных электронных состояний двухатомных молекул развита САВ, структура которой иллюстрируется табл. 3.4, позволяющая получить решение задачи об установлении связи между параметрами потенциальной функции и определяемыми из эксперимента спектроскопическими константами.

Аналитические соотношения, полученные с помощью САВ для двухатомных молекул

Реализация прямой спектроскопической задачи		Порядок теории возмущений
$Y_{mj}^{(N)} = Y_{mj}^{(N)}(\omega, k_0, k_1, \dots, k_n)$	Потенциал в форме: Данхэма Симонса—Парра—Финлана Таккара Огилвье—Типпинга	$N_{\max} = 18$
Нахождение S_N -генераторов КП как функций от колебательных операторов, углового момента и параметров потенциала		$N_{\max} = 8$
Реализация обратной спектроскопической задачи		$N_{\max} = 10$
из данных по КВ-переходам: $k_n = f(U_{m,0}, U_{m,1})$ из данных по чисто вращательным переходам $k_n = \varphi(U_{m,1}, U_{n,2})$	Разложение потенциалов в форме: Данхэма Симонса—Парра—Финлана Таккара Огилвье—Типпинга	
Точные соотношения между изотопически инвариантными константами		
$U_{m,j} = \chi(U_{n,0}, U_{k,1})$ $U_{m,l} = \psi(U_{k,1}, U_{2,2})$	$m \geq 2$ m	$N_{\max} = 10$
Замкнутые соотношения, разделяющие в экспериментальных спектроскопических константах $\Delta_{mj}^{(S)}$ борн-оппенгеймеровские вклады ${}^{B-O}\Delta_{mj}^{(S)}$ и адиабатические-неадиабатические вклады $(\Delta_{mj}^{(S)} - {}^{B-O}\Delta_{mj}^{(S)})$ ${}^{B-O}\Delta_{mj}^{(S)} = F(U_{n,0}; U_{k,1})$		

3.2.1. Колебательно-вращательные энергии

Метод КП при условии $[\tilde{H}, H_0^c] = 0$ диагонализует H в базисе нулевого приближения

$$\langle vJ | \tilde{H} | v'J' \rangle_0 = E^{vJ} \delta_{vv'} \delta_{JJ'} \quad (3.17)$$

и, таким образом, позволяет непосредственно найти КВ-энергию молекулы. Форма записи преобразованного гамильтониана $\tilde{H} = F(a+a, \hat{J}^2)$ и, следовательно, форма записи энергии $E^{vJ} =$

Формы записи КВ-энергии двухатомных молекул в зависимости от способа упорядочения операторов a^\dagger, a

Формы упорядочения	Диагонализированный гамильтониан	Колевательно-вращательная энергия
1. Нормальная $a^{+r} a^l + a^{+l} a^r$	$\tilde{H} = \sum_{m_j} \mathcal{E}_{m_j} N^{[m]} \{J^2\}^l$	Факториальный многочлен * $E^{vJ} = \sum_{m_j} \mathcal{E}_{m_j} v^{[m]} \{J(J+1)\}^l$
2. Центральная $a^{+K} N^m + N^m a^K$	$\tilde{H} = \sum_{m_j} Q_{m_j} N^m \{J^2\}^l$	Многочлен по $E^{vJ} = \sum_{m_j} Q_{m_j} v^m \{J(J+1)\}^l$
3. Центральная $a^{+K} \left(N + \frac{1}{2}\right)^m + \left(N + \frac{1}{2}\right)^m a^K$	$\tilde{H} = \sum_{m_j} Y_{m_j} \left(N + \frac{1}{2}\right)^m \{J^2\}^l$	$E^{vJ} = \sum_{m_j} Y_{m_j} \left(v + \frac{1}{2}\right)^m \{J(J+1)\}^l$

* По определению, факториальный многочлен $v^{[n]} = v(v-1)\dots(v-n+1)$.

$=F(v, J(J+1))$ зависят от способа упорядочения операторов a^+ и a в гамильтониане (табл. 3.5). Поправки нечетного порядка равны нулю

$$\tilde{H} = H_0 + \Delta\tilde{H}_2 + \dots + \Delta\tilde{H}_{2n} + \dots,$$

$$E^{vJ} = E_0^{vJ} + \Delta E_2^{vJ} + \dots + \Delta E_{2n}^{vJ} + \dots$$

В диагонализированный гамильтониан \tilde{H} входят только члены типа $(2m, 2j) \sim \Gamma^{2m} \hat{j}^{2j}$ в обозначениях (3.1).

«Центральное упорядочение» a^+ и a приводит к традиционной форме Данхэма:

$$E^{vJ} = \sum_{mj} Y_{mj} \left(v + \frac{1}{2}\right)^m \{J(J+1)\}^j, \quad (3.18)$$

$$Y_{mj} = \sum_N Y_{mj}^{(N)} = Y_{mj}^{(l)} + Y_{mj}^{(l+4)} + Y_{mj}^{(l+8)} + \dots \quad (3.19)$$

$$\text{Здесь } m, j = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.20)$$

Каждая спектроскопическая константа Y_{mj} соответствует члену $(2m, 2j)$ в \tilde{H} .

Верхний индекс N соответствует порядку теории возмущений при нильсеновской схеме упорядочения

$$\Delta E_N^{vJ} \sim \lambda^N \omega \quad \text{при } v \sim 1, J \sim \lambda^{-1},$$

откуда следует $Y_{mj}^{(N)} \sim \lambda^{N+2j}\omega$.

«Нормальное упорядочение» a^+ и a приводит к энергии в форме факториального многочлена по v , введенной в работе [11]

$$E^{vJ} = \sum_{mj} \mathcal{E}_{mj} v^{[mj]} \{J(J+1)\}^j. \quad (3.21)$$

Позднее Гюнтером и др. [21] показано, что форма \mathcal{E} обладает преимуществами при обработке экспериментальных спектров. В силу того, что факториальные многочлены $v^{[n]}$, $v^{[m]}$ ортогональны (с весом), константы \mathcal{E}_{mj} более устойчивы относительно включения новых экспериментальных данных в обработку.

3.2.2. Аналитические выражения для спектроскопических параметров при степенном разложении потенциала

Потенциальная функция $W(r)$ взаимодействия ядер в молекуле обычно задается разложением в степенной ряд по координате Данхэма $\xi = (r - r_e)/r_e$, либо по безразмерной координате $q =$

$=\beta^{-1}(r - r_e)/r_e$, где $\beta = (2B_e/\omega)^{1/2}$ — приведенная вращательная постоянная*:

$$W(r) = k_0 \xi \{ 1 + k_1 \xi + k_2 \xi^2 + \dots + k_n \xi^n + \dots \}, \quad (3.22)$$

$$W(r) = \omega \left\{ \frac{1}{2} q^2 + \alpha_1 q^3 + \alpha_2 q^4 + \dots + \alpha_n q^n + \dots \right\}, \quad (3.23)$$

$$\alpha_n = \frac{1}{2} \beta^n k_n. \quad (3.24)$$

Если в (3.22) в качестве $W(r)$ взять потенциал Борна—Оппенгеймера, то данхэмовские параметры k_n не зависят от масс ядер, т. е. являются изотопически инвариантными. Если в потенциале $W(r)$ учтены адиабатические вклады, то возникающие при этом эффективные адиабатические коэффициенты ангармоничности k_n различны для разных изотопов молекулы.

Для двухатомных молекул САВ реализована в комплексе программ «Капгоор», в котором аналитическому выражению ставится в соответствии «весовая спецфункция» χ (см. (3.15), (3.16)), которая в случае одной колебательной моды является однокомпонентной и зависит от одного векторного аргумента \mathbf{t} . Текст одной из версий программы «Капгоор» на фортрane приведен в [7]. Зависимость спектроскопических констант типа $(2m, 2j)$ от МП (3.13) в N -м порядке теории возмущений принимает вид:

$$Y_{mj}^{(N)} = \omega \beta^{2j} \sum_{\mathbf{t}} \chi_{mj}^{(N)}(\mathbf{t}) \times \{ \beta^{t_0} \alpha_1^{t_1} \alpha_2^{t_2} \dots \alpha_n^{t_n} \} \quad (3.25)$$

или

$$Y_{mj}^{(N)} = \omega \beta^{2j+N} \sum_{\mathbf{t}} \tilde{\chi}_{mj}^{(N)}(\mathbf{t}) \times \{ k_1^{t_1} k_2^{t_2} \times \dots \times k_n^{t_n} \} \quad (3.26)$$

(и аналогично для \mathcal{E}_{mj} — постоянных). Суммирование проводится по показателям степеней $\mathbf{t} = \{t_0, t_1, t_2, \dots, t_n\}$, допустимым в данном порядке N .

Возможности ЭВМ БЭСМ-6 позволили получить аналитические выражения для Y_{mj} и \mathcal{E}_{mj} — параметров со следующими характеристиками:

- максимальный порядок теории возмущений $N_{\max} = 18$;
- максимальное значение степени колебательного квантового числа $m_{\max} = 7$;
- максимальное значение степени вращательного квантового числа $2j_{\max} = 20$;
- максимальный порядок ангармоничности, учтенный в расчете $n_{\max} = 12$ (при операторе $\alpha_{12} q^{14}$).

* Мы используем обозначение k_n для данхэмовских параметров, поскольку принятое в литературе обозначение a_n используется в работе для операторов уничтожения колебаний.

Пример расшифровки таблиц машинной выдачи, как аналитических формул для Y -параметров, а также набор полученных выражений до $N \leq 10$ приведен в [8].

3.2.3. S -генераторы контактных преобразований и волновые функции

Собственные функции $|vJ\rangle$ КВ-гамильтониана определяются генераторами КП

$$|vJ\rangle = \exp(-iS_1) \exp(-iS_2) \dots |v\rangle_0 |J\rangle_0, \quad (3.27)$$

где $|v\rangle_0$ и $|J\rangle_0$ — собственные функции гармонического осциллятора и жесткого волчка. Программы, входящие в САВ одновременно со спектроскопическими параметрами, выводят на печать ЭВМ аналитическую зависимость S_n -генераторов КП от колебательных операторов $(-)^{p+q} V_{pq} i(a^{+p} a^q - a^{+q} a^p)$, углового момента \hat{J}^2 и параметров $\omega, \beta, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$. Программа «Капгоор-II», текст которой на фортране приведен в [7], позволяет на БЭСМ-6 получить S -генераторы и, следовательно, волновые функции $|vJ\rangle$ до 8-го порядка теории возмущений и использовать их [13] для преобразования оператора дипольного момента

$$\langle vJ | M | v'J' \rangle = {}_0 \langle vJ | \tilde{M} | v'J' \rangle_0,$$

где $\tilde{M} = \dots e^{iS_3} e^{iS_2} e^{iS_1} M e^{-iS_1} e^{-iS_2} e^{-iS_3} \dots$

и проведения расчетов вероятностей горячих переходов

$$\begin{aligned} (v, J) \rightarrow (v, J'), & \quad (vJ) \rightarrow (v+1, J'), & \quad (v, J) \rightarrow (v+2, J'), \\ & \quad (v, J) \rightarrow (v+3, J') \end{aligned} \quad (3.28)$$

с применением к молекулам HCl, CO, HBr, HF [12].

3.3. Системы аналитических вычислений в теории спектров многоатомных молекул

Рассматриваемые в этом параграфе САВ построены на основе проекционных формулировок теории возмущений [15, 16]. В дополнение к элементам САВ, перечисленным п. 3.1, здесь вводится процедура упорядочивания некоммутирующих вращательных операторов при переходе от базиса J_x, J_y, J_z к J_{\pm}, J_z, J^2 без использования коммутационных соотношений.

Исходя из общего вида КВ-гамильтониана молекулы (см. п. 2.1) и учитывая характер необходимых для применения теории возмущений вычислений, можно записать общие выражения как для колебательной энергии, так и для эффективного вращательного гамильтониана $H_R^{[V]}$ в резонансной и нерезонансной форме:

$$E_H^{(\text{рез})} = \sum_i \sum_r \lambda^i \{ F(\mu, \xi, k) \tilde{\Omega}(\omega) \chi(V) \Lambda(J) \}_{ir}, \quad (3.28)$$

$$E_H^{(\text{нерез})} = \sum_i \sum_r \lambda^i \{ F(\mu, \xi, k) \Omega(\omega) \chi(V) \Lambda(J) \}_{ir}, \quad (3.29)$$

где λ — малый параметр, V — набор колебательных квантовых чисел (или операторов), J — вращательные операторы. Эти формы отличаются только видом функции $\Omega(\omega)$. Задание (3.28) и (3.29) отражает форму записи и хранения на магнитной ленте полученных аналитических соотношений и обеспечивает возможность применения полученных формул для исследования влияния различных случайных резонансов на колебательные, вращательные и центробежные постоянные, а также колебательную и вращательную энергии.

Согласно (3.28) и (3.29), САВ включает в себя следующие алгоритмы.

1) Алгоритм формирования функциональной зависимости от молекулярных констант $F(\mu, \xi, k)$ строит произведения операторов возмущения; определяет порядки величин, входящих множителями в упомянутые произведения; формирует индексные выражения, характеризующие молекулярные константы и соответствующие им колебательные операторы, включая суммирование по немим индексам и вращательным переменным; строит перестановки с повторениями.

2) Алгоритм формирования функции основных частот $\Omega(\omega)$ выбирает из N -го приближения теории возмущений слагаемые, содержащие произведения постоянных агармоничности в различных степенях; определяет возможные наборы колебательных квантовых чисел и приводит подобные.

3) Алгоритм формирования функции колебательных квантовых чисел $\chi(V)$ вычисляет матричные элементы колебательных операторов и приводит подобные члены.

4) Алгоритм формирования функции вращательных операторов $\Lambda(V)$ переводит вращательные операторы, заданные в произвольной форме (в виде произведений степеней операторов J_x, J_y, J_z), к определенной упорядоченной форме, удобной для последующих вычислений.

В качестве иллюстрации приведем здесь полученное с помощью этих программ выражение для коэффициента β_{ss} , входящего в разложение эффективной вращательной постоянной B_V по колебательным квантовым числам:

$$B_V = B_e + \sum_s a_s \left(V_s + \frac{g_s}{2} \right) + \sum_{ss'} \beta_{ss'} \left(V_s + \frac{g_s}{2} \right) \left(V_{s'} + \frac{g_{s'}}{2} \right) + \dots \quad (3.30)$$

$$\beta = -\frac{15}{2} \frac{\mu^{sss} K_{sss}}{\omega_s} - \frac{3\mu^{ss} K_{ssss}}{\omega_s} - \frac{15}{2} \frac{\mu^s K_{ssss}}{\omega_s} - \frac{3}{2} \sum_{t \neq s} \frac{\mu^t K_{tssss}}{\omega_t} + \frac{3}{2} \frac{\mu^{ssss}}{\omega_s} + \frac{15\mu^{ss} K_{sss} K_{sss}}{\omega_s^2} + \frac{39\mu^{sss} K_{ss} K_{ss}}{\omega_s^2} +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{t \neq s} \frac{3\mu' K_{tss} K_{ssss}}{\omega_t \omega_s} + \sum_{t \neq s} \frac{\mu' K_{tss} K_{ttss} (3\omega_t^2 - 8\omega_s^2)}{\omega_t^2 (\omega_t^2 - 4\omega_s^2)} + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{t \neq s} \frac{\mu'' K_{tss} K_{tss} (3\omega_t^4 - 16\omega_t^2 \omega_s^2 + 32\omega_s^4)}{\omega_t^2 (\omega_t - 2\omega_s)^2 (\omega_t + 2\omega_s)^2}, \\
& \frac{2\mu_0^3}{g_s} \sum_t (\xi_{st})^4 \left\{ \frac{\Phi^4}{(\omega_s - \omega_t)^2} + \frac{\Omega^4}{(\omega_s + \omega_t)^2} + \frac{\Phi^2 \Omega^2 (4\omega_t^2 - 2\omega_s^2)}{(\omega_s - \omega_t)^2 (\omega_s + \omega_t)^2} \right\} + \\
& + \frac{2\mu_0}{g_s} \sum_{ts'} K_{tss} \mu' (\xi_{ss'})^2 \left\{ \frac{\Phi^2}{\omega_t (\omega_{s'} - \omega_s)} + \frac{\Omega^2}{\omega_t (\omega_{s'} + \omega_s)} + \right. \\
& \left. + \frac{\omega_t \omega_s \Omega \Phi}{(\omega_{s'}^2 - \omega_s^2) (\omega_t^2 - 4\omega_s^2)} \right\}, \tag{3.31}
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
\Phi &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right)^{1/3} + \left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{1/3} \right], \\
\Omega &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\omega_2}{\omega_3} \right)^{1/2} - \left(\frac{\omega_3}{\omega_2} \right)^{1/2} \right].
\end{aligned}$$

3.4. Методы решения обратной задачи молекулярной спектроскопии на основе САВ

Системы аналитических вычислений могут быть использованы для решения обратной спектроскопической задачи (ОСЗ). Так, в монографии [5] решение обратной спектроскопической задачи получено в семи различных вариантах. Рассмотрим некоторые результаты использования САВ для решения ОСЗ.

3.4.1. Определение эффективного адиабатического потенциала из Y_{mj}

В этом варианте ОСЗ решается в два этапа. Вначале из экспериментальных частот $\nu_{vJ \rightarrow v'J'}$ находятся СП Y_{mj} , входящие в формулу для КВ-энергий; как правило, значения полученных Y_{mj} приводятся непосредственно в экспериментальных работах (мы будем обозначать их $Y_{mj}^{\text{эксп}}$). Затем реализуется ОСЗ на этапе $Y_{mj} \rightarrow k_n$. Для этого минимизируется скалярное произведение

$$h(k) = (\Delta Y'(k), \hat{\rho}^{-1}(Y) \Delta Y'(k)), \tag{3.32}$$

где $\Delta Y'(k)$ — вектор, составленный из взвешенных отклонений $\Delta Y(k) = (Y^{\text{выч}}(k) - Y^{\text{эксп}}) / (\sigma(Y^{\text{эксп}}))$, вычисленных с помощью САВ

$Y_{\text{выч}}(k)$ от экспериментальных СП, $\sigma(Y)$ и $\hat{\rho}(Y)$ — дисперсии и матрица корреляции экспериментальных параметров Y_{mj} .

В качестве вычислительной схемы применяется квазиьютоновский алгоритм (метод наименьших квадратов), использующий условные нормальные уравнения [6]. Проводимый согласно [14] анализ ошибок включает в себя, во-первых, вычисление ковариационной матрицы $Q(k)$ ошибок искомых величин k через экспериментальные дисперсии $\sigma(Y)$ параметров Y_{mj} по формуле

$$Q(k) = (M^{\text{Tr}}(Y, k) \rho^{-1}(Y) M(Y, k))^{-1}, \quad (3.33)$$

где M — матрица метода наименьших квадратов, составленная из комбинации первых производных параметров Y , взятых с весом $\{1/\sigma(Y)\}$, по переменным K ; M^{Tr} — транспонированная матрица M .

Во-вторых, осуществляется вычисление матрицы корреляции $\rho(k)$ и дисперсий $\sigma(k)$ величин k через соотношения:

$$\sigma_i^2(k) = Q_{ii}(k); \quad \rho_{ij}(k) = Q_{ij}(k)/(\sigma_i(k) \sigma_j(k)). \quad (3.34)$$

В-третьих, с помощью выражения

$$Q(Y) = B(Y, k) Q(k) B'(Y, k), \quad (3.35)$$

где B — матрица первых производных Y по k , проводился перенос ошибок величин k на рассчитываемые параметры Y , не участвующие в обратной задаче.

В-четвертых, в ходе итерационного процесса проводится анализ ошибок с тем, чтобы контролировать сходимость.

В работе [13] реализован вариант ОСЗ, при котором для нахождения потенциала используются только определенная группа постоянных $\{Y_{mj}\}_*$, выбранная таким образом, что их число равно числу определяемых параметров k_n , а также вариант, при котором используются все известные Y_{mj} . Система уравнений ОСЗ в последнем случае является переопределенной что позволяет при анализе статистике учитывать не только распространение погрешностей экспериментальных данных, но погрешности самой теоретической модели.

При наличии достаточного количества экспериментальных данных программы в сочетании с формулами САВ позволяют рассчитать ангармоничность потенциала до 12-го порядка. Нам не известны публикации, в которых была бы получена потенциальная функция в столь высоких приближениях. Время счета на БЭСМ-6 с двойной точностью не превышает 10 мин.

С помощью САВ для молекул CO , Na_2 , Mg_2 , у которых известны экспериментальные СП Y_{mj} с высокими значениями m и j , в работе [5] получены наиболее полные данные об ангармоническом потенциале взаимодействия ядер (табл. 3.6).

Рассчитанные значения постоянных потенциальной энергии и их дисперсий для двухатомных молекул в электронном состоянии $X^1\Sigma_g^+$

Постоянные	$C^{12}O^{16}$	Na_2	Mg_2
ω	2169,8149378 (792)	159,11255 (152)	51,1173 (121)
β	0,421916613464 (782)	0,44095929 (104)	0,6029645 (761)
α_1	-0,56893337 (147)	-0,433871 (165)	-0,13840 (286)
α_2	0,40110636 (402)	0,1666600 (376)	2,6602 (208)
α_3	-0,22427643 (736)	4,26446 (999) · 10 ⁻³	-4,074 (100)
α_4	0,1171361 (210)	-7,409 (276) · 10 ⁻²	2,943 (522)
α_5	-0,0513195 (663)	9,71 (514) · 10 ⁻³	9,35 (260)
α_6	0,018478 (264)	0,1818 (103)	-44,8 (116)
α_7	-0,00671 (80)	-0,3050 (195)	75,6 (493)
α_8	0,0029 (19)	0,1247 (318)	165 (206)
α_9	-0,0029 (41)	0,3567 (494)	—
α_{10}	0,0019 (71)	-0,8215 (756)	—

Примечания: 1. Единицы измерения ω — см⁻¹, β — 10⁻¹, α_n — 10⁻ⁿ.
2. Адиабатические параметры потенциала $k_1 \dots k_{10}$ для $C^{12}O^{16}$ приведены в работе [18].

3.4.2. Определение адиабатического потенциала непосредственно из частот КВ-переходов молекулы

В этом случае вместо (3.32) минимизируется функционал

$$r(k) = (\Delta \psi'(k), \rho^{-1}(v) \Delta \psi'(k)). \quad (3.36)$$

Такой вариант соответствует решению системы нелинейных уравнений, число которых равно числу линий в экспериментальном спектре молекулы. Преимущество такого подхода состоит в том, что матрица является диагональной, в то время как $\rho(Y)$ в методе (см. п. 3.4.1) существенно недиагональна, откуда следует, что матрица $\rho^{-1}(Y)$ может не быть положительно-определенной для некоторых значений Y . Для функционала (3.36) всегда справедливо $r(k) \geq 0$, и он имеет, следовательно, неотрицательный минимум. Как показано в [18], функционал $h(k)$ в (3.35) не всегда имеет неотрицательный минимум, что может приводить в отдель-

Таблица 3.7

Параметры потенциала NI

Параметр	Численное значение	σ	Параметр	Численное значение	σ
ω	2309,00541	1,6-1	α_5	-2,14022	9,7-1
β	0,751008280	2,8-5	α_6	-8,6273	1,6+0
α_1	-0,95234857	8,3-4	α_7	48,437	9,1+0
α_2	1,125408	8,6-3	α_8	-107,320	3,4+1
α_3	-1,261056	1,8-2	α_9	-85,334	8,3+1
α_4	1,99272	2,4-1	α_{10}	-279,33	1,8+2

Погрешности $\Delta\nu$ центров линий молекулы HI, рассчитанных непосредственно из потенциала в единицах 10^{-3} см^{-1}

Квантовое число J	Полоса $0 \rightarrow 2$		Полоса $0 \rightarrow 3$	
	Ветви			
	$R(J)$	$P(J)$	$R(J)$	$P(J)$
0	0,1		-0,2	
1	-0,8	0,2	-1,0	-0,1
2	-0,4	0,4	-0,6	0,8
3	-0,1	0,5	-1,2	1,0
4	-0,4	0,2	-0,2	0,7
5	-0,1	0,2	-0,5	0,1
6	0,2	0,2	0,0	0,6
7	0,3	0,1	0,1	0,5
8	0,3	-0,1	0,1	-0,2
9	-0,1	-0,1	0,1	-0,3
10	0,2	0,3	0,3	-0,1
11	-0,0	0,2	-0,2	-0,1

ных случаях к неприменимости варианта (3.4.1). Существенно также, что вариант (3.4.2) дает потенциал, который обеспечивает более точное воспроизведение экспериментальных центров линий в спектре молекулы. Для молекулы HI в работе [5] получен адиабатический потенциал, который восстанавливает частоты переходов с экспериментальной точностью $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ (табл. 3.7, 3.8). Точность описания спектра на основе этой потенциальной функции сравнима с точностью «подгонки» по серийной формуле, проведенной в [11], несмотря на то, что количество варьируемых параметров k_n в потенциальной функции существенно меньше, чем количество эмпирических параметров Y_{mj} .

ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМЫ КОНТУРА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ В ГАЗАХ

4.1. Постановка задачи о контуре спектральной линии

Коэффициент поглощения света частоты ω можно выразить [9] через спектр корреляционной функции $\Phi(\omega)$

$$\kappa(\omega) \sim \Phi(\omega) = \text{Re} \int_0^{\infty} dt [\exp(i\omega t)] \langle \text{Sp } \rho S^{-1}(t) D S(t) D \rangle_{av} \quad (4.1)$$

дипольного момента D поглощающей молекулы. Рассматриваются бинарные столкновения, а в (4.1) введены следующие обозначения: ρ — гиббсовская матрица плотности двух молекул (первой —

поглощающей свет, второй — возмущающей состояния первой), $S(t)$ — решение уравнения Шредингера для сталкивающихся молекул, Sp — операция «шпур» по квантовым переменным обеих молекул. Общее приближение — классическое описание движения центров масс. Оно определяет вид гамильтониана уравнения для S и содержание символа $\langle \dots \rangle_{av}$, обозначающего усреднение по столкновениям. Последняя операция включает интегрирование по начальным условиям классических траекторий центров масс с учетом их вероятности, а эту вероятность определяет управляющий перемещением молекул классический потенциал межмолекулярного взаимодействия.

При теоретическом анализе формы контура спектральной линии возникает четыре задачи: квантовая — решение уравнения для $S(t)$; классическая — усреднение по столкновениям; расчет корреляционной функции — интегрирование по t в (4.1) и, наконец, вычисление Sp . Технически последнюю задачу часто связывают с кинетическими уравнениями. Существует представление $\Phi = \sum_{n,m} \Phi_{nm}(\omega)$, где n, m — наборы квантовых индексов состояний

поглощающей молекулы, переходы между которыми образуют линию с центром ω_{nm} , и можно написать систему уравнений, формальным решением которой будут функции $\Phi_{nm}(\omega)$. При исследовании хода спектральной зависимости $\Phi_{nm}(\omega)$ в качестве переменной вводится смещенная частота $\Delta\omega = \omega - \omega_{nm}$ и характерный параметр — полуширина линии γ_{nm} . Центральная часть контура линии поглощения определяется условием $|\Delta\omega| < \gamma_{nm}$, крылья линии — $|\Delta\omega| \gg \gamma_{nm}$, а промежуточные значения относятся к средней части контура.

При описании формы контура центральной части линии [9, 20] главное упрощение — замена S матрицей рассеяния тотчас же приводит к дисперсионному контуру. Для крыла линии сразу же решается третья из ранее перечисленных задач, так как появляется возможность оценить интеграл по t методом стационарной фазы. Это влечет за собой радикальное упрощение и квантовой и классической задач. Первая сводится только к решению уравнения (эквивалентного «золотому» правилу Ферми) $E_n(t) - E_m(t) = \hbar\omega$, где E_n, E_m — собственные значения гамильтониана взаимодействующих молекул. Для классической задачи уже не нужно знать всю траекторию — достаточна ее малая часть около корня последнего уравнения, где возможна аппроксимация прямолинейным участком. Наконец, в рассматриваемой асимптотике система уравнений для Φ_{nm} распадается на отдельные, в каждое из которых входит только одно $\Phi_{nm}(\omega)$.

Оказывается возможным построить «сплайн-контур, плавно переходящий из области $|\Delta\omega_{nm}| < \gamma_{nm}$ в область $|\Delta\omega_{nm}| \gg \gamma_{nm}$. Вид этого «сплайн»-контура приведен на рис. 4.1. Область I — дисперсионный контур. Область «сплайн»-контура II характеризуется превышением над дисперсионным контуром (пунктир). Далее начинается крыло линии — области III, IV, для которых существен-

ными оказываются два обстоятельства. К первому относится «дисперсия мультиполей» — корни уравнения, возникающего при асимптотической оценке интеграла по t , зависят от смещенной частоты, и при ее изменении определяющими оказываются различные участки потенциала межмолекулярного взаимодействия. Точка A соответствует такому переходу. Второе обстоятельство связано

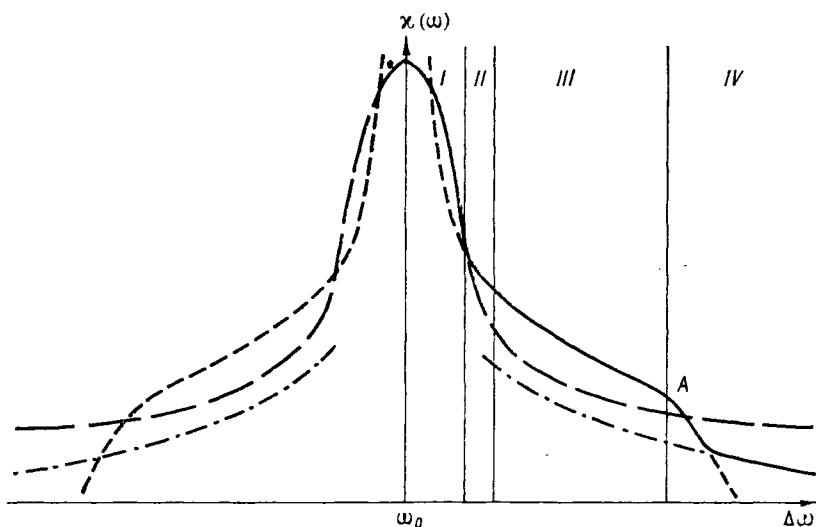


Рис. 4.1. Схематическое изображение контура спектральной линии.

с тем, что при достаточно больших смещенных частотах, когда определяющими оказываются столкновения молекул на малых расстояниях, в игру вступает множитель, подчеркивающий малую вероятность таких событий (область IV).

Развитая в [20, 21] теория дает возможности количественного описания спектрального хода коэффициента поглощения $\chi(\omega)$ при произвольных расстройках от центра линии.

4.2. Форма контура спектральной линии вблизи резонанса

В спектроскопии наиболее детально проведены исследования особенностей поведения центральной части контура спектральной линии. На эту тему существует много книг и обзоров (например, [9, 29, 34]), где обсуждаются физические причины, которые определяют уширение и сдвиг спектральных линий, их форму. Рассмотрим последовательно основные из них.

4.2.1. Естественная ширина линии

Радиационное или естественное уширение спектральных линий обусловлено взаимодействием квантовой системы с нулевыми колебаниями электромагнитного поля. Форма контура линии в этом

случае является дисперсионной и характеризуется полушириной $\gamma_r = (1/2) \left(\frac{1}{2\pi\tau_i} + \frac{1}{2\pi\tau_f} \right)$, где $\tau_{i, f}$ — времена жизни начального и конечного состояния резонансного перехода $i \rightarrow f$. Величина γ_r для линий поглощения атмосферных газов в оптическом диапазоне спектра пренебрежимо мала по сравнению с вкладом в ширину линии за счет эффекта Доплера и столкновений.

4.2.2. Доплеровское уширение

Уширение спектральной линии за счет эффекта Доплера обусловлено тем, что частота ν_0 квантового перехода в движущейся молекуле, составляющая скорости которой в направлении луча зрения равна v в соответствии с принципом Доплера смещена на величину $\Delta\nu = \nu_0(v/c)$. При максвелловском распределении молекул по скорости доплеровски уширенная линия имеет форму гауссовского распределения

$$\kappa(\nu) = \left(\frac{S_{ij}}{\pi^{1/2}} \right) \frac{(\ln 2)^{1/2}}{\gamma_D} \exp \left[- \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} \right)^2 \ln 2 \right], \quad (4.2)$$

где

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c} (\ln 2)^{1/2} \sqrt{\frac{2k\Theta}{m}} \quad (4.3)$$

— доплеровская полуширина линии; Θ — абсолютная температура, m — масса молекулы, c — скорость света, k — постоянная Больцмана. Для большинства атмосферных молекул контур линии в оптическом диапазоне можно считать доплеровским при давлении ниже 1,3 кПа, когда действие столкновений пренебрежимо мало.

Экспериментальные измерения формы контура линий поглощения при малых давлениях выполнены для десятков газов. Значения полуширин доплеровски уширенных линий колеблются в интервале $3 \cdot 10^{-2} \dots 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Во всех случаях измеренная и расчетные полуширины совпадают с высокой точностью.

4.2.3. Уширение и сдвиг изолированных спектральных линий давлением

В нижних слоях атмосферы определяющим фактором в формировании контура линии поглощения являются столкновения молекул. Использование ударного приближения для описания центральной части спектральной линии приводит к дисперсионной зависимости формы контура, соответствующего переходу $i \rightarrow f$ от частоты с полушириной и сдвигом центра линии, определяемыми формулами [40]:

$$\gamma_{if} = \frac{n}{2\pi c} \int_0^{\infty} F(\nu) \nu \operatorname{Re} \sigma(\nu) d\nu, \quad (4.4)$$

$$\delta_{if} = - \frac{n}{2\pi c} \int_0^{\infty} F(\nu) \nu \operatorname{Im} \sigma(\nu) d\nu, \quad (4.5)$$

где n — плотность возмущающих частиц, $F(v)$ — функция распределения по скоростям v относительного движения сталкивающихся молекул. В приближении прямолинейных траекторий оптическое сечение столкновений дается выражением

$$\sigma(v) = \int_0^{\infty} 2\pi b S(b, v) db. \quad (4.6)$$

Здесь b — прицельный параметр, а $S(b, v)$ — так называемая функция прерывания, величина которой зависит от межмолекулярного потенциала V и квантовых состояний сталкивающихся молекул:

$$S(b) = \sum_{\beta' l' \mu'} \sum_{m_i, m_f, \mu} \frac{(J_f m_f | M | J_i m_i)(J_f' m_f' | M | J_i' m_i')}{(2J_i + 1)(2l + 1)} \times \\ \times \{1 - \langle \alpha_i J_i m_i(\beta l \mu) | S | (\beta' l' \mu') \alpha_i J_i m_i \rangle \langle \alpha_f J_f m_f'(\beta' l' \mu') | S^+ | (\beta l \mu) \alpha_f J_f m_f \rangle\}, \quad (4.7)$$

где $| \alpha J m \rangle$ — собственные функции поглощающей, а $| \beta l \mu \rangle$ — возмущающей молекулы. $J(l)$ — квантовое число, соответствующее полному угловому моменту поглощающей (возмущающей) молекулы; $m(\mu)$ — квантовое число, соответствующее проекции полного момента на пространственно фиксируемую ось; $\alpha(\beta)$ — символическое обозначение совокупности остальных квантовых чисел поглощающей (возмущающей) молекулы. В (4.7) $M = 0; \pm 1$, а круглые скобки у индексов суммирования означают, что суммирование проводится как по нештрихованным, так и по штрихованным индексам, заключенным в них. Расчет по схеме [25], с точностью до членов второго порядка по взаимодействию, приводит к следующему результату:

$$S_0(b) = 1, \quad S_1(b) \simeq 0, \\ S_2(b) = S_2(b)_{\text{mid}} + S_2(b)_{\text{out}}. \quad (4.8)$$

В общем случае $S_1(b)$ величина мнимая и дает вклад в сдвиг линии при условии, что параметры потенциала взаимодействия V различны в состояниях, между которыми происходит переход [40].

Слагаемые в выражении для $S_2(b)$ имеют вид:

$$S_2(b)_{\text{out}} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{m_i \mu} \frac{\langle \alpha_i J_i m_i(\beta l \mu) | P^2 | (\beta l \mu) \alpha_i J_i m_i \rangle}{(2J_i + 1)(2l + 1)} + (i \rightarrow f) \right\}, \quad (4.9)$$

$$S_2(b)_{\text{mid}} = - \sum_{m_i m_f \mu' \beta' l'} \frac{(J_f m_f | M | J_i m_i)(J_f m_f' | M | J_i m_i')}{(2J_i + 1)(2l + 1)} \times \\ \times \langle \alpha_i J_i m_i(\beta l \mu) | P | (\beta' l' \mu') \alpha_i J_i m_i' \rangle \langle \alpha_f J_f m_f'(\beta' l' \mu') | P | (\beta l \mu) \alpha_f J_f m_f \rangle, \quad (4.10)$$

где введено обозначение

$$P = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \widehat{U}_0^{-1} H_c(t') \widehat{U}_0 dt', \quad (4.11)$$

\widehat{U}_0 — оператор эволюции, а $H_c(t)$ — гамильтониан взаимодействия, имеющий вид

$$H_c(t) = \sum_{\kappa_1 \kappa_2} C_{q_1 q_2}^{\kappa_1 \kappa_2}(t) T_{q_1}^{\kappa_1}(t) T_{q_2}^{\kappa_2}(t), \quad (4.12)$$

где T_q^κ — сферическая компонента 2κ -польного момента молекулы; $q=0; \pm 1; \dots; \pm \kappa$; $C_{q_1 q_2}^{\kappa_1 \kappa_2}$ — коэффициенты, зависящие от расстояния между молекулами.

Подставляя (4.12) в (4.11) и затем в (4.9) и (4.10) и, используя теорему Вигнера—Эккарта, согласно которой

$$\langle \alpha J m | T_q^\kappa | \alpha' J' m' \rangle = (2J+1)^{-1/2} (J' \kappa m' q | J m) (\alpha J \| T^\kappa \| \alpha' J'), \quad (4.13)$$

где $(\alpha J \| T^\kappa \| \alpha' J')$ — приведенный матричный элемент, после суммирования по магнитным квантовым числам найдем

$$S_2(b)_{\text{out}} = \sum_{\kappa_1 \kappa_2} \frac{C_{\kappa_1 \kappa_2}}{2\hbar^2} \sum_{\beta' l'} \left\{ \sum_{\alpha' J'_i} |D(\alpha_i J_i \rightarrow \alpha'_i J'_i / \kappa_1)|^2 f_{\kappa_1 \kappa_2} + (i \rightarrow f) \right\} \times \\ \times |D(\beta l \rightarrow \beta' l' / \kappa_2)|^2, \quad (4.14)$$

$$S_2(b)_{\text{mid}} = \sum_{\kappa_1 \kappa_2} \frac{C_{\kappa_1 \kappa_2}}{\hbar} (-1)^{J_i + J_f + \kappa_1} [(2J_i + 1)(2J_f + 1)]^{1/2} \times \\ \times \sum_{\beta' l'} D(\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_i J_i / \kappa_1) D(\alpha_f J_f \rightarrow \alpha_f J_f / \kappa_1) |D(\beta l \rightarrow \beta' l' / \kappa_2)|^2 \times \\ \times W(J_i J_f J_i J_f / \kappa_1) f_{\kappa_1 \kappa_2}. \quad (4.15)$$

Здесь

$$D(\alpha J \rightarrow \alpha' J' / \kappa) = \frac{(\alpha J \| T^\kappa \| \alpha' J')}{[(2\kappa + 1)(2J + 1)]^{1/2}}, \\ C_{\kappa_1 \kappa_2} f_{\kappa_1 \kappa_2} = \sum_{q_1 q_2} |a_{q_1 q_2}^{\kappa_1 \kappa_2}(\omega_{mn})|^2. \quad (4.16)$$

Коэффициент $C_{\kappa_1 \kappa_2}$ выбирается таким, чтобы функция $f_{\kappa_1 \kappa_2}$ совпадала с соответствующей функцией f работы [40]; $\omega_{nm} = \hbar^{-1} \times \{E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'} + E_{\beta l} - E_{\beta' l'}\}$, величины $a_{q_1 q_2}^{\kappa_1 \kappa_2}$ есть результат интегрирования коэффициентов $C_{q_1 q_2}^{\kappa_1 \kappa_2}(t)$ по времени; $W(a, b, c, d, e, f)$ — коэффициент Рака.

Выражения (4.14) и (4.15) являются основными расчетными формулами. Они позволяют, в частности, учесть влияние внутри-

молекулярных взаимодействий на полуширины и сдвиги изолированных линий.

Величина $|D(\alpha J \rightarrow \alpha' J' | \kappa)|^2$ играет роль обобщенной силы линии 2κ -польного перехода между уровнями αJ и $\alpha' J'$, поделенной на $(2J+1)$ и может быть представлена в виде

$$|D(\alpha J \rightarrow \alpha' J' | \kappa)|^2 = |D^0(\alpha J \rightarrow \alpha' J' | \kappa)|^2 F(\alpha J \rightarrow \alpha' J' | \kappa), \quad (4.17)$$

где коэффициент F учитывает влияние внутримолекулярных взаимодействий.

Наилучшее согласие рассчитанных и экспериментальных значений полуширин линий достигается для тех газовых смесей, в которых основной вклад в межмолекулярный потенциал дают диполь-дипольные, диполь-квадрупольные и квадруполь-квадрупольные взаимодействия. Другой важный для ряда практических приложений параметр контура — сдвиг центра линии давлением — рассчитывается реже. Получаемые при этом результаты, как правило, больше отличаются от экспериментальных. Причиной этого, как указывается в [6], может быть то обстоятельство, что вычис-

Таблица 4.1

Коэффициенты самоуширения и самосдвига ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) колебательно-вращательных линий полос asv_2 и $sa(2v_2 - v_2)$ аммиака при 293 К [6]

Линия аммиака	Эксперимент		Расчет	
	γ	δ	γ	δ
asv_2				
$R(0,0)N^{15}$	0,304	0,101	0,304	0,055
$Q(3,3)N^{15}$	0,542	-0,045	0,631	-0,029
$Q(3,3)N^{14}$	0,557	-0,061	0,582	-0,041
$sa(2v_2 - v_2)$				
$R(3,1)N^{14}$	0,207	0,039	0,216	0,075
$R(4,3)N^{14}$	0,234	0,051	0,172	0,031

ляемое значение сдвига сильнее зависит от способа учета распределения молекул по скоростям, чем уширение. Так значения γ_{if} , рассчитанные со средней скоростью относительного движения молекул и с реальным распределением $F(v)$, различаются на несколько процентов, в то время как для коэффициентов сдвига δ_{if} это расхождение может достигать порядка величины. Одним из способов более надежного расчета коэффициентов сдвига является учет вкладов в $S(b)$ слагаемых более высоких порядков с $n > 2$. Авторы [6] подчеркивают необходимость этого, в частности, для описания температурной зависимости $\delta_{if}(\theta)$.

В табл. 4.1, заимствованной из [6], приведено сравнение результатов расчета с данными эксперимента для колебательно-вращательных линий полос v_2 и $2v_2 - v_2$ аммиака.

4.2.4. Уширение перекрывающихся спектральных линий

В ряде случаев столкновения приводят к образованию свободной релаксационной связи между перекрывающимися линиями в спектре. Квантово-механическая теория уширения перекрывающихся спектральных линий в наиболее общем виде развита в работе [37], согласно которой коэффициент поглощения в рамках теории ударного уширения может быть представлен как

$$\kappa(\omega) = -\frac{4\pi\omega\eta}{3c\hbar n_0} (1 - e^{-h\omega/k\theta}) \operatorname{Im} \sum_{i < j} \sum_{i' j'} \rho_{ii} P_{ii}^{(1)} P_{i'j'}^{(1)} \times \\ \times \left[\left(\frac{1}{\omega - \hat{L}_s - \Lambda} \right)_{i'j', if} + \left(\frac{1}{\omega - \hat{L}_s - \Lambda} \right)_{i'j', if} \right], \quad (4.18)$$

где \hat{L}_s — оператор Лиувилля, соответствующий гамильтониану поглощающей частицы H_s , определяемый формулой $\hat{L}_s(x) = \hbar [H_s, x]$ для любого произвольного оператора x ; ρ_{ii} — заселенность начального состояния; $P_{if}^{(1)}$ — приведенный матричный элемент неприводимого тензорного оператора дипольного момента поглощающей молекулы, n — плотность молекул поглощающего газа. Суммирование в 1-й сумме проводится только по тем уровням, где $E_i < E_j$.

Если релаксационный оператор Λ диагонален, то $\kappa(\omega)$ сводится к простой суперпозиции $\kappa_i(\omega)$ соответствующих отдельным линиям поглощения, каждая из которых уширяется независимо от остальных. Наличие отличных от нуля недиагональных матричных элементов у релаксационного оператора Λ обуславливает перекрывание соответствующих линий, обусловленное столкновениями и приводит к некоторым аномалиям в трансформации спектра давлением [8, 32]. Например, с ростом давления перекрывающиеся линии начинают сближаться со скоростью, пропорциональной квадрату давления, затем сливаются в центре тяжести спектра, образуя однородно уширенную линию.

Экспериментально аномалии в уширении перекрывающихся спектральных линий наблюдались, например, в инверсионном и вращательном [38, 39] спектрах аммиака, в микроволновом спектре кислорода [33].

Теоретическое изучение этого явления проведено в [30], где, в частности, показано, что если между спектральными линиями существует релаксационная связь, то полуширины этих линий всегда меньше тех значений, которые бы они имели, будучи изолированными. Проведенный на основе строгой теории анализ [26] показал, что в случае уширения линий инверсионного спектра NH_3 интерференционные эффекты являются существенными. Это иллюстрирует рис. 4.2, на котором представлены результаты эксперимента [6] и расчетов полуширин линий вращательного спектра аммиака, выполненных в [26] для случая самоуширения.

Роль явления спектрального обмена в трансформации спектра иллюстрируется рис. 4.3, где сопоставлены результаты расчета зависимости формы контура вращательного дублета $J=4 \rightarrow J=5$

аммиака от давления уширяющего газа азота и экспериментальных измерений [6]. Увеличение давления постороннего газа приводит к сдвигу центра каждой из линий навстречу друг другу. Для большинства молекул типа симметричного волчка, в которых туннельный инверсионный эффект, в отличие от NH_3 , практически отсутствует, между компонентами вращательных дублетов будет происходить интенсивный спектральный обмен и линии молекул будут уширяться взаимосвязано. Форма контура этих линий будет иметь дисперсионный вид [24] с полушириной, пропорцио-

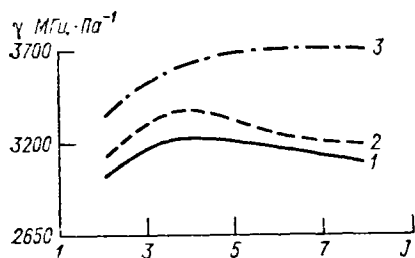
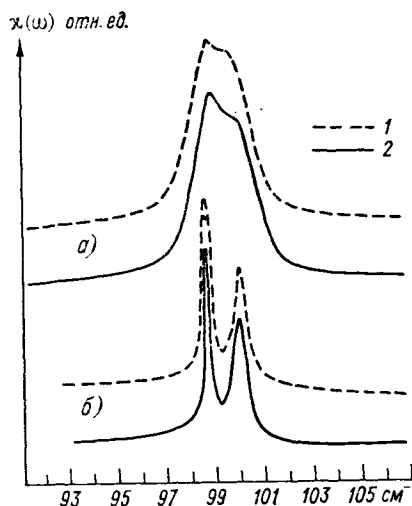


Рис. 4.2. Результаты расчетов полуширины вращательного спектра аммиака при самоуширении ($J=K$).

1 — расчет с учетом релаксационной связи между дублетными линиями [26], 2 — экспериментальные данные [6], 3 — расчет в приближении изолированной линии.

Рис. 4.3. Форма контура вращательного дублета в аммиаке при уширении азотом.

1 — расчет [26] с учетом спектрального обмена, 2 — эксперимент; а — давление азота $7,5 \cdot 10^5$ Па, б — $2,5 \cdot 10^6$ Па.



нальной разности $\Lambda_{if, if} - \Lambda_{if, i'f'}$. В силу того, что для данного типа процессов $\Lambda_{if, i'f'} > 0$, истинная полуширина вращательных переходов молекул типа симметричного волчка будет меньше, чем рассчитанная в приближении изолированной линии.

Эффект влияния спектрального обмена при трансформации контуров перекрывающихся линий атмосферных газов давлением в настоящее время находится в начальной стадии исследований. В этом случае, как и в случае анализа сдвига центров линий давлением существенную роль в развитии теории смогло бы сыграть накопление высокоточной информации по трансформации контуров колебательно-вращательных линий давлением в различных бинарных смесях и диапазоне вариации давлений типичном для атмосферы.

4.2.5. Совместное действие эффектов Доплера и столкновений молекул

Совместное действие этих факторов, проявляющихся одновременно, но с разным вкладом для различных высот, детально

рассмотрено в [16]. Оно приводит к фойгтовскому контуру линии поглощения

$$\kappa(\nu) = \frac{x_0 y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt, \quad (4.19)$$

где

$$x_0 = \frac{S}{\nu_D} (\ln 2/\pi)^{1/2}; \quad y = \frac{\nu_{ст}}{\nu_D} (\ln 2)^{1/2};$$

$$x = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_D} (\ln 2)^{1/2},$$

а $\nu_{ст}$ — столкновительная ширина линии.

При выводе (4.19) предполагается отсутствие каких-либо изменений скорости при столкновениях. Учет изменения скорости при столкновениях приводит к сужению линии и возрастанию ее интенсивности в центре, причем при определенных условиях ширина линии может оказаться меньше доплеровской. Впервые эффект столкновительного сужения доплеровского контура линии был предсказан Дике [35] и наблюдался [36] в спектре линейного поглощения паров H_2O . В [31] выполнены оценки влияния эффекта Дике на величину молекулярного поглощения в атмосфере при распространении излучения CO_2 -лазера по наклонным трассам. Если для излучения с $\lambda=10,6$ мкм пренебречь сужением из-за столкновений, то на трассах длиной ~ 10 км при зенитном угле 85° появляется 20 %-ная ошибка в прогнозировании ослабления излучения в атмосфере.

Помимо эффекта Дике существуют более тонкие эффекты, влияющие на форму контура спектральной линии, такие как рассмотренный выше эффект интерференции перекрывающихся спектральных линий и эффект анизотропии столкновений молекул. Остановимся кратко на последнем. При расчете формы столкновительного контура спектральной линии возмущение поглощающей молекулы частицами буферного газа считается изотропным. Строго говоря, это приближение справедливо лишь для покоящихся молекул. Переход в систему координат движущейся поглощающей молекулы приводит к появлению «ветра» молекул и анизотропии межмолекулярных столкновений, что обуславливает зависимость коэффициента уширения от скорости движения молекул [27]. Теоретический анализ [27] показал, что изменения контура, вызванные этим эффектом, заметны лишь при выполнении условия $m_a \ll m_b$, где m_a , m_b — масса поглощающих и возмущающих молекул соответственно. В атмосфере, где выполняется условие $m_a : m_b < 2$, этот эффект можно не учитывать.

4.3. Форма контура спектральной линии при произвольных отстройках от резонанса. Крылья линий

4.3.1. Вывод основных выражений для $\kappa(\omega)$ в области крыла

Контур спектральной линии на больших смещенных частотах $\Delta\omega = |\omega - \omega_{nm}| \gg \nu_{nm}$ где ω_{nm} — частота центра линии поглощения, а ν_{nm} — ее полуширина) описывают либо с помощью кинетических

уравнений [23], либо путем построения модельных корреляционных функций [12]. Значения же коэффициента поглощения, рассчитанные с дисперсионным (лоренцовским) контуром, хорошо согласуются лишь с экспериментальными данными для участков спектра, соответствующих центральным частям линий. Для спектральных интервалов, соответствующих крыльям линий, лоренцовский контур не описывает эксперимент. Как правило, для близких крыльев имеет место превышение экспериментально измеренного значения κ над рассчитанным, а в далеком крыле — наоборот. Подобные отклонения зарегистрированы для самых различных газовых смесей, а характер и степень отклонения зависят от природы уширяющего и поглощающего газов [20].

Сложность решения задачи о поглощении света при $\Delta\omega \gg \gamma_{nm}$ обусловлена необходимостью детализировать описание процесса взаимодействия молекул, так как большие значения $\Delta\omega$ отвечают значительному сближению молекул при столкновении.

Теория крыльев спектральных линий [20, 21] позволяет радикально упростить задачу и продвинуться по пути улучшения количественного согласия между теорией и экспериментом. Это удастся сделать благодаря последовательному использованию разделения переменных, связанных с внутренними движениями в молекулах и движением центров масс, а также применению асимптотических методов в области больших смещенных частот. Применение метода полуклассического представления [15] приводит к появлению в выражении для $\kappa(\omega)$ гиббсовского распределения с так называемым классическим потенциалом межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в усреднении по траекториям.

Получающееся выражение для контура в крыле оказывается немногим сложнее, чем дисперсионный контур, соответствующей противоположной ситуации $\Delta\omega < \gamma_{nm}$. Анализ задачи показывает, что коэффициент поглощения света частоты ω определяется соотношениями:

$$\kappa(\omega) = \sum_j \frac{S_j D_a}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a}} F(R_j) \Phi(R_j), \quad (4.20)$$

где

$$R_j = K_a |\omega - \omega_j|^{-1/a}, \quad (4.21)$$

$$F(R_j) = \frac{1}{R_j} \int_0^{R_j} \exp[-V(R, \Theta)/k\Theta] \frac{R dR}{\sqrt{R_j^2 - R^2}}, \quad (4.22)$$

$$\Phi(R_j) = \exp[-B(\omega^2/c^2)\tau_j], \quad (4.23)$$

$$\tau_j = \left\{ 2\pi N\nu \int_0^{R_j/\alpha} R \exp[-V(R, \Theta)/k\Theta] dR \right\}^{-1}. \quad (4.24)$$

Здесь j — индекс линии; S_j , ω_j — ее интенсивность и центр; N — плотность молекул (рассматривается газ из одинаковых молекул);

v — средняя скорость молекулы; k — постоянная Больцмана; c — скорость света; a, D_a, K_a, B, α — постоянные; $V(R, \Theta)$ — классический потенциал межмолекулярного взаимодействия для расстояния R между центрами масс «управляет» перемещением молекул как целого и совпадает с потенциалом, получаемым из измерений термодинамических коэффициентов. Множители F и Φ существенны при $\Delta\omega \gg \gamma n m$.

Крылья линии формируются за счет столкновений молекул на сравнительно малых расстояниях, когда гиббсовский множитель $\exp[-V(R)/k\Theta]$ может оказаться заметно отличным от единицы. Ясно, что при описании центральной части линии этот множитель несуществен; он близок к единице, поскольку $V(R) \rightarrow 0$ при $R \rightarrow \infty$. Усреднение корреляционной функции (которой пропорциональна вероятность поглощения кванта) по вероятности расположения молекул на расстоянии R и приводит к (4.22). Появление множителя Φ связано с пространственной дисперсией мнимой части диэлектрической проницаемости. Сугубо качественная сторона явления состоит в следующем. Поскольку удары, приводящие к образованию крыла линии редки (они происходят на малых расстояниях), то за время между столкновениями данного типа молекула может покинуть рассматриваемый элементарный объем. «Диффузионный» множитель (4.23) как раз и описывает этот процесс (ω/c — обратная длина волны). Совершенно очевидно, что его влияние пренебрежимо мало, если рассматривается центральная часть линии.

Интерпретация экспериментальных данных по линейному поглощению света крыльями линий и полос показывает, что именно F и Φ определяют все характерные особенности коэффициента поглощения: порядок величины κ , его спектральный ход, зависимость от термодинамических параметров [20].

Формулы (4.22) и (4.23) свидетельствуют о существенной зависимости F и Φ от $V(R, \Theta)$. Эту зависимость иллюстрируют рис. 4.4 и 4.5, на которых даны результаты вычислений F и Φ для потенциала Леннарда—Джонса $V(R) = \epsilon [(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6]$. Схема вычисления классического потенциала ММВ разработана в [15, 20, 21]. Использование метода полуклассического представления приводит к соотношениям:

$$V(R, \Theta) = \text{Sp}_{\xi} \rho_1 \rho_2 C^{-1} H_{12} C, \quad (4.25)$$

$$i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} = [H_1 + H_2 + H_{12}(\xi, q(t))] C, \quad (4.26)$$

$$m\ddot{q} = -\partial V / \partial q, \quad (4.27)$$

здесь t — время, ξ — совокупность квантовых переменных, H_1, ρ_1 и H_2, ρ_2 — гамильтониан и гиббсовская матрица плотности сталкивающихся молекул, H_{12} — кулоновская энергия ММВ. Через $q(t)$ обозначены составляющие вектора движения частиц с приведенной массой m относительно центра инерции, так что $\partial/\partial q$ в (4.27)

обозначает grad . Мы имеем дело с типичной самосогласованной схемой: (4.26)—уравнение Шредингера для взаимодействующих молекул, центры масс, которых движутся по классической траекто-

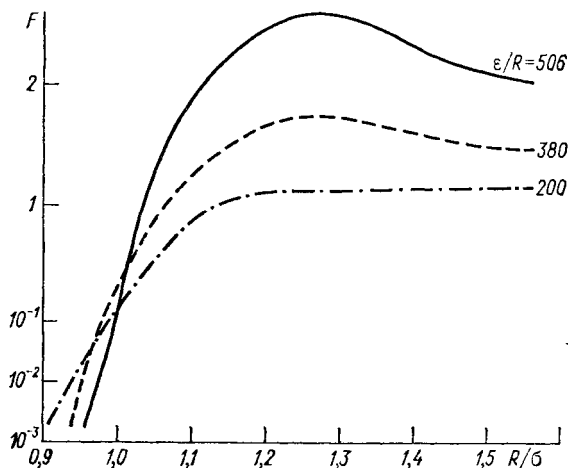


Рис. 4.4. Зависимость параметра F от R/σ для $\epsilon/R=506, 380, 200$.

σ, ϵ — параметры потенциала Леннард—Джонса.

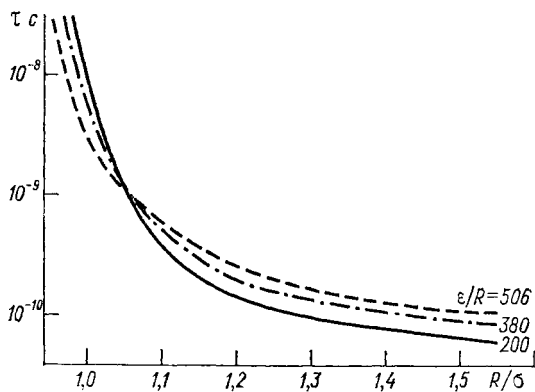


Рис. 4.5. Зависимость времени τ между столкновениями данного типа от R/σ для $\epsilon/R=506, 380, 200$.

σ, ϵ — параметры потенциала Леннард—Джонса.

рии $q(t)$. Последнюю определяет уравнение (4.27) классической механики, в которое входит потенциал (4.25), вычисляемый с помощью (4.26).

4.3.2. Коэффициент поглощения при произвольных смещенных частотах

Область смещенных частот, которая расположена между областью ($\Delta\omega < \gamma_{nm}$) (центр линии, описываемый дисперсионным контуром) и $\Delta\omega \gg \gamma_{nm}$ (далекое крыло) проанализирована в [20, 21, 28]. В [21] была высказана идея о возможности ее надежной аппроксимации некоторым сплайном, а в [28] такая аппроксимация была реализована на основе «дисперсии мультиполей» потенциала ММВ. Более последовательным является подход [20], использующий для описания средней части контур спектральной линии, полученный на основе решения кинетических уравнений с привлечением некоторых эвристических моментов для получения удобных при проведении количественного анализа формул с небольшим числом параметров. Приведем эти расчетные формулы. Коэффициент поглощения $\kappa(\omega)$ для частоты ω определяется суммой коэффициентов поглощения $\chi_{nm}(\omega)$ отдельных линий с интенсивностями S_{nm} и центрами ω_{nm} :

$$\kappa(\omega) = \sum_{nm} \chi_{nm}(\omega), \quad (4.28)$$

$$\chi_{nm}(\omega) = D_a S_{nm} |\omega - \omega_{nm}|^{-1 - \frac{3}{a}} F[V(R^{nm})], \quad (4.29)$$

где

$$R^{nm} = K_a / |\omega - \omega_{nm}|^{1/a}, \quad D_a = (4\pi N/a) K'_a,$$

а функция $F[V(R^{nm})]$ определяется в соответствие с (4.22). Константы K_a и K'_a берутся одинаковыми для всех линий рассматриваемой полосы [20]. Значение параметра a берется различным для промежуточной области и области крыльев.

Схема для проведения конкретных расчетов имеет вид:

$$\chi_{nm}(\omega) = \begin{cases} \left. \begin{array}{l} \chi_{nm}^{\text{лор}}(\omega), \quad \Delta\omega < \Delta\omega_{\min} \\ \chi_{nm}^{\text{лор}}(\omega), \quad \chi_{nm}^{\text{лор}} > \chi_{nm}^{a_1} \\ \chi_{nm}^{a_1}(\omega), \quad \chi_{nm}^{\text{лор}} < \chi_{nm}^{a_1} \end{array} \right\} \Delta\omega_{\min} \ll \Delta\omega \leq \Delta\omega_{\max}, \\ \left. \begin{array}{l} \chi_{nm}^{a_1}(\omega), \quad \chi_{nm}^{a_1} > \chi_{nm}^{a_2} \\ \chi_{nm}^{a_2}(\omega), \quad \chi_{nm}^{a_1} < \chi_{nm}^{a_2} \end{array} \right\} \Delta\omega > \Delta\omega_{\max}. \end{cases} \quad (4.30)$$

При $\Delta\omega < \Delta\omega_{\min}$ заведомо справедлив лоренцовский контур; соответственно целесообразно выбирать $\Delta\omega_{\min} \gg \gamma_{nm}$. Величина $\Delta\omega_{\max}$ характеризует значения $\Delta\omega > \Delta\omega_{\max}$, при которых лоренцовский контур нельзя использовать. Обычно $\Delta\omega_{\max} \gg 50\gamma_{nm}$.

Значения параметров, входящих в (4.29), находятся из сравнения рассчитанных и экспериментальных коэффициентов поглощения. При этом желательно иметь экспериментальные данные для такого интервала смещенных частот, где $\kappa_{\text{экс}}(\omega)$ определяется в основном вкладом одной спектральной линии.

Выбор значения a_1 определяется физическими соображениями [20]. Так как эта часть контура отвечает сравнительно небольшим смещенным частотам (близкие крылья), соответствующие расстояния между взаимодействующими молекулами достаточно велики, и взаимодействие определяется наибольшим членом мультипольного ряда (например $a_1=5$ для взаимодействия CO_2-CO_2 и CO_2-N_2 ; $a_1=6$ для CO_2-Ar , CO_2-He). Параметр a_2 , характеризующий далекие крылья, более сильно зависит от R . В [20] рекомендованы значения $a_2=10, 12$. Для нахождения параметров K_a и D_a при заданном a из экспериментальных значений $\kappa_{\text{экср}}(\omega)$ применяется вариант метода наименьших квадратов

$$\kappa(\omega_m) = \kappa(a, D_a, K_a, \omega_m) = D_a \tilde{\kappa}(a, K_a, \omega_m)$$

и D_a, K_a должны быть найдены из условия минимума суммы квадратов отклонений

$$Q = \sum_m [D_a \tilde{\kappa}(a, K_a, \omega_m) - \kappa_{\text{экср}}(\omega_m)]^2 = \min.$$

Так как D_a входит в $\kappa(\omega_m)$ как множитель, уравнение $\partial Q/\partial D_a$ приводит к следующему выражению для D_a :

$$D_a = \sum_m \kappa_{\text{экср}}(\omega_m) \tilde{\kappa}(\omega_m) / \sum_m \tilde{\kappa}^2(\omega_m)$$

и Q является фактически функцией одного параметра. Минимизация Q как функции одной переменной производится методом золотого сечения в сочетании с параболической интерполяцией [20]. В табл. 4.2 приведены найденные по описанной выше схеме

Таблица 4.2

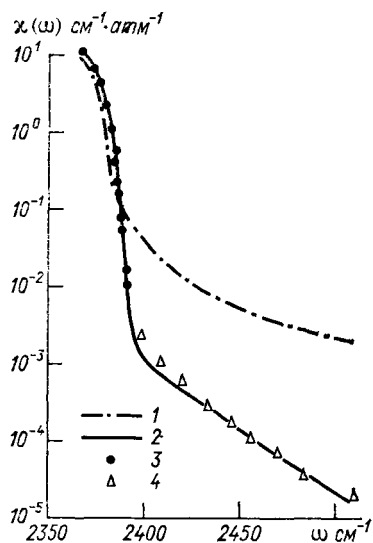
Параметры контура линий CO_2 при самоуширении и уширении N_2 [20]

Полоса, мкм	Параметр	CO_2-CO_2	CO_2-N_2	Смещенные частоты
1,4	K_5	4,75	5,1	$\sim 0,7 \dots 200 \text{ см}^{-1}$ (CO_2-CO_2),
	D_5	0,05	0,012	
	K_{10}	6,25	5,0	$\sim 0,7 \dots 100 \text{ см}^{-1}$ (CO_2-N_2)
	D_{10}	0,0026	0,0016	
2,7	K_{10}	6,134	5,88	$\sim 5 \dots 400 \text{ см}^{-1}$ (CO_2-CO_2),
	D_{10}	0,00104	0,0002	
	K_{12}	6,072		$\sim 5 \dots 100 \text{ см}^{-1}$ (CO_2-N_2)
	D_{12}	0,000034		
4,3	K_5	4,7	5,9	$\sim 10 \dots 200 \text{ см}^{-1}$
	D_5	0,035	0,018	
	K_{10}	5,955	5,85	
	D_{10}	0,0014	0,00014	
15	K_{10}	6,5	6,15	$\sim 10 \dots 500 \text{ см}^{-1}$
	D_{10}	0,000079	0,000029	

значения параметров K_a и D_a для различных полос CO_2 и различных уширяющих газов. Следует отметить, что при переходе от одного спектрального диапазона к другому значения a , K_a , D_a могут уточняться. Кроме того, приближение в котором значения K_a и D_a берутся одинаковыми для всех линий является недостаточным для близких крыльев. Его можно улучшить путем включения в величину D_a для близких крыльев зависимости от γ_{nm} .

4.3.3. Результаты расчетов спектральной и температурной зависимости коэффициента поглощения в крыльях линий

Теория крыльев линий имеет большое число применений к интерпретации практически всех имеющихся экспериментальных данных по поглощению в крыльях линий для различных газовых смесей. Многочисленные примеры успешной интерпретации содержатся в [20, 21]. Приведем некоторые иллюстрации описания спектрального и температурного хода $\kappa(\omega, \Theta)$.



На рис. 4.6 из [20] приведены коэффициенты поглощения CO_2 , уширенного азотом, в области спектра 4,3 мкм, где поглощение определяется полосой $\nu_3(00^0 \rightarrow 00^1)$ CO_2 с интенсивностью $S = 959800 \times 10^{-22} \text{ мол}^{-1} \cdot \text{см}^2 \times \text{см}^{-1}$, а на рис. 4.7 спектральный ход коэффициента поглощения CO_2 в крыле полосы

Рис. 4.6. Коэффициент поглощения $\text{CO}_2\text{—N}_2$ в области 4,3 мкм.

1 — расчет по лоренцовскому контуру, 2 — расчет по теории крыла [20], 3, 4 — эксперимент.

2,7 мкм при самоуширении и уширении азотом, демонстрирующие убедительное согласие с экспериментом.

Имеющиеся экспериментальные данные, например [2], свидетельствуют о наличии за кантом полосы 4,3 мкм CO_2 спектральной области, в которой $\kappa(\omega, \Theta)$ уменьшается с ростом температуры для всего исследованного интервала температур ($213 \text{ К} < \Theta < 673 \text{ К}$). Эта зависимость прямо противоположна таковой для центра полосы, и вопрос о ее природе служил предметом для дискуссий. Анализ результатов экспериментов на основе теории крыла линии позволяет считать твердо установленной причину этой неградиционной температурной зависимости. Она сосредоточена в поведении функции $F(R, \Theta)$ (4.22), содержащей классический потенциал ММВ $V(R, \Theta)$ [20]. Оказывается, что учет зависимости классического потенциала V от температуры [13] (линейное

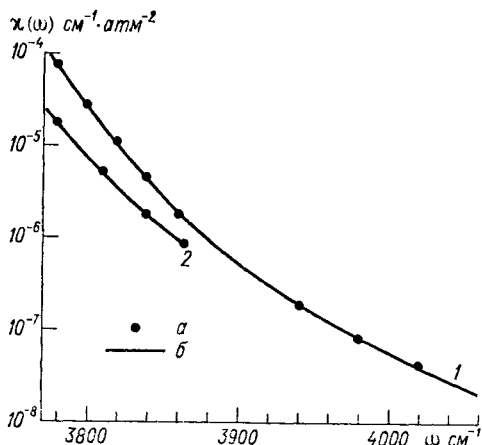


Рис. 4.7. Коэффициент поглощения CO_2 в крыле полосы 2,7 мкм при самоуширении (1) и уширении азотом (2) [20].

a — эксперимент, *б* — расчет.

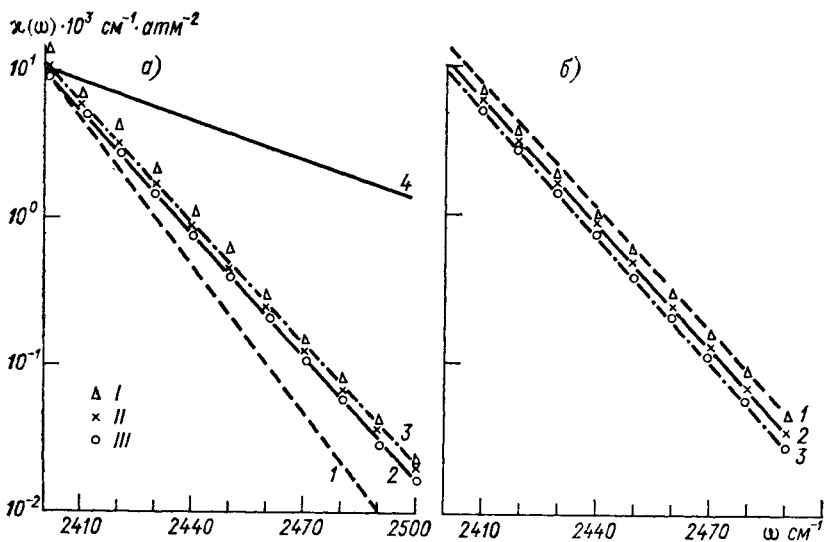


Рис. 4.8. Коэффициент поглощения за кантом полосы 4,3 мкм CO_2 при самоуширении.

I ($\Theta=213$ K), *II* ($\Theta=273$ K), *III* ($\Theta=310$ K) — экспериментальные результаты ЛГУ; а) *1*, *2*, *3* — результаты расчета по теории крыла [20] с потенциалом $V(R)$, не зависящим от Θ ; *4* — результаты расчета по дисперсному контуру; б) *1*, *2*, *3* — результаты расчета по теории крыла [20] с учетом зависимости $V(R)$ от Θ .

изменение σ в леннард-джонсоновском потенциале $V(\Theta)$) приводит к совпадающему с экспериментом температурному поведению $\kappa(\Theta)$ [20] (рис. 4.8 а, б). Этот результат еще раз подчеркивает, что классический потенциал ММВ занимает центральное место в проблеме описания периферийной части контура (крыльев) спектральных линий.

4.4. Форма контура линии молекулярного поглощения в поле мощного лазерного излучения (МЛИ)

4.4.1. Спектроскопический эффект насыщения и эффект Штарка

В резонансном световом поле с интенсивностью $I \geq ch\gamma(4\pi d^2 \times T_1)^{-1}$, где γ — однородная полуширина линии поглощения, а T_1 — время релаксации заселенностей, реализуется эффект насыщения поглощения и динамический эффект Штарка (полевое расщепление уровней) [7]. В случае распространения МЛИ в условиях резонансного самовоздействия необходимо в первую очередь учитывать эффект насыщения. Обнаружить штарковское расщепление уровней можно лишь в процессе поглощения слабого пробного поля или по исследованию спектра флуоресценции квантовой системы.

В простейшем случае стационарного взаимодействия бегущей квазимонохроматической волны с невырожденным переходом теории эффекта насыщения разработана до конца [7]. При однородном характере уширения линии поглощения в поле МЛИ форма контура линии остается лоренцевской; происходит лишь перенормировка ее ширины $\gamma \rightarrow \gamma[1 + (I/I_s)]^{1/2}$ и уменьшение коэффициента поглощения в центре линии

$$\kappa_0 \rightarrow \kappa_0(1 + I/I_s)^{-1},$$

где I_s — интенсивность насыщения.

При рассмотрении случая стационарного насыщения невырожденного КВ-перехода в молекулярной среде необходимо учитывать наличие двух каналов релаксации заселенности уровней — колебательного и вращательного. При этом задача выходит за рамки двухуровневой схемы и насыщение перестает описываться единственным параметром I_s .

Моноимпульсные лазеры видимого и ИК-диапазона генерируют импульсы длительностью от 10 до 10^8 нс. Взаимодействие таких импульсов с КВ-переходами является нестационарным. Времена релаксации и длительность импульса при этом удовлетворяют следующему соотношению $T_2 < \tau_R < \tau \leq \tau_V$, где $T_2 \sim \gamma^{-1}$ — время релаксации поляризации, τ — длительность импульса МЛИ, τ_R , τ_V — время вращательной и колебательной релаксации соответственно.

В режиме нестационарного взаимодействия насыщение характеризуется таким параметром, как энергия насыщения. Его анали-

тическое выражение, например, при описании насыщения на КВ-переходах в молекуле CO_2 , для неполяризованного импульса прямоугольной формы имеет вид [18]

$$E_s = \frac{h\nu}{2\tilde{\sigma}} \left\{ 1 + \frac{2(1-q)}{q} \frac{\tau_R}{\tau} - \frac{2(1-q)}{q} \left(\frac{\tau_R}{\tau} \right)^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_R}\right) \right] \right\},$$

где $\tilde{\sigma}$ — сечение поглощения в пересчете на все поглощающие молекулы, q — фактор заселенности. В случае длинного импульса $q\tau \gg \tau_R$, $E_s \sim \frac{h\nu}{2\tilde{\sigma}}$, а для короткого $\tau_R \sim \tau$, $E_s = q \frac{h\nu}{2\tilde{\sigma}}$.

В случае поглощения света на КВ-переходе в молекуле оба уровня являются, как правило, сильно вырожденными по магнитному квантовому числу M . Резонансной частоте в свободной молекуле отвечает несколько переходов, причем дипольные моменты этих переходов сильно различаются как по величине, так и по анизотропии [4].

Переходы с $\Delta M = 0$ имеют анизотропию линейного диполя, колеблющегося вдоль оси квантования, в то время как переходы с $\Delta M = \pm 1$ имеют вид круговых диполей, вращающихся с частотой перехода в плоскости перпендикулярной оси квантования. Таким образом, взаимодействие излучения со свободно вращающимися частицами является суперпозицией взаимодействий со всеми вырожденными переходами; причем с различными вырожденными переходами излучение с различной поляризацией взаимодействует по разному.

В достаточно плотном газе за счет межмолекулярного взаимодействия происходит полное или частичное снятие вырождения энергетических уровней молекул, а также сильное перемешивание состояний с различными M и J . В [3] отмечается, что дипольные моменты переходов между такими состояниями можно представить также в виде суммы линейных и круговых диполей. При отсутствии внешних полей постоянные дипольные моменты молекул равномерно распределены по всем ориентациям, дипольные же моменты отдельных переходов анизотропны. Следовательно, газ, даже в отсутствие внешнего поля, является поляризационно неоднородной средой, и результат взаимодействия излучения с газом а, следовательно, и форма контура спектральной линии будет зависеть от поляризации излучения.

Эффект насыщения поглощения на КВ-переходах молекул имеет свои особенности, связанные с наличием вырождения по магнитным подуровням. Для случая стационарного взаимодействия квазимонохроматической бегущей волны с однородно уширенным вырожденным переходом они рассмотрены в двух определенных ситуациях [3]:

а) сечение упругого рассеяния много больше сечения неупругого, сопровождающегося уходом молекулы с рассматриваемых

уровней на все остальные. В этом случае выражение для мощности поглощаемой единичным объемом газа $P(\omega)$ при больших значениях квантового числа имеет вид

$$P(\omega) = -2\beta J \hbar \omega_0 z_0 \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{2}{3} x^2} \right); \quad (4.31)$$

б) сечение неупругого рассеяния много больше сечения упругого. Выражение для $P(\omega)$ существенно зависит от поляризации излучения. Для излучения с линейной поляризацией при $|J_1 - J_2| = 1$ и больших J

$$P(\omega) = -2\beta J \hbar \omega_0 z_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2x(1+x^2)^{1/2}} \ln \left[\frac{(1+x^2)^{1/2} + x}{(1+x^2)^{1/2} - x} \right] \right\}, \quad (4.32)$$

а для излучения с круговой поляризацией

$$P(\omega) = -2\beta J \hbar \omega_0 z_0 \left[1 - \frac{1}{x\sqrt{2}} \operatorname{arctg}(x\sqrt{2}) \right], \quad (4.33)$$

где

$$x^2 = \lambda^2 \frac{\Gamma_{12}^2}{(\Omega - \Delta)^2 + \Gamma_{12}^2}, \quad \lambda^2 = \frac{1}{J} \left| \frac{d_{12} E_0}{\hbar} \right|^2 \frac{1}{\beta \Gamma_{12}}, \quad (4.34)$$

λ — параметр насыщения, β^{-1} — константа неупругой релаксации, $\Omega = \omega - \omega_0$ — отстройка частоты лазерного излучения от резонанса, Δ — частотный сдвиг центра лоренцовского контура для случая линейного поглощения, d_{12} — приведенный матричный элемент перехода $1 \rightarrow 2$, $z_0 = z_2 - z_1$; z_1 и z_2 — равновесные заселенности отдельной M -компоненты перехода $1 \rightarrow 2$ в отсутствие поля.

Выражение (4.31) совпадает с хорошо известным результатом Карплуса и Швингера для насыщения поглощения изолированного невырожденного перехода.

В [3] показано, что при воздействии МЛИ на вырожденный молекулярный переход все $M \rightarrow M$ переходы насыщаются независимо, как если бы они были изолированы, причем каждым $M \rightarrow M$ переходом поглощается мощность, описываемая выражением (4.31). Полевое уширение $M \rightarrow M$ переходов пропорционально дипольному моменту и в соответствии с изменением M изменяется от 0 до величины $\sim \hbar^{-1} |d_{12} E_0| \Gamma_{12}^{1/2} (\beta J)^{-1/2}$.

Таким образом, вместо одного лоренцовского контура получается суперпозиция лоренцовских контуров, каждый из которых имеет свое значение полевой ширины. Ширина насыщенного контура вырожденного перехода возрастает с возрастанием λ (т. е. интенсивности лазерного излучения), но для случая излучения с линейной поляризацией она всегда меньше, чем для излучения поляризованного по кругу. При $\lambda \simeq 3$ эта разница превышает 10 %.

Предельный случай, описываемый (4.31), может быть реализован для КВ-переходов в двухатомных молекулах, содержащих

легкие атомы (HCl, HBr); в таких молекулах энергетическое расстояние между вращательными уровнями относительно велико, что приводит к подавлению неупругого канала релаксации.

Другой предельный случай (4.32) и (4.33) может встречаться при поглощении МЛИ тяжелыми молекулами типа сферического волчка (SF₆) с малым энергетическим интервалом между уровнями вращательной структуры [3].

Для молекул же атмосферных газов, таких как H₂O и CO₂, возможность применения этих асимптотических формул неочевидна. Результат взаимодействия МЛИ с такими молекулами будет очень сильно зависеть от типа переходов, наличия случайных внутримолекулярных резонансов, наличия каналов неупругой релаксации за счет межмолекулярных взаимодействий. Кроме того, результаты [3] получены без учета влияния поля МЛИ на процесс релаксации и для случая стационарного взаимодействия. Для коротких импульсов картина насыщения и вид спектральной зависимости поглощенной энергии могут существенно отличаться. Пока детальные теоретические исследования этой ситуации отсутствуют.

Несколько замечаний об эффекте Штарка. Как показано в [14], величина штарковского сдвига (уширения) переходов в основной полосе 0—1 для молекул с величиной $d \sim 10^{-19}$ CGSE составляет (в зависимости от линии) 1—3 Гц·Вт⁻¹·см² и может намного увеличиваться для высоковозбужденных переходов при наличии промежуточной эквидистантной энергетической структуры. Для высоковозбужденных переходов в H₂O, основной поглощающей компоненте воздуха, условие эквидистантности не выполняется из-за сильного ангармонизма колебаний. Кроме того, из-за меньшей величины d ($\sim 10^{-20}$ CGSE для переходов в ИК-диапазоне и $\sim 10^{-22}$ CGSE для слабых переходов в видимой области спектра) коэффициент штарковского уширения может быть существенно меньше.

4.4.2. Воздействие поля МЛИ на потенциал взаимодействия молекул и релаксационные параметры

Определенное воздействие поле МЛИ может оказывать на форму контура линии, изменяя характер взаимодействия молекул между собой. Так, в линейно поляризованном нерезонансном поле с $I \gg \frac{cB}{\pi(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})}$, где B — вращательная постоянная, α_{\parallel} и α_{\perp} — продольная и поперечная поляризуемости молекулы, происходит вынужденная ориентация вращения дипольной молекулы в плоскости, перпендикулярной направлению электрического поля [10]. При этом перестраивается вращательная структура, возрастает расстояние между вращательными уровнями, что приводит к уменьшению сечения неупругой релаксации и ударной ширины линии поглощения. В то же время, как отмечено в [5], должна изменяться и упругая часть оптического сечения, благодаря

изменениям эффективного потенциала взаимодействия, зависящего от ориентации молекул. Пороговая интенсивность для этого эффекта в среде из дипольных молекул со средней молекулярной массой для нерезонансного излучения составляет $1 \dots 10 \text{ ГВт/см}^2$, а в случае резонанса может быть значительно меньше [5]. В [11] получены выражения для времени ориентирования молекулярных диполей и порогового значения поля резонансного излучения линейной поляризации, начиная с которой эффекты ориентирования влияют на поглощенную энергию. Оценки, проведенные для конкретной молекулы H_2O , резонансно поглощающей излучение рубинового лазера, дают значение времени ориентирования $\tau_{op} \approx \approx 10^{-12} \text{ с}$ для $I \approx 50 \text{ МВт/см}^2$, а значение пороговой напряженности ориентирующего поля $E_{op} \approx 100 \text{ В/см}$.

Сужение контура линии поглощения в поле МЛИ может быть обусловлено изменением релаксации в среде. Детальные теоретические исследования этого механизма деформации контура линии поглощения проведены в [4].

Изменение потенциала взаимодействия молекул и соответствующие изменения релаксации могут быть обусловлены: индуцированием полем световой волны дипольных моментов на резонансных переходах [4, 14], вынужденной ориентацией частиц посредством столкновений в нерезонансном поле [27]; усреднением потенциала взаимодействия в верхнем и нижнем состояниях за счет нутаций заселенностей уровней в течение времени взаимодействия молекул [23], воздействием поля МЛИ на поступательное движение [17]. Следует, однако, заметить, что все эти механизмы требуют для линий поглощения атмосферных газов при стандартных условиях интенсивностей $1 \dots 10 \text{ ГВт/см}^2$.

4.4.3. Эффект «просветления» далекого крыла спектральной линии

Существует еще один механизм влияния поля лазерного излучения на классический потенциал межмолекулярного взаимодействия, который определяет, как было показано выше, все основные характеристики контура спектральной линии в крыле.

При вычислении величины $\kappa(\omega)$ в области расстройек $\Delta\omega > > \gamma_{mn}$ в системе уравнений (4.25)—(4.27), определяющих потенциал $V(R, \Theta)$ вместо (4.26) в сильном внешнем электромагнитном поле должно быть уравнение

$$i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} = [H_1 + H_2 + H_{12} + H_{1R}]C, \quad (4.35)$$

где к гамильтониану добавлен H_{1R} — оператор взаимодействия поглощающей молекулы с полем. Разумеется, это приведет к зависимости V от интенсивности излучения.

Смысл задачи (4.25), (4.27), (4.35) состоит в том, что переменные ξ и q радикально различаются по своей роли в физических процессах. Первые участвуют в описании взаимодействия молекулы с полем; вторые оказываются теми, с которыми свя-

зано вычисление термо- и гидродинамических характеристик среды. Одновременно они входят в кулоновскую энергию межмолекулярного взаимодействия. Теперь очевидна «цепочка»: поле действует на квантовые движения, это влечет за собой изменение классического потенциала, что в свою очередь сказывается на статистических характеристиках всего ансамбля молекул.

В итоге для V получается выражение [1]

$$\begin{aligned}
 V = & \text{Sp}_{\xi} C(t) \rho_1 \rho_2 C^{-1}(t) H_{12}(t) + (1/i\hbar) \text{Sp}_x C(t) \rho_1 \rho_2 C^{-1}(t) \times \\
 & \times \int_0^t [H_{12}(t) C(t-t_1) H_{1R}(t) C^{-1}(t-t_1)] dt_1 + \\
 & + (1/i\hbar)^2 \text{Sp}_x C(t) \rho_1 \rho_2 C^{-1}(t) \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \{ [H_{12}(t) C(t-t_1) \times \\
 & \times H_{1R}(t_1) C^{-1}(t-t_1)], C(t-t_2) H_{1R}(t_2) C^{-1}(t-t_2) \} + \dots \quad (4.36)
 \end{aligned}$$

Оператор

$$H_{1R} = -(-1/c) \sum [(e/m) \mathbf{P}] \mathbf{A} = iA,$$

где e , m , \mathbf{P} — заряд, масса и оператор импульса частицы из первой молекулы, $\mathbf{A}(t)$ — векторный потенциал поля.

Первое слагаемое (4.36) дает обычный классический потенциал $V_0(R)$ в отсутствие поля. Можно показать, что

$$\begin{aligned}
 V_0(R) = & \text{Rp}_{\xi} H_{1R}(R) \exp [(-1/k\Theta) (H_1 + H_2 + H_{12}(R))], \\
 & \text{Sp}_{\xi} \exp (-1/k\Theta) (H_1 + H_2 + H_{12}(R)) \equiv \text{Sp}_{\xi} \sigma.
 \end{aligned}$$

Второе слагаемое в (4.36) при использовании метода полуклассического представления в пределе $t \rightarrow \infty$ обращается в нуль.

Третье слагаемое при $t \rightarrow \infty$ дает зависимость от средней интенсивности поля

$$I = (\omega^2/2\pi c) \tau^{-1} \int \mathbf{A}_0(t) \mathbf{A}_0^*(t) dt$$

в конечных формулах.

Используя математический аппарат теории крыла и принимая распределение по скоростям максвелловским, выражение для зависящей от поля поправки $V_1(R)$ к $V(R) = V_0(R) + V_1(R)$ получим в виде

$$V_1(R) = -\frac{4\pi I}{\hbar^2 \omega^2 c} \sum_{n, m} \{ \langle n | \text{Sp}_2 \sigma | n \rangle + \langle m | \text{Sp}_2 \sigma | m \rangle \} \omega_{nm}^2 |D_{nm}|^2 \sigma_{nm}, \quad (4.37)$$

где

$$\sigma_{nm} = \begin{cases} \frac{8R_{nm}^2}{av |\omega - \omega_{nm}|} \frac{1}{(R_{nm}^2 - R^2)^{1/2}}, & R < R_{nm}, \\ \frac{\mu R_{nm}^{4/3}}{a^{2/3} v^{1/3} |\omega - \omega_{nm}|^{2/3}}, & R = R_{nm}. \end{cases} \quad (4.38)$$

В (4.37), (4.38) D_{nm} — матричные элементы дипольного момента, величины R_{nm} определены выше, v — средняя скорость относительного движения, μ — постоянная; $\text{Sp}_2\sigma$ — операция Sp по переменным второй молекулы от оператора, участвующего в построении V_0 ; $V_0 = \sum \langle n | \sigma | n \rangle$.

Анализ (4.37), (4.38) с использованием некоторых упрощений, обсуждаемых в [1], приводит к тому, что для сильного поля в выражении для функций $F(R)$ и т. т. е. в (4.22) и (4.24), должна произойти замена:

$$V(R) \rightarrow V_0(R)(1 - b_{nm}),$$

$$b_{nm} = \frac{I}{\hbar^2 \omega^2 c} \mu \frac{\omega_{nm}^2 |D_{nm}|^2 R_{nm}^{4/3}}{|\omega - \omega_{nm}|^2 I_3 v^{2/3}}. \quad (4.39)$$

Спектральную сторону эффекта определяют два фактора. С одной стороны, b_{nm} (т. е. параметр, определяющий порог эффекта) уменьшается с ростом $|\omega - \omega_{nm}|$ и это обстоятельство обусловлено тем, что взаимодействие молекулы с полем уменьшается с увеличением смещенной частоты. С другой стороны по мере роста $|\omega - \omega_{nm}|$ уменьшается R_{nm} и возрастает роль классического потенциала и добавки к нему. Результаты экспериментальных исследований эффекта «просветления» крыла будут приведены ниже.

4.4.4. Изменение характеристик спектра резонансного поглощения в поле монохроматического МЛИ

Для интенсивного лазерного излучения с шириной спектра $\Delta\omega \lesssim \gamma$ спектроскопические проявления самовоздействия в поглощающей молекулярной среде также изучены недостаточно даже теоретически. Это объясняется возрастанием математических трудностей решения задачи по отысканию отклика системы на действие мощного стохастического излучения насыщающего КВ-переход.

В то же время именно эта задача актуальна с точки зрения практических приложений в атмосферной оптике; в первую очередь в задачах самовоздействия лазерных пучков в резонансно-поглощающей атмосфере на протяженных трассах. Анализ теоретических работ, выполненный в [19], показывает, что общим критерием нетривиальных изменений в спектре поглощения, обусловленных воздействием сильных монохроматических полей, является достаточно малая ширина их спектра в сравнении со средней энергией резонансного взаимодействия молекулы и поля в единицах частоты

$$\eta \equiv d^2 \langle E(t)^2 \rangle / (\hbar \tau_c^{-1})^2 \geq 1, \quad (4.40)$$

где $E(t)$ — амплитуда шумового поля, τ_c — время когерентности излучения.

Формула (4.40) имеет простой физический смысл; увеличение τ_c при заданной средней мощности излучения $\langle E(t)^2 \rangle$ эквива-

лентно увеличению спектральной плотности мощности и приводит ко все большим отклонениям от линейного закона поглощения. Наиболее яркое проявление эффектов, связанных с некогерентностью излучения возможно в случае, когда ширина спектра излучения $\Delta\omega \leq \gamma$. При $\Delta\omega > \gamma$ повышаются требования к величине $\langle I \rangle$, а при $\Delta\omega \ll \gamma$ ситуация сводится к случаю взаимодействия с монохроматическим полем.

Для излучения твердотельных лазеров с $\langle I \rangle \sim 50$ МВт/см², $\Delta\omega \sim 0,01$ см⁻¹, переходов с $d \sim 10^{20}$ CGSE, $\eta \sim 10$, что указывает на необходимость корректного учета некогерентности излучения.

Для короткого импульса излучения с длительностью τ минимальная ширина спектра по соотношению неопределенностей $\Delta\omega \sim \tau^{-1}$. Таким образом, импульсная лазерная спектроскопия тесно связана с проявлением различных аспектов некогерентности мощных лазерных полей. Для случая импульсного взаимодействия излучения с резонансно поглощающими средами основное внимание уделяется исследованию динамики заселенностей [4, 7, 18] и гораздо меньше рассматриваются особенности поведения спектральных характеристик.

Проведенный краткий анализ теоретических исследований показывает, что в случае взаимодействия МЛИ с молекулярными газами поведение формы контура линии поглощения в поле МЛИ определяется совокупностью нескольких физических механизмов. Наименее изученными из них являются в настоящее время эффекты воздействия поля МЛИ на процессы и потенциал межмолекулярного взаимодействия, который определяет большинство особенностей поведения $\chi(\omega)$ в области близких и далеких крыльев линий, т.е. в области окон прозрачности атмосферы; ориентационные эффекты в поле резонансного МЛИ; эффекты связанные с некогерентностью МЛИ.

Совокупного анализа действия этих эффектов при поглощении МЛИ атмосферными газами в типичных для атмосферы условиях нет. Это подчеркивает необходимость всесторонних экспериментальных исследований спектральной зависимости поглощательных свойств газов от характеристик МЛИ.

ГЛАВА 5. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

Основные тенденции развития экспериментальных методов в спектроскопии атмосферы и молекулярной спектроскопии связаны с повышением спектрального разрешения и чувствительности аппаратуры, освоением новых спектральных диапазонов, расширением круга исследований, в частности, исследований

запрещенных колебательно-вращательных переходов, формы контуров линий и тонкой структуры спектров во внешних электромагнитных полях, спектров нестабильных соединений и промежуточных продуктов химических реакций и т. д.

Высокая монохроматичность излучения лазерных источников, используемая в устройствах для исследования атмосферы, в сочетании с ярко выраженной селективностью спектра поглощения атмосферы в оптическом диапазоне и большим динамическим диапазоном вариации значений коэффициентов поглощения от 10^{-4} см $^{-1}$ (в центре наиболее сильных полос) до 10^{-8} см $^{-1}$ (в слабых линиях, заполняющих окна и микроокна прозрачности) требуют для решения практических задач оптики атмосферы качественно новой исходной спектроскопической информации.

При величине полуширин линий поглощения атмосферных газов в нижних слоях атмосферы порядка $10^{-1} \dots 10^{-2}$ см $^{-1}$ для получения неискаженных спектров поглощения требуется иметь спектральную аппаратуру с разрешением по крайней мере на порядок выше, т. е. на уровне 10^{-3} см $^{-1}$. Обеспечение количественного прогноза энергетических потерь лазерного излучения на протяженных трассах в атмосфере возможно при определении абсолютных значений коэффициентов молекулярного поглощения с точностью не хуже нескольких процентов [14]. Классические методы не удовлетворяют этим требованиям. Так метод регистрации солнечного спектра [15], широко применяемый в атмосферной оптике для оценки спектральной прозрачности позволяет получать информацию о положении центров линий поглощения с невысоким ($\Delta\lambda/\lambda \sim 10^5$) спектральным разрешением. Регистрируемая величина — спектральное пропускание всей толщи земной и солнечной атмосфер — зависит от зенитного угла солнца, распределения поглощающих газов в атмосфере, присутствия аэрозоля и т. д. Точное определение коэффициента поглощения, получение количественной информации о ширине и форме контуров спектральных линий этим методом крайне затруднительно.

Поэтому в течение последних пятнадцати лет для обеспечения практических потребностей атмосферной оптики активно разрабатываются высокочувствительные методы абсорбционной лазерной спектроскопии и фурье-спектроскопии высокого разрешения. В этой главе преимущественное внимание будет уделено описанию развиваемых в Институте оптики атмосферы СО АН СССР методов абсорбционной лазерной спектроскопии и уникальных аппаратурных комплексов для исследования спектров поглощения и параметров слабых спектральных линий атмосферных газов.

Методы абсорбционной лазерной спектроскопии могут быть классифицированы на основе физического эффекта используемого для измерения поглощенной средой энергии из лазерного пучка. В зависимости от способа регистрации поглощенной веществе энергии или мощности можно выделить три основные группы методов абсорбционной лазерной спектроскопии: спектрофотометрический, внутрирезонаторный и оптико-акустический.

5.1. Лазерная спектрофотометрия

5.1.1. Основы метода

Спектрофотометрический метод регистрации коэффициента поглощения основан на сравнении потоков излучения до и после его прохождения через поглощающую среду. Предельная чувствительность метода определяется длиной оптического пути излучения в поглощающей среде и способности системы регистрации фиксировать малые изменения интенсивности излучения на выходе из среды. Как и в классических, в лазерных спектрофотометрах определение коэффициента поглощения $\kappa(\nu)$ основано на измерении отношения интенсивностей сигнала на входе и выходе из поглощающего слоя, т. е. величины $I_0(\nu)/I_l(\nu)$, где l — длина оптического пути в исследуемом газе. Запись спектра поглощения производится при перестройке длины волны лазерного излучения (ЛИ). Значение коэффициента поглощения определяется по закону Бугера.

В зависимости от скорости перестройки частоты излучения лазера используются две методики регистрации интенсивности излучения: 1) регистрация интенсивности ЛИ на частоте амплитудной модуляции; 2) регистрация интенсивности ЛИ на частотах, определяемых спектром самых коротких пульсаций излучения лазера.

Первая методика применяется при работе с лазерами непрерывного или периодического режима при скорости перестройки частоты излучения до 10^2 Гц/Мкс. По такой методике работает большинство лазерных спектрофотометров ИК-диапазона [28]. При увеличении скорости перестройки частоты ЛИ до 10^8 Гц/Мкс или при несовпадении формы временной развертки интенсивности $I(t)$ ЛИ от импульса к импульсу возникает необходимость измерять отношение $I_0(\nu)/I_l(\nu)$ с применением широкополосной аппаратуры по второй методике [23].

Несомненным преимуществом первой методики является возможность применения синхронного детектирования, позволяющего более чем на два порядка снизить уровень шумов. Достоинством второй методики является возможность скоростной регистрации $\kappa(\nu)$, что особенно важно при исследовании спектров молекулярной атмосферы, продуктов химических реакций и т. д. Предельное спектральное разрешение лазерных спектрофотометров определяется шириной линии ЛИ и может достигать $10^{-3} \dots 10^{-6}$ см $^{-1}$ [20]. Временное разрешение определяется произведением постоянной времени фотоприемников, регистрирующих излучение, τ_n на скорость перестройки частоты ЛИ $v_\nu = d\nu/dt$, т. е. величиной $\Delta t = \tau_n v_\nu$ [20]. Скорость перестройки частоты ограничивается требованием, чтобы аппаратурные искажения параметров регистрируемого спектра были минимальны. Так при требовании, чтобы искажения коэффициента поглощения в максимуме и полуширины исследуемой линии γ не превышали 1 %, параметр аппаратурного

искажения $B = 0,85\gamma/\tau_{\text{п}}v$ должен удовлетворять условию $B \geq 35$ [13, 28]. Поэтому для регистрирующей аппаратуры с постоянной времени $\tau_{\text{п}} \sim 10^{-7}$ с и $\gamma \sim 0,04$ см⁻¹ (что типично для слабых линий поглощения в атмосфере) скорость перестройки частоты не должна превышать $3 \cdot 10^8$ Гц/мкс. Временное разрешение при этом для монохроматического излучения достигает значения ~ 30 МГц.

Погрешность измерения коэффициента поглощения при условии равенства абсолютных погрешностей измерения интенсивностей $I_0(\nu)$ и $I_l(\nu)$ равна [13]:

$$\frac{d\kappa(\nu)}{\kappa(\nu)} = \frac{1}{\kappa(\nu)l} \left[1 + \frac{I_0(\nu)}{I_l(\nu)} \right] \frac{dI}{I_0(\nu)},$$

$$dI_0(\nu) = dI_l(\nu) = dI. \quad (5.1)$$

Минимальная относительная погрешность достигается для диапазона значений оптической толщи исследуемой среды $\kappa(\nu) \times \times l = 0,4 \dots 1,5$. Она равна $\sim (3,5 \dots 6,5)dI_0/I_0$ и может быть доведена до долей процента [13, 28]. Таким образом, пороговая чувствительность лазерного спектрофотометра, определяемая как наименьшее значение $\kappa(\nu)$, которое возможно зарегистрировать на уровне шумов, при оптимальной оптической толще будет определяться погрешностью измерения интенсивностей и величиной фоновых сигналов.

Точность измерения абсолютных значений ν при интерферометрическом способе регистрации составляет $\delta\nu \sim 3 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹, а при использовании высокоточных реперов и специальных приемов стабилизации циклов сканирования частоты она может быть доведена до уровня $5 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹.

Предельная чувствительность метода определяется длиной оптического пути излучения в поглощающей среде и способностью системы регистрации фиксировать малые изменения интенсивности излучения на выходе из поглощающей среды. Для оптимального случая гетеродинного детектирования при штарковской модуляции лазерного излучения возможна регистрация коэффициента поглощения на уровне 10^{-10} см⁻¹ [16, 28]. В [28] отмечается, что практически в большинстве случаев чувствительность метода снижается из-за флуктуаций интенсивности, различного рода фоновых сигналов, несовершенства приемо-передающей системы на 3—4 порядка. Спектрофотометрический метод применяется для определения спектрального пропускания атмосферы на горизонтальных и слабонаклонных трассах длиной ≥ 10 км. Типичный атмосферный спектрофотометр состоит из лазерного (или теплового) источника излучения и приемной системы в конечной точке трассы. Возможно также применение схемы с поворотным зеркалом, расположенным в средней точке трассы. Серьезной проблемой в таких измерениях является проблема перехвата всего пучка в конечной точке трассы, так как поперечный размер пучка и ко-

ордината его центра тяжести в плоскости приемника флуктуируют из-за рефракции и турбулентности. В связи с этим наибольшее развитие получили лабораторные образцы лазерных спектрофотометров, снабженные системами моделирования поглощающей среды на базе многоходовых газовых кювет.

5.1.2. Конструкция и технические характеристики лазерных спектрофотометров видимого и ИК-диапазонов

Лазерный спектрофотометр для исследования слабых линий поглощения атмосферных газов включает в себя узкополосный перестраиваемый по частоте лазер, систему моделирования газовой среды — многоходовую газовую кювету (МГК), систему регистрации характеристик лазерного излучения на входе и выходе из МГК и систему обработки информации. Получение больших

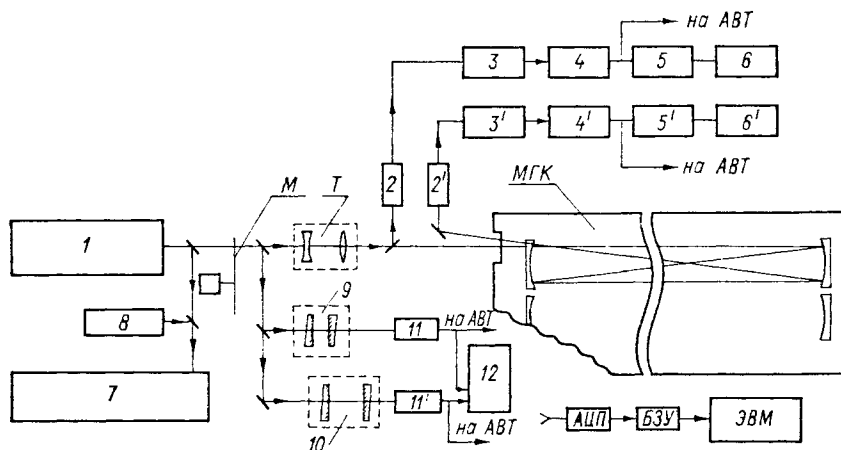


Рис. 5.1. Схема спектрофотометра с лазером на красителе.

1 — лазер; 2, 2' — фотоприемники; 3, 3' — измерительные селективные усилители; 4, 4' — синхронные детекторы; 5, 5' — усилители; 6, 6', 12 — самписцы; 7 — дифракционный спектрограф; 8 — разрядная трубка с гелий-неоновой смесью; 9, 10 — интерферометры Фабри-Перо; 11, 11' — фигурные диафрагмы с фотоприемниками, М — модулятор; Т — согласующее устройство; МГК — многоходовая газовая кювета.

объемов количественной информации о характеристиках линий поглощения во всем (иногда очень широком) диапазоне перестройки частоты лазерного излучения возможно при использовании автоматизированных спектрофотометрических установок. Примером такой установки может служить автоматизированный лазерный спектрофотометр Института оптики атмосферы СО АН СССР [18] на базе узкополосного перестраиваемого лазера на красителях, работающий в диапазоне 580... 630 нм. Схема этого спектрофотометра приведена на рис. 5.1. Конструкция лазера позволяет автоматически со скоростью до 100 Гц/мкс перестраивать частоту излучения в пределах от 0,003 до 6,6 см⁻¹ относительно любой

точки диапазона перестройки. Средняя мощность излучения ~ 20 мВт, ширина спектра $\leq 7 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$. Регистрация интенсивности излучения производится на частоте амплитудной модуляции с последующим синхронным детектированием. Измерение абсолютного значения длины волны производится на дифракционном спектрометре путем сравнения с эталонным спектром разряда в гелий-неоновой смеси. Для измерения относительной перестройки частоты излучения используются эталоны Фабри—Перо с базой 32 и 100 мм.

Уникальным элементом спектрометра является 30-метровая многоходовая газовая кювета, обеспечивающая моделирование газовых сред при комнатной температуре и давлениях $7 \cdot 10^{-3} \dots 1,3 \cdot 10^5$ Па. Двухзеркальная оптическая система позволяет реа-

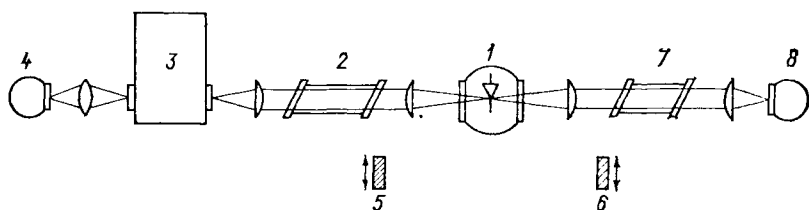


Рис. 5.2. Оптическая схема спектрометра на основе диодных лазеров.

1 — лазер в криостате; 2, 7 — кюветы; 3 — монохроматор; 4, 8 — фотоприемники;
5, 6 — эталоны Фабри—Перо.

лизовать трассы длиной более 4 км при пропускании вакуумизированной МГК $\geq 60\%$.

Описанный спектрофотометр дает возможность измерения абсолютных интенсивностей слабых линий поглощения на уровне $10^{-23} \dots 10^{-24}$ см/мол, формы контура этих линий с погрешностью $\leq 5\%$. Особенно перспективно применение в лазерной спектрофотометрии газов диодных лазеров, характерной особенностью которых является сочетание очень узкой линии генерации с широкодиапазонной перестройкой частоты излучения в интервале $3 \dots 40$ мкм. Именно на этот интервал приходятся колебательно-вращательные полосы большинства молекул. Высокая пространственная когерентность диодных лазеров позволяет успешно применять их на протяженных трассах или с многопроходными газовыми кюветами, что необходимо для исследования слабых спектров поглощения или малых концентраций вещества. Наиболее важные и принципиальные спектроскопические результаты, полученные с помощью диодных лазерных спектрофотометров, можно найти в обзорах [4, 20].

Остановимся на технических возможностях этого класса спектрофотометров. Оптическая схема базового спектрофотометра на основе семейства диодных лазеров (ДЛ), разработанная в [20], показана на рис. 5.2.

Лазер находится на хладопроводе криостата с непрерывным потоком хладоагента. Электронная система терморегулирования дает возможность менять температуру лазера вплоть до 20 К и стабилизировать ее с точностью 10^{-3} К в любой точке диапазона рабочих температур ДЛ, что позволяет менять частоту лазера в пределах 300 см^{-1} и стабилизировать ее с точностью 10^{-3} см^{-1} .

Спектрометр управляется лабораторным вычислительным комплексом на базе мини-ЭВМ «Электроника-60», с помощью которого осуществляется также запись и обработка спектров. Кроме перестройки частоты температурой, в спектрометре предусмотрена возможность широкодиапазонной (до 1000 см^{-1}) перестройки частоты комбинированным воздействием давления и температуры.

Предельная разрешающая способность ДЛ-спектрометра ограничивается собственной шириной линии генерации, определяемой квантовыми шумами, которая при уровнях выходной мощности в несколько сотен мкВт не превышает $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Однако для достижения такого разрешения необходима высокая долговременная стабильность рабочей температуры лазера, на уровне 10^{-6} К. Существенного улучшения технических характеристик авторам [20] удалось добиться в импульсно-периодическом режиме путем стабилизации циклов сканирования частоты ДЛ по линии поглощения реперного газа, напускаемого в одну из кювет. Комплектация ДЛ-спектрометров многоходовыми газовыми кюветами позволяет вести исследования спектров поглощения не только сложных молекул, но и простых молекул атмосферы. Так в [34] выполнены детальные измерения параметров линий поглощения H_2O в смеси с N_2 в области от 10 до 15 мкм с разрешением 10^{-4} см^{-1} .

ДЛ-спектрометры в настоящее время широко распространены. Так, на IX Коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, состоявшемся в 1985 г. в г. Риччионе (Италия), диодной лазерной спектроскопии молекул в газовой фазе посвящено более трети всех докладов. Все большее внимание уделяется применению диодных лазеров в исследованиях горячих полос, составных колебаний, запрещенных переходов и дальнейшему развитию методов ДЛ-спектроскопии; спектроскопии насыщения, двухфотонной спектроскопии и спектроскопии двойного резонанса, внутривибрационной и оптико-акустической спектроскопии, модуляционной и гетеродинной спектроскопии [1, 11].

Еще одним направлением развития лазерной спектроскопии является скоростная лазерная спектроскопия с использованием твердотельных импульсных лазеров, перестраиваемых (плавно или дискретно) по частоте в течение одного импульса генерации. Этот метод развит в [23], где реализован скоростной лазерный спектрофотометр на рубине, предназначенный для исследования формы контуров линий поглощения атмосферного водяного пара, в частности тех, по которым ведется зондирование профилей влажности в атмосфере лидарными методами. Блок-схема спектрофотометра представлена на рис. 5.3.

В спектрофотометре используется рубиновый лазер, генерирующий квазинепрерывный световой импульс длительностью $\leq 10^{-3}$ см⁻¹ и средней мощностью 100 Вт. Управление частотой генерации осуществляется введением в резонатор интерферометра Фабри—Перо. Приводом подвижного зеркала интерферометра является пьезокерамический цилиндр, который изменяет базу интерферометра под действием электрического сигнала. При подаче на керамику пилообразного напряжения происходит пе-

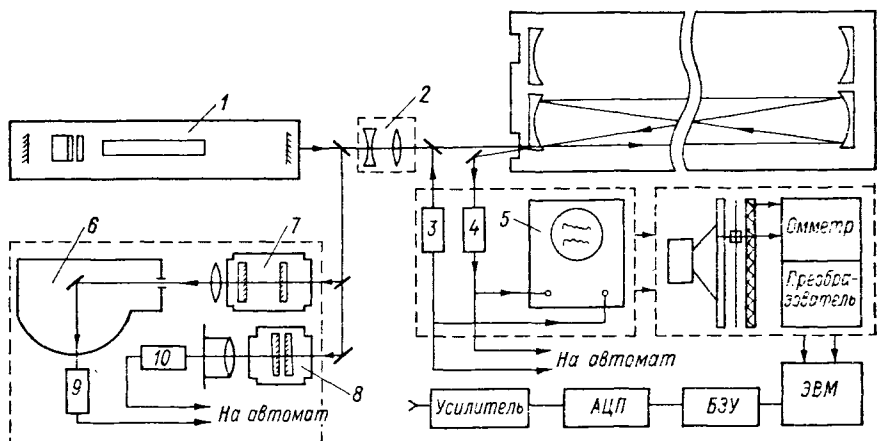


Рис. 5.3. Схема скоростного лазерного спектрофотометра на рубине.

1 — рубиновый лазер; 2 — согласующее устройство; 3, 4 — фотоприемники; 5 — двухлучевой осциллограф; 6 — скоростная фоторегистрирующая установка; 7, 8 — интерферометры Фабри—Перо; 9, 10 — скоростные фотоприемники для измерения длины волны излучения в реальном масштабе времени.

рестройка частоты излучения. Частота генерации изменяется дискретно с шагом $(3 \dots 6) \cdot 10^{-3}$ см⁻¹ при ширине спектра излучения $\Delta\nu \leq 10^{-3}$ см⁻¹. Перестройка частоты генерации за импульс длительностью 200 мкс составляет $\sim 0,05$ см⁻¹. Полный диапазон перестройки частоты определяется температурой активного рубинового элемента, напряжением на пьезокерамике и достигает 16 см⁻¹. Уникальным элементом конструкции спектрофотометра является 30-метровая МГК, оборудованная двумя двухзеркальными оптическими системами с диэлектрическими покрытиями на отдельные спектральные участки видимого диапазона. При диаметре зеркал 100 мм оптические системы обеспечивают 4-километровую длину оптического хода в каждом плече и пропускание откочанной кюветы не ниже 60 %.

Система измерения интенсивностей опорного и зондирующего излучения включает в себя два фотоприемника. Сигналы с фотоприемников направляются на соответствующие каналы программно-управляемой системы сбора и обработки экспериментальных данных либо на осциллографы, если измерения ведутся не в автоматизированном режиме. Детальные исследования, вы-

полненные в [18, 23], показали, что интенсивность фона рассеянного излучения не превышает 10^{-3} величины интенсивности зондирующего излучения, а относительная ошибка измерения пропускания $\Delta T/T$ может быть $\leq 1 \dots 2\%$.

Система регистрации длины волны и спектра излучения состоит из двух эталонов Фабри—Перо с фоторегистраторами. Грубое определение λ осуществляется с помощью эталона с базой 10 мм. Измерение мгновенных значений λ и ширины спектра излучения $\Delta\nu$ производится эталоном с базой 100 мм и скоростной фоторегистрирующей установкой (СФР). Для исключения влияния колебаний давления и температуры в лабораторном помещении оба интерферометра помещаются в герметизированные камеры с откачиваемым внутренним объемом. Абсолютная привязка длины волны осуществляется по излучению стабилизированного гелий-неонового лазера с поглощающей ячейкой в резонаторе. Погрешность измерения длины волны излучения составляет $\leq 3 \times 10^{-5}$ нм.

Программно-управляемая система сбора и обработки (ПУССО) экспериментальных данных является общей для двух типов лазерных спектрофотометров: скоростного лазерного спектрофотометра и лазерного спектрофотометра с перестраиваемым лазером на красителе родамин 6Ж [18, 23]. Система обеспечивает периодическое измерение значений пропускания исследуемого газа в МГК с частотой, определяемой скоростью перестройки длины волны лазерного излучения; обработку результатов измерений и вывод информации на дисплей, графопостроитель и печать. ПУССО разработана и выполнена на базе измерительно-вычислительного комплекса, в состав которого входят: ЭВМ СМ-3 крейт КАМАК, измерительная и контрольная аппаратура, цифровая печать и графопостроитель. Устройства комплекса объединяются единым магистральным каналом. Сигналы с ФЭУ, датчиков температуры и давления поступают в функциональные измерительные модули, а затем через магистраль крейта и крейт-контролеры передаются в СМ-3 для обработки. Программное обеспечение системы предназначено для организации функционирования отдельных технических средств ПУССО (ЭВМ, внешних устройств, модулей КАМАК), управления его работой при проведении эксперимента, оперативной обработки получаемой информации, отображения и документирования результатов эксперимента.

Еще одним типом спектрофотометра, также базирующегося на 30-метровой МГК, является лазерный спектрофотометр высокого разрешения для исследования линейного и нелинейного пропускания газов в течение длительности импульса лазерной генерации. Методика основана на использовании лазера, генерирующего последовательность (серию) световых импульсов с нарастающей пиковой интенсивностью ($I_i < I_{i+1}$); пропускание газа измеряется для каждого из них.

Схема спектрофотометра представлена на рис. 5.4. В нем используется лазер на рубине, генерирующий серию световых

импульсов с нарастающей интенсивностью, но фиксированной длительностью импульса и интервала между ними.

Технические характеристики комплекса лазерных спектрофотометров видимого и ИК-диапазона на базе 30-метровой кюветы приведены в табл. 5.1. По совокупности характеристик этот ком-

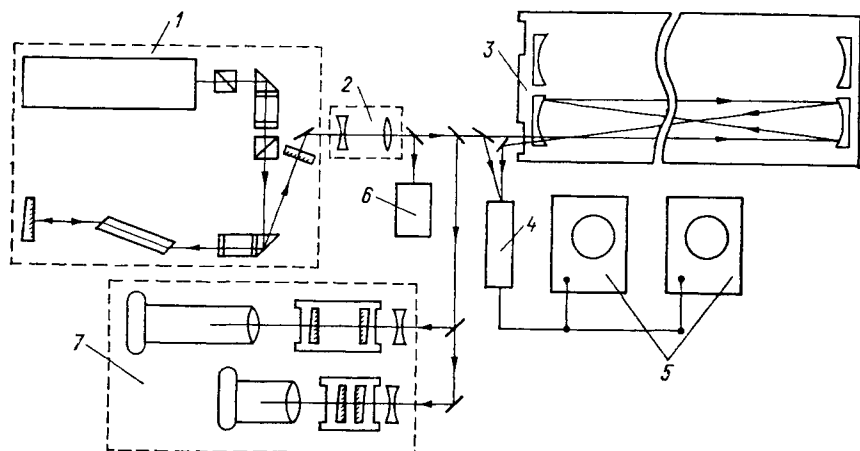


Рис. 5.4. Схема лазерного спектрофотометра для измерения линейного и нелинейного поглощения.

1 — лазер, 2 — согласующее устройство, 3 — многоходовая газовая кювета, 4 — скоростной фотоземлет, 5 — скоростные осциллографы, 6 — измеритель энергии, 7 — измеритель длины волны и спектры излучения.

плекс обеспечивает возможность исследования спектров слабого молекулярного поглощения, их динамики, параметров отдельных спектральных линий и нелинейных эффектов на протяженных трассах, т. е. дает возможность проведения разнообразных экспериментов по взаимодействию непрерывного и импульсного лазерного излучения с молекулярными компонентами атмосферы.

Таблица 5.1

Технические характеристики комплекса спектрометров на базе тридцатиметровой многоходовой газовой кюветы

Спектральный диапазон, нм	580—630	694,2—694,5	694,2—594,5
Ширина спектра излучения, см ⁻¹	10 ⁻⁴	10 ⁻³	6·10 ⁻³
Скорость перестройки, частоты, Гц/мкс	0—10 ²	0—10 ⁷	—
Диапазон длительности импульса, с	Непрерывный	10 ⁻⁴ —10 ⁻³	(2... 15)·10 ⁻⁹
Число импульсов в серии	—	—	3—15
Мощность излучения, Вт	20·10 ⁻³	10 ²	5·10 ⁷
Пауза между импульсами, нс	—	—	2—15
Длина оптического хода луча, м	60—4000	60—2000	60—2000
Диапазон давлений исследуемого газа, Па	—	1,3·10 ⁻² ... 1,3·10 ⁵	—

5.2. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия

5.2.1. Физические основы метода

Метод внутррезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС) является в настоящее время одним из наиболее чувствительных. Метод основан на введении в резонатор лазера селективных по частоте потерь, ширина спектрального распределения которых γ много меньше ширины однородной линии усиления активной среды Γ и меньше ширины спектра излучения лазера $\Delta\nu_L$ ($\gamma \ll \Gamma$,

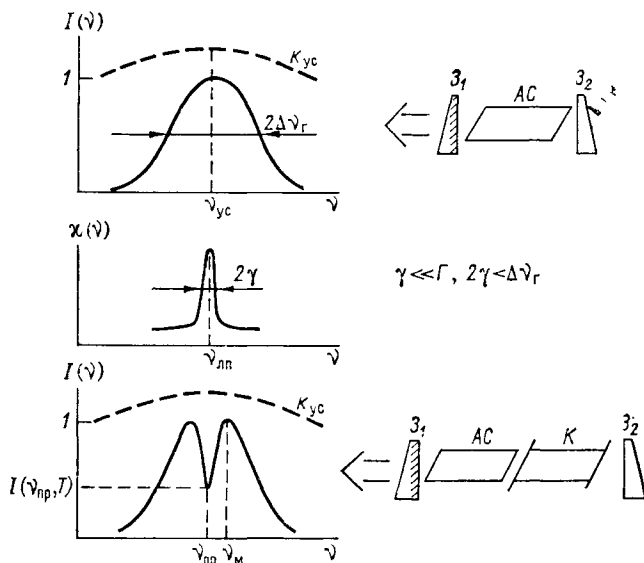


Рис. 5.5. Схема формирования спектра излучения лазера с селективной линией поглощения в резонаторе.

AC — активная среда лазера; Z_1 , Z_2 — зеркала резонатора; K — кювета с исследуемым веществом; $D = I(\nu_{лп}, T)$ — глубина провала, $k(\nu)$ — спектральный коэффициент усиления.

$\gamma < \Delta\nu_L$) [24]. Это приводит к перераспределению интенсивности излучения генерирующих мод без изменения спектрального распределения коэффициента усиления (рис. 5.5). Резонатор лазера имитирует многоходовую газовую кювету, однако в отличие от последней, где длина оптического пути ограничена потерями на зеркалах, обеспечивает значительно большую эффективную длину поглощающего слоя $L_{эф}$, которая пропорциональна длительности непрерывной генерации в районе исследуемой линии поглощения. Спектр излучения лазера с селективной линией поглощения в резонаторе (ВРЛ-спектр) описывается выражением [24, 25]

$$I(\nu, \tau) = I(\nu, 0) \exp[-\kappa(\nu) L_{эф}], \quad (5.2)$$

$$L_{эф} = c\tau L_{п}/L_{р}, \quad (5.3)$$

где $\kappa(\nu)$ — спектральный коэффициент поглощения, $I(\nu, 0)$ — спектр излучения лазера на начальном (предгенерационном) этапе, L_p , L_r — длина поглощающей среды и резонатора лазера соответственно.

Пороговая чувствительность метода ВРЛС по коэффициенту поглощения κ_p характеризуется значением κ , соответствующим минимально регистрируемой глубине провала (или глубине провала до заданного уровня) в ВРЛ-спектре $D_p = I(\nu_p, \tau)$, где ν_p — центральная частота провала. Согласно [24]

$$\kappa_p = L_p (\ln D_p - \ln D_0) / c\tau L_p, \quad (5.4)$$

где $D_0 = I(\nu_p, 0)$.

Чувствительность метода ВРЛС к селективному поглощению ограничена наличием спонтанных шумов [25]. Предельная пороговая чувствительность $\kappa_{пр}$ определяется как

$$\kappa_{пр} = K_{yc} (1/D_p - 1) \varepsilon_i / I_i. \quad (5.5)$$

Значение $\kappa_{пр}$ может достигать $10^{-11} \dots 10^{-12} \text{ см}^{-1}$ [4, 24, 25], необходимая длительность непрерывной генерации должна быть равной $1 \dots 10$ с. Анализ результатов экспериментов, выполненных в [37], показал, что добиться стационарной многомодовой генерации в современных лазерах не удастся. Время существования стабильного многомодового режима τ в непрерывных лазерах составляет $10^{-5} \dots 3 \cdot 10^{-3}$ с. В течение этого времени в непрерывных лазерах и в процессе генерации импульсных лазеров происходит формирование и углубление провала в соответствии с (5.2), (5.3). Теоретическое рассмотрение основ метода ВРЛС учитывает также, что чувствительность метода определяется закономерностями изменения спектрального распределения коэффициента усиления лазера $K_{yc}(\nu)$ в процессе генерации. Величина изменения $K_{yc}(\nu)$ зависит от характера спектрального распределения активной среды, соотношения Γ/γ , степени однородности выгорания инверсии в активной среде, уровня квантовых шумов лазера и пр. Реальные возможности внутрирезонаторных лазерных спектрометров определяются также аппаратной функцией прибора, используемого для регистрации ВРЛ-спектра, способом регистрации спектра (интегрального или с разверткой во времени); наличием и уровнем «паразитной» селекции, возникающей за счет интерференции света, отраженного и рассеянного различными элементами резонатора лазера.

5.2.2. Получение количественной информации в методе ВРЛС

Получение количественных данных в методе ВРЛС связано в общем случае с рядом трудностей. Они обусловлены тем, что глубина и форма провала в спектре генерации лазера, несущие информацию об исследуемом спектре сложным образом зависят от характеристик генерации. В связи с этим необходимо стремиться к созданию методик извлечения количественной информа-

ции, обеспечивающих при максимальной простоте технической реализации ВРЛ-спектрометра, достаточно точное определение $\kappa(\nu)$. В [24] показано, что для обеспечения высокой чувствительности и получения надежных данных о $\kappa(\nu)$ наиболее целесообразен режим работы лазера, при котором влияние пространственной неоднородности на спектр генерации лазера несущественно, а глубина провала в ВРЛ-спектре экспоненциально возрастает с ростом τ . В этом случае наблюдается прямая связь между глубиной провала, $\kappa(\nu)$ и τ . По измерению глубины провала в момент времени $t = \tau$ (или измерению относительного изменения глубины провала за промежуток времени $\Delta t < \tau$) можно получить данные о $\kappa(\nu)$.

В методах определения $\kappa(\nu)$, разработанных к настоящему времени, выделяются два подхода: временной и спектральный.

Определение $\kappa(\nu)$ — временной подход. В этом случае используется выражение типа (5.2), (5.3), которое справедливо, если влиянием спектральной зависимости на чувствительность метода ВРЛС можно пренебречь. В [5] $\kappa(\nu)$ предположительно определять из временной развертки спектра генерации по формуле

$$\kappa(\nu) = \frac{L_p [\ln I(\nu, t_1) - \ln I(\nu, t_2)]}{L_{nc}(t_2 - t_1)}, \quad (5.6)$$

где $I(\nu, t_{1,2})$ — ВРЛ-спектры в моменты времени t_1 и t_2 . Выражение (5.6) справедливо, когда временная стабильность спектрального состава (модовая структура) сохраняется в течение $\Delta t = t_2 - t_1$. Если $\Delta t = \tau$, а вклад в глубину провала этапа развития генерации пренебрежимо мал, (5.6) можно упростить и представить в виде

$$\kappa(\nu) = -L_p \ln I(\nu, \tau) / L_{nc}\tau. \quad (5.7)$$

В более общем случае частотно-зависимого контура усиления [24]

$$\kappa(\nu) = \kappa(\nu_m) + \frac{l}{L_n} \left\{ \rho \left[1 - \frac{\kappa(\nu_m)}{\kappa(\nu)} + \frac{[\ln I(\nu, t_1) - \ln I(\nu, t_2)] L_p}{lc(t_2 - t_1)} \right] \right\}. \quad (5.8)$$

Здесь ν_m — частота, соответствующая максимальной интенсивности в спектре излучения лазера, ρ — коэффициент постоянных потерь, l — длина активной среды, β — отношение коэффициента поглощения в центре исследуемой линии поглощения к изменению коэффициента усиления активной среды в полосе 2γ . Все обозначения соответствуют [24]. Отметим, что (5.8) переходит в (5.6) с погрешностью $< 1\%$ при $\beta \geq 2 \cdot 10^4$ и $\leq 10\%$ при $\beta \approx 200$. Эти условия по параметру β и определяют область применимости временного подхода.

В эксперименте предпочтительнее работать с интегральными по времени ВРЛ-спектрами. В этом случае не требуется специальных скоростных фоторегистраторов для получения временных

разверток спектра, а запись спектра генерации вследствие уменьшения влияния различного рода шумов становится более качественной. Погрешности определения $\kappa(\nu)$ и параметров κ_0 , γ обусловлены методическими погрешностями используемого подхода и погрешностями измерений величин, входящих в (5.6), (5.8).

Методические погрешности при использовании временного подхода возникают:

при регистрации мгновенного ВРЛ-спектра из-за нестабильности генерации в области исследуемой линии (частотная зависимость контура усиления, изрезанность спектра генерации на интервале $t_1 < t < t_2$);

при регистрации интегрального ВРЛ-спектра из-за возможного вклада в формирование спектра предгенерационного этапа и этапа скрытой генерации, а также вследствие причин, указанных в предыдущем пункте.

К фактору, влияющему на погрешность определения $\kappa(\nu)$, относится и невозможность в общем случае проводить усреднение зарегистрированного спектра (как мгновенного, так и интегрального) путем накопления нескольких реализаций, поскольку эти ВРЛ-спектры могут сильно отличаться друг от друга ввиду невысокой воспроизводимости характеристик спектра генерации импульсных лазеров.

Погрешности измерений включают в себя:

погрешности определения концентрации исследуемого вещества;

погрешности измерения t_1 , t_2 , τ ;

погрешности определения степени заполнения резонатора исследуемой средой, L_{Π}/L_P ;

погрешности спектрального прибора и фотоприемника.

Анализ вклада отдельных факторов, определяющих совокупную погрешность временного подхода выполнен в [24].

Экспериментальная проверка работоспособности этого подхода была выполнена на ВР-спектрометрах на основе неодимового и жидкостного лазеров при регистрации реальных спектров поглощения газов и моделирования спектров с помощью интерферометров [24, 27]. Она показала, что временной подход дает наилучшие результаты при использовании неселективных резонаторов и больших значений τ (~ 1 мс). В этих условиях он обеспечивает погрешность определения максимального значения поглощения $\kappa_0 \sim 10\%$ при $\beta \geq 200$, а также дает возможность проводить исследования формы контура линии $\kappa(\nu)$ с погрешностью в несколько процентов при $\beta \geq 2 \cdot 10^4$.

Определение $\kappa(\nu)$ — спектральный подход. Более общий способ определения $\kappa(\nu)$ основан на том, что в лазере с частотно-зависимым контуром усиления нарастание глубины провала идет одновременно с сужением самого спектра излучения квантового генератора [24]. При этом, если форма контура усиления известна, появляется возможность определить $\kappa(\nu)$ по интегральным временным ВРЛ-спектрам с одновременным учетом

спектральной зависимости контура усиления, этапа формирования спектра генерации из шумов и этапа скрытой генерации. В отличие от временного, спектральный подход дает значения $\kappa(\nu)$ в относительных единицах, что позволяет сразу определять лишь форму и ширину контура линии поглощения.

Интегральный по времени спектр генерации лазера с частотно-зависимым контуром описывается выражением:

$$\Phi(\nu) = I_0(\nu) I(\nu, t_3) \Psi(\nu), \quad (5.9)$$

где

$$\Psi(\nu) = \int_0^{t_3} g(t) I(\nu, t) dt \int_0^{t_3} g(t) dt, \quad (5.10)$$

$$I(\nu, t) = \exp[-\nu \mu t M(\nu)], \quad (5.11)$$

$$M(\nu) = \rho [1 - K_{yc}(\nu)/K_{yc}(\nu_M)] + L_n[\kappa(\nu) - \kappa(\nu_M)]/l. \quad (5.12)$$

В (5.9)—(5.12) приняты обозначения: $t_3 < \tau$ — время экспозиции, $g(t)$ — форма временной развертки импульса генерации, $K_{yc}(\nu)$, $K_{yc}(\nu_M)$ — коэффициент усиления на частоте ν и частоте максимального усиления ν_M .

Выражения (5.9)—(5.12) справедливы в условиях квазинепрерывной генерации, но как показано в [24], сам способ определения $\kappa(\nu)$ пригоден и для пикового режима. Правда, для этого требуется использование процедуры аппроксимации выражения (5.9) либо функцией $I(\nu, t^*)$ (5.11) (так называемая экспоненциальная аппроксимация), либо $\Psi(\nu, t^*)$ (5.10) (интегральная аппроксимация). При этом параметр t^* выбирается из условия минимального отклонения аппроксимирующей функции от точной формулы.

Возможность такой аппроксимации проверялась в [8]. При отношении $\Gamma/\gamma \geq 40$, $\beta \geq 10$ погрешность подгонки в интервале частот, для которого $I(\nu) \geq 0,02 \dots 0,05$, не превышает 1—2 % для $t_3/t_{скр} \leq 4 \dots 6$ ($t_{скр}$ — длительность этапа скрытой генерации) в случае экспериментальной аппроксимации, и для $t_3/t_{скр} 30 \dots 40$ в случае интегральной аппроксимации. В деталях вопросы аппроксимации рассмотрены в специальных параграфах [24].

Определение центров спектральных линий. Наиболее просто и эффективно в методе ВРЛС определяется положение центров линий. В этом случае ВР-спектрометр работает фактически как классический спектральный прибор с очень высокой чувствительностью. Вместе с тем существование спектральной зависимости коэффициента усиления лазера ($K(\nu)$) вносит некоторые особенности, заключающиеся в появлении сдвига (Δ) центров провалов в ВРЛ-спектре относительно центров линий поглощения ($\Delta = \nu_{пр} - \nu_{лп}$). Подобный сдвиг имеет место лишь при несовпадении центров линии усиления лазера с линией поглощения исследуемого вещества. Он обусловлен перекачкой энергии

разверток спектра, а запись спектра генерации вследствие уменьшения влияния различного рода шумов становится более качественной. Погрешности определения $\kappa(\nu)$ и параметров κ_0 , γ обусловлены методическими погрешностями используемого подхода и погрешностями измерений величин, входящих в (5.6), (5.8).

Методические погрешности при использовании временного подхода возникают:

при регистрации мгновенного ВРЛ-спектра из-за нестабильности генерации в области исследуемой линии (частотная зависимость контура усиления, изрезанность спектра генерации на интервале $t_1 < t < t_2$);

при регистрации интегрального ВРЛ-спектра из-за возможного вклада в формирование спектра предгенерационного этапа и этапа скрытой генерации, а также вследствие причин, указанных в предыдущем пункте.

К фактору, влияющему на погрешность определения $\kappa(\nu)$, относится и невозможность в общем случае проводить усреднение зарегистрированного спектра (как мгновенного, так и интегрального) путем накопления нескольких реализаций, поскольку эти ВРЛ-спектры могут сильно отличаться друг от друга ввиду невысокой воспроизводимости характеристик спектра генерации импульсных лазеров.

Погрешности измерений включают в себя:

погрешности определения концентрации исследуемого вещества;

погрешности измерения t_1 , t_2 , τ ;

погрешности определения степени заполнения резонатора исследуемой средой, L_{Π}/L_P ;

погрешности спектрального прибора и фотоприемника.

Анализ вклада отдельных факторов, определяющих совокупную погрешность временного подхода выполнен в [24].

Экспериментальная проверка работоспособности этого подхода была выполнена на ВР-спектрометрах на основе неодимового и жидкостного лазеров при регистрации реальных спектров поглощения газов и моделирования спектров с помощью интерферометров [24, 27]. Она показала, что временной подход дает наилучшие результаты при использовании неселективных резонаторов и больших значений τ (~ 1 мс). В этих условиях он обеспечивает погрешность определения максимального значения поглощения $\kappa_0 \sim 10\%$ при $\beta \geq 200$, а также дает возможность проводить исследования формы контура линии $\kappa(\nu)$ с погрешностью в несколько процентов при $\beta \geq 2 \cdot 10^4$.

Определение $\kappa(\nu)$ — спектральный подход. Более общий способ определения $\kappa(\nu)$ основан на том, что в лазере с частотно-зависимым контуром усиления нарастание глубины провала идет одновременно с сужением самого спектра излучения квантового генератора [24]. При этом, если форма контура усиления известна, появляется возможность определить $\kappa(\nu)$ по интегральным временным ВРЛ-спектрам с одновременным учетом

спектральной зависимости контура усиления, этапа формирования спектра генерации из шумов и этапа скрытой генерации. В отличие от временного, спектральный подход дает значения $\kappa(\nu)$ в относительных единицах, что позволяет сразу определять лишь форму и ширину контура линии поглощения.

Интегральный по времени спектр генерации лазера с частотно-зависимым контуром описывается выражением:

$$\Phi(\nu) = I_0(\nu) I(\nu, t_3) \Psi(\nu), \quad (5.9)$$

где

$$\Psi(\nu) = \int_0^{t_3} g(t) I(\nu, t) dt \int_0^{t_3} g(t) dt, \quad (5.10)$$

$$I(\nu, t) = \exp[-\nu \mu t M(\nu)], \quad (5.11)$$

$$M(\nu) = \rho [1 - K_{yc}(\nu)/K_{yc}(\nu_M)] + L_n[\kappa(\nu) - \kappa(\nu_M)]/l. \quad (5.12)$$

В (5.9)—(5.12) приняты обозначения: $t_3 < \tau$ — время экспозиции, $g(t)$ — форма временной развертки импульса генерации, $K_{yc}(\nu)$, $K_{yc}(\nu_M)$ — коэффициент усиления на частоте ν и частоте максимального усиления ν_M .

Выражения (5.9)—(5.12) справедливы в условиях квазинепрерывной генерации, но как показано в [24], сам способ определения $\kappa(\nu)$ пригоден и для пикового режима. Правда, для этого требуется использование процедуры аппроксимации выражения (5.9) либо функцией $I(\nu, t^*)$ (5.11) (так называемая экспоненциальная аппроксимация), либо $\Psi(\nu, t^*)$ (5.10) (интегральная аппроксимация). При этом параметр t^* выбирается из условия минимального отклонения аппроксимирующей функции от точной формулы.

Возможность такой аппроксимации проверялась в [8]. При отношении $\Gamma/\gamma \geq 40$, $\beta \geq 10$ погрешность подгонки в интервале частот, для которого $I(\nu) \geq 0,02 \dots 0,05$, не превышает 1—2 % для $t_3/t_{скр} \leq 4 \dots 6$ ($t_{скр}$ — длительность этапа скрытой генерации) в случае экспериментальной аппроксимации, и для $t_3/t_{скр} 30 \dots 40$ в случае интегральной аппроксимации. В деталях вопросы аппроксимации рассмотрены в специальных параграфах [24].

Определение центров спектральных линий. Наиболее просто и эффективно в методе ВРЛС определяется положение центров линий. В этом случае ВР-спектрометр работает фактически как классический спектральный прибор с очень высокой чувствительностью. Вместе с тем существование спектральной зависимости коэффициента усиления лазера ($K(\nu)$) вносит некоторые особенности, заключающиеся в появлении сдвига (Δ) центров провалов в ВРЛ-спектре относительно центров линий поглощения ($\Delta = \nu_{пр} - \nu_{лп}$). Подобный сдвиг имеет место лишь при несовпадении центров линии усиления лазера с линией поглощения исследуемого вещества. Он обусловлен перекачкой энергии

генерирующих мод в направлении к центру линии усиления активной среды и возрастает с ростом $\partial K(\nu)/\partial \nu$ (рис. 5.6). Для оценки Δ в [24] предложено простое выражение

$$\Delta = (\nu_0 - \nu_y) \left[\frac{\Delta \nu_r}{\gamma} (\sqrt{-\ln D, \ln 2} + 1)^2 - 1 \right], \quad (5.13)$$

в которое входят частота центра линии поглощения (ν_0) и усиления ν_y и измеряемые параметры ВРЛ-спектра: ширина и глубина провала. Формула (5.13) справедлива при $l \ll L_p, L_n$; $m \gg 1$. Из нее видно, что Δ меняется в процессе генерации, что приводит к уширению провала и уменьшению его глу-

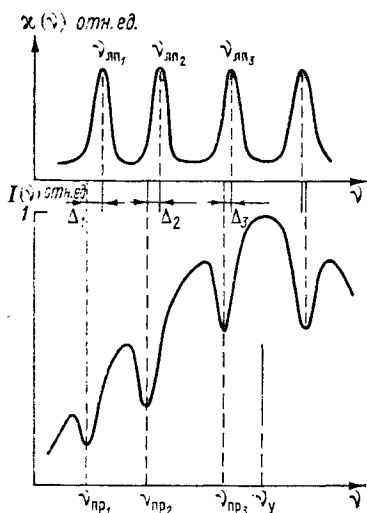


Рис. 5.6. Сдвиг центров провалов в ВРЛ-спектре относительно центров исследуемых линий поглощения (ЛП), обусловленный спектральной зависимостью коэффициента усиления лазера.

бины в интегральном ВРЛ-спектре. Из таблиц [24], где приведены значения Δ для типичных параметров, используемых в экспериментах с ВР-спектрометрами, следует, что увеличение чувствительности ВР-спектрометра и сужение спектра генерации увеличивают сдвиг провала от 10 до 100 % от значения γ .

5.3. Конструкция и технические характеристики ВРЛ-спектрометров

5.3.1. Общие требования

ВРЛ-спектрометры как класс спектральных приборов характеризуются параметрами, аналогичными параметрам классических спектральных приборов. К ним относятся: а) спектральный диапазон $\Delta \nu$; б) спектральное разрешение $\delta \nu$; в) пороговая чувствительность $\chi_{п}$; г) динамический диапазон измерения коэффициента поглощения; д) погрешность измерения волновых чисел ϵ_{ν} ; е) погрешность измерения коэффициента поглощения ϵ_{κ} ; ж) спектральное быстродействие $\Delta \nu'$ — спектральный диапазон, регистрируемый в единицу времени (для непрерывных) или за импульс (для импульсных) лазеров; з) скорость обработки регистрируемых спектров.

Требования к спектрометру определяются решаемой задачей. При решении задач молекулярной спектроскопии в газовой фазе,

задач атмосферной оптики и газоанализа в видимой и фотографической инфракрасной областях спектра мы имеем дело с линиями поглощения, полуширины которых составляют $0,02... 0,1 \text{ см}^{-1}$, интенсивности $10^{-5}... 10^{-9} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$, а коэффициенты поглощения в центре линий $10^{-4}... 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ [14, 15]. Для исследования таких спектров необходимы ВР-спектрометры со следующими параметрами: 1) спектральное разрешение $0,005... 0,05 \text{ см}^{-1}$; 2) пороговая чувствительность $10^{-7}... 10^{-9} \text{ см}^{-1}$; 3) погрешность измерения волновых чисел $0,001... 0,01 \text{ см}^{-1}$; 4) погрешность измерения спектральных коэффициентов поглощения $10^{-9}... 10^{-8} \text{ см}^{-1}$.

ВР-спектрометр состоит из двух основных частей: лазера с исследуемым веществом внутри резонатора и системы регистрации спектра излучения лазера. Параметры ВР-спектрометра определяются обеими частями прибора.

5.3.2. Активные среды лазеров

В ВР-спектроскопии используются как широкополосные лазеры, имеющие спектральный диапазон $50—1000 \text{ см}^{-1}$, так и узкополосные, ширина спектрального диапазона генерации которых меньше 50 см^{-1} . Первые находят применение в атмосферной спектроскопии при исследовании спектров в широких спектральных интервалах, куда попадают целые колебательно-вращательные полосы молекул; вторые удобны для газоанализа, когда достаточно только совпадения полосы усиления активной среды лазера с сильной линией поглощения контролируемого вещества, а также при исследовании параметров отдельных линий.

Целям молекулярной спектроскопии наиболее удовлетворяют широкополосные лазеры на стеклах и красителях (с полосой генерации более $50—100 \text{ см}^{-1}$), а также лазеры на центрах окраски.

Лазер на стекле с неодимом хорошо освоен промышленностью, прост в обращении, эффективно работает в импульсном режиме, позволяет легко получать при ламповой накачке длительность квазинепрерывной генерации $\tau \sim 1 \text{ мс}$ [4].

Лазеры на красителях генерируют в области $0,3—1,3 \text{ мкм}$, причем их наибольшая эффективность достигается в области $0,4—0,7 \text{ мкм}$ [22]. В лазерах с ламповой накачкой типичная длительность генерации несколько микросекунд и только в лазерах на родаминовых красителях она достигает 500 мкс [22]. Лазеры на красителях с лазерной накачкой работают в непрерывном режиме, что позволяет обеспечить чувствительность $3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ [24].

В последнее время бурно развиваются лазеры на центрах окраски в щелочно-галлоидных кристаллах, получен ряд устойчивых центров окраски, работающих при комнатной температуре $F_2^{\pm}: \text{LiF}$, $F_2^-: \text{LiF}$. В лазерах на кристаллах с центрами окраски длительность квазинепрерывной генерации достигает 500 мкс при

накачке импульсными лазерами на рубине и стекле с неодимом [10, 24]; получена также непрерывная генерация при комнатной температуре лазеров $F_2^+ : LiF$ в области 0,8—0,95 мкм и $F_2^- : LiF$ в области 1,1—1,2 мкм [10].

Лазер на александрите имеет высокий КПД преобразования энергии накачки в лазерное излучение, он эффективно работает в области 0,7—0,8 мкм, удачно соединяя области генерации лазеров на красителях и лазеров на центрах окраски. Полученная при ламповой накачке длительность квазинепрерывной генерации 1 мс позволяет разработать на его основе ВР-спектрометр с пороговой чувствительностью $\sim 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ [36].

Для лазерного газоанализа могут найти широкое применение не только широкополосные лазеры, но и лазеры со сравнительно узкой спектральной областью генерации 0,5—1 см^{-1} (лазеры на кристаллах), которые имеют большое количество линий генерации в видимой и ближней инфракрасной областях. Их спектральные диапазоны и параметры излучения подробно описаны в монографии [17].

Таким образом, известные лазерные среды открывают широкие возможности перед ВР-спектроскопией: охватывают большой спектральный диапазон (0,4—3 мкм), обеспечивают рекордную чувствительность к поглощению (до 10^{-10} см^{-1}) и спектральное быстроедействие (до 500 см^{-1} за импульс). Практически в ВР-спектроскопии используется только очень небольшая часть перечисленных лазерных сред. На наш взгляд, описываемому перспективному методу спектроскопических исследований уделяется явно недостаточное внимание. Перспективы метода связаны с совершенствованием перестраиваемых лазеров на красителях, F -центрах, новых кристаллах с параметрами, необходимыми для ВР-спектроскопии.

5.3.3. Схемы резонаторов лазеров

Наиболее распространенная схема резонатора изображена на рис. 5.7а. Она применяется как для твердотельных лазеров, так и для лазеров на красителях с ламповой накачкой [24]. Резонатор длиной ~ 1 м образован 80 %-ным плоским (9) и глухим сферическим (3) зеркалами. В качестве активного элемента (6) используются кристалл с центрами окраски, стекло с неодимом, кювета с красителем, кристалл александрита и др. Накачка осуществляется лампами-вспышками (7) или внешним лазером (1) в коллинеарной схеме накачки через фокусирующую линзу (2). Кювета с исследуемым веществом (8) длиной ~ 50 см помещена внутрь резонатора, призма из стекла ТФ-10, СТФ-2 (4) используется в качестве дисперсионного элемента.

Лазер может работать в двух вариантах — с недисперсионным и дисперсионным резонатором. Недисперсионный резонатор образуется заменой дисперсионной призмы 100 %-ным сферическим зеркалом (5). В этом случае лазер генерирует излучение в по-

лосе $50\text{--}200\text{ см}^{-1}$ вблизи максимума усиления активной среды. Чтобы увеличить спектральную область спектрометра, для использования всей полосы усиления активной среды лазера необходим дисперсионный резонатор. И хотя это приводит к сужению полосы генерации за импульс до $10\text{--}30\text{ см}^{-1}$, но зато позволяет при перестройке (путем вращения зеркала) длины волны генерации от импульса к импульсу перекрыть всю полосу усиления активной среды, т.е. увеличить спектральную область работы в $5\text{--}10$ раз по сравнению с недисперсионным резонатором. Очень эффективно применение вместо глухого зеркала (3) резо-

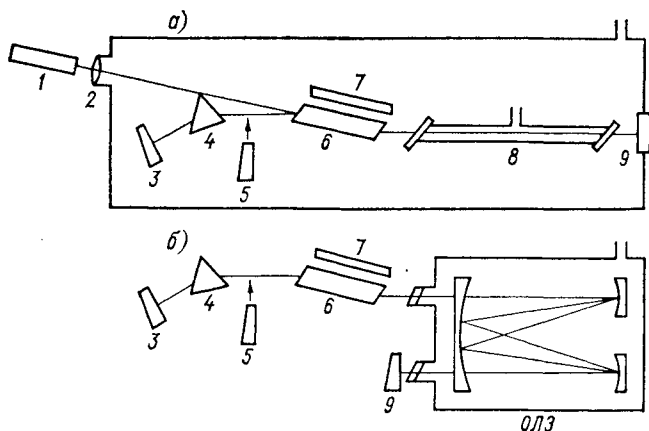


Рис. 5.7. Схемы резонаторов твердотельных и жидкостных лазеров с кюветой (а) и оптической линией задержки (ОЛЗ) внутри резонатора (б).

натора призмы полного внутреннего отражения (ПВО), которая делает резонатор чрезвычайно устойчивым в работе. Резонатор лазера не критичен к разъюстировке в вертикальном направлении из-за использования призмы ПВО, а широкий спектральный диапазон в полосе усиления лазера, разложенный дисперсионной призмой в широкий угловой интервал, способствует устойчивости резонатора в горизонтальном направлении. Поворот призмы на $\varphi = 2^\circ$ приводит к перестройке частоты генерации на $5\text{--}7\text{ см}^{-1}$, т.е. обеспечивает перекрытие соседних спектральных участков генерации лазера.

Накачка $F_2^+ : \text{LiF}$ лазера осуществляется рубиновым лазером ($\lambda_{\text{нак}} = 0,69\text{ мкм}$) а накачка $F_2^- : \text{LiF}$ — лазером на стекле с неодимом ($\lambda_{\text{нак}} = 1,06\text{ мкм}$). В обоих случаях лазеры накачки дают квазинепрерывную генерацию длительностью $0,5\text{--}1\text{ мс}$, плотность мощности накачки в кристаллах $\sim 200\text{ кВт/см}^2$.

Для устранения паразитной селекции все внутрирезонаторные элементы — окна кюветы, активный элемент, дисперсионная призма и призма ПВО — изготовлены и расположены в резонаторе таким образом, что излучение падает на них под углом

Брюстера, задние поверхности зеркал резонатора срезаны под углом $5\text{--}10^\circ$.

Вследствие большой чувствительности к селективным потерям ВР-спектрометр регистрирует линии поглощения атмосферного воздуха, находящегося внутри резонатора лазера. Особенно это относится к линиям поглощения водяного пара, который является основной газовой поглощающей компонентой атмосферы в видимой и фотографической инфракрасной областях. Чтобы избежать появления посторонних линий, при исследовании спектров поглощения газов необходимо исключать атмосферный воздух из резонатора. Это достигается вакуумизацией резонатора, заполнением резонатора газом, не имеющим в исследуемой области линий поглощения, или устранением воздушных промежутков конструктивным путем.

В то же время при измерении положения центров линий с высокой точностью $\approx 0,01\text{ см}^{-1}$ наиболее эффективно использование реперных линий — линий поглощения или испускания водяного пара, атомов и линейных молекул, известных с точностью $\sim 0,001\text{ см}^{-1}$ [14]. В таком случае внутрь резонатора вносят две кюветы: одну с исследуемым газом с одной стороны активного элемента, другую с реперным газом с другой стороны активного элемента.

На рис. 5.76 приведена модификация схемы, предусматривающая включение в резонатор МГК с длиной хода лучей $10\text{...}100\text{ м}$. Это позволяет легко устранить влияние пространственной неоднородности инверсной заселенности, квантовых шумов лазера и уменьшить паразитную селекцию. Такая конструкция резонатора обеспечивает получение квазинепрерывной генерации на активных элементах — рубине и стекле с неодимом длительностью 1000 и 300 мкс соответственно [24].

Существует еще одна разновидность ВРЛ-спектрометров, работающих по узкополосному методу [24]. Кюветы с поглощающим веществом помещаются в резонатор одномодового лазера. При перестройке частоты одномодовой генерации в пределах контура линии поглощения происходит изменение мощности генерации, что приводит к появлению провала во временной развертке интенсивности излучения. Спектрометры, работающие по такому методу, обладают чувствительностью, на $1\text{--}3$ порядка меньшей, чем широкополосные, но значительно более высокой (до 250 раз) по сравнению со спектрофотометрами. Так, например, узкополосный внутрирезонаторный спектрометр на СО-лазере [31] обеспечивает с кюветой длиной 30 см регистрацию коэффициентов поглощения $\leq 10^{-5}\text{ см}^{-1}$.

5.3.4. Системы регистрации ВРЛ-спектра

Информация о параметрах исследуемых линий поглощения — частоте центра линии, коэффициенте поглощения, полуширине и интенсивности линии, форме контура — содержится в провале

ВРЛ-спектра, и задача регистрирующей системы заключается в том, чтобы получить информацию о провале без искажений. Фотоприемники являются конечным звеном системы регистрации ВРЛ-спектра. Они определяют спектральное разрешение и погрешности измерения центров линий и коэффициентов поглощения, динамический диапазон измеряемых коэффициентов поглощения и практически полностью обуславливают спектральный диапазон и экспрессность ВР-спектрометра. В ВР-спектроскопии необходимы приемники, способные регистрировать пространственное распределение интенсивности излучения. В качестве их используются фотографическая эмульсия и оптические многоканальные анализаторы.

Время регистрации спектра на ВР-спектрометре складывается из двух частей — длительности импульса генерации лазера, в течение которого образуются провалы в ВРЛ-спектре (одновременно происходит и экспонирование спектра на фотоэмульсии) и времени обработки фотопленки, которое включает в себя получение негатива, денситометрирование фотопленки, измерение расстояний между линиями и, наконец, обработки данных на ЭВМ. Если длительность первой части ~ 1 мс, то время обработки спектра, зарегистрированного на фотопленке, достигает нескольких дней.

Оптические многоканальные анализаторы (ОМА) позволяют резко увеличить экспрессность метода ВРЛС, дают возможность обрабатывать спектры на ЭВМ в реальном масштабе времени. Основная часть ОМА — фотоэлектрический считыватель. В качестве фотоэлектрического считывателя могут использоваться передающие электронно-лучевые приборы: видиконы, суперортиканы, диссекторы, а также приборы с зарядовой связью (ПЗС).

Типичная схема системы регистрации ВРЛ-спектра с оптическим многоканальным анализатором приведена на рис. 5.8. Излучение лазера разлагается в спектр с помощью дифракционного спектрографа (ДФС). В фокальной плоскости спектрографа устанавливается фотоэлектрический считыватель (ФС), который управляется системой управления (СУ). Электронно-лучевые трубки (видикон, суперортикон) могут использоваться либо в режиме обычной развертки спектра по строке, либо в режиме «электронной щели». В этом случае из телевизионного кадра вырезается узкая щель, перпендикулярная телевизионным строкам, вдоль которой происходит сканирование спектра; это дает увеличение отношения сигнала к шуму за счет интегрирования по строке в пределах щели. Записанная информация хранится в фотосчитывателе несколько миллисекунд, поэтому при ее считывании могут использоваться достаточно медленные аналого-цифровые преобразователи (АЦП) с временем преобразования ~ 1 мкс. Затем информация поступает в оперативное запоминающее устройство (ОЗУ), где она может храниться долгое время. Зарегистрированный спектр контролируется через цифроаналоговый преобразователь (ЦАП) на осциллографе и посылается в ЭВМ для

дальнейшей обработки. Весь процесс обработки ВРЛ-спектра, начиная с генерации лазера, занимает несколько секунд и состоит: а) из сглаживания зарегистрированного спектра; б) поиска линий поглощения; в) устранения влияния аппаратной функции спектрометра и систематических погрешностей, вносимых ОМА; г) определения параметров линий поглощения.

Обычно регистрируется интегральный за время генерации ВРЛ-спектр на фотопленке или с помощью оптического многока-

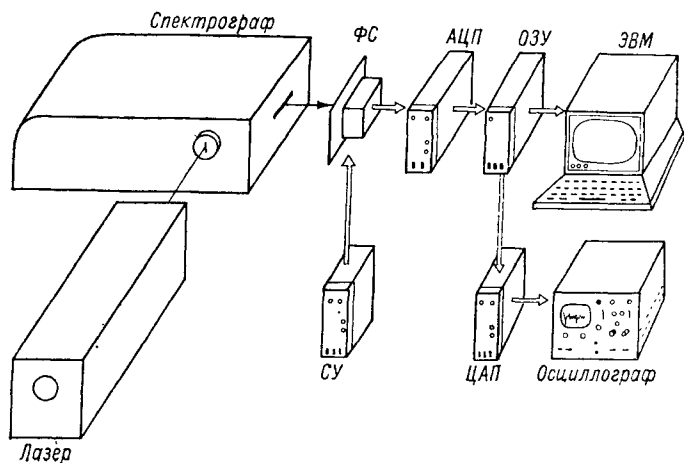


Рис. 5.8. Схема ВР-спектрометра с оптическим многоканальным анализатором.

нального анализатора. Однако в ряде случаев необходимо иметь временные развертки ВРЛ-спектра. Их получают с помощью скоростных фотографических камер, устанавливаемых за спектрографом, которые разлагают во времени ВРЛ-спектр, получающийся в фокальной плоскости спектрографа. Интересные возможности для получения мгновенного ВРЛ-спектра открывают диссекторы с электростатической перестройкой, с помощью которых можно считать ВРЛ-спектр со спектрографа за $10^{-5} \dots 10^{-6}$ с. Оптические многоканальные анализаторы, интегрирующие спектр во времени (суперортиканы, видиконы, ПЗС), часто применяют совместно с прерывателем излучения, который выделяет из генерации отдельный временной интервал длительностью $1 \dots 10$ мкс, считываемый оптическим многоканальным анализатором.

5.3.5. Технические характеристики широкополосных ВРЛ-спектрометров

Оптические многоканальные анализаторы спектра резко увеличивают быстродействие ВР-спектрометров с нескольких дней, которые занимала обработка ВРЛ-спектров, заснятых на фото-

пленке, до нескольких секунд. Современные фотосчитыватели, как и фотографические эмульсии, имеют ограниченный спектральный диапазон 0,2... 1,1 мкм, чем сдерживается применение ИК-лазеров в ВР-спектроскопии. Тем не менее в настоящее время разработано уже несколько десятков ВР-спектрометров на основе лазеров на центрах окраски, лазеров на рубине, стекле с неодимом, на красителях с ламповой и когерентной накачкой с общим спектральным диапазоном свыше $10\,000\text{ см}^{-1}$ в видимой и фотографической инфракрасной областях спектра. Технические параметры лучших из них указаны в табл. 5.2. Следует, однако, отметить, что потенциальные возможности широкополосного метода ВРЛ-спектроскопии реализованы далеко не полностью.

Принципиально важно достижение предельной чувствительности метода ВРЛС — $10^{-11}\dots 10^{-12}\text{ см}^{-1}$ (длительности непрерывной генерации $\tau \sim 1\dots 10\text{ с}$). Очевидно, это представляет физическую задачу — необходимо выявить и исследовать факторы, ограничивающие чувствительность (возможно, что они различны в разных типах лазеров), и сложную техническую проблему.

Существующие варианты теорий, описывающие метод ВРЛС и основанные на кинетических уравнениях, не учитывают фазовые соотношения между модами резонатора и не могут, следовательно, адекватно описывать взаимодействие многомодового лазерного излучения с поглощающей средой, имеющей в общем случае сверхтонкую структуру (естественную или наведенную внешними полями). Экспериментальные результаты в [21], показывающие зависимость ширины линии поглощения водяного пара от амплитуды и частоты внешнего высокочастотного поля, демонстрируют принципиальную возможность изучения с помощью широкополосного метода ВРЛС структуры линий, скрытых под доплеровским контуром. Для правильной количественной интерпретации результатов измерений необходимо развивать волновую теорию метода ВРЛС.

Созданные варианты спектрометров имеют, как правило, сравнительно небольшой динамический диапазон (1... 2 порядка), определяемый регистрируемой глубиной провала $D = 0,05\dots 0,95$. Поиск способов, осуществляющих гибкое управление чувствительностью и позволяющих вести количественные измерения в широком диапазоне коэффициентов поглощения (концентраций), является важным в методическом плане. Другая важная методическая и алгоритмическая задача — увеличение числа отсчетов ОМА в системах регистрации (для полной реализации возможностей ВР-спектрометров необходимо проводить измерения в $10^4\dots 10^5$ точках спектра, а лучшие современные системы имеют 2048 отсчетов). Увеличение объема обрабатываемой информации потребует, возможно, привлечения алгоритмов сглаживания ВРЛ-спектра, учета аппаратной функции регистрирующей аппаратуры и расчета определяемых параметров спектральных линий. Решение этих задач превратит метод ВРЛС и ВР-спектрометры в мощное

Параметры широкополосных ВР-спектрометров [24]

Спектрометр	Спектральный диапазон, см ⁻¹	Накачка	τ, мкс	Регистрация	$\kappa_{\Pi}^{(0,9)} \kappa_{\Pi} \left(\frac{1}{e} \right) \delta v$		Δν', см ⁻¹ /нмп
					см ⁻¹		
Неодимовый	9380—9480	Ламповая	10 ⁴	Инт. Инт., ОМА Инт.	10 ⁻⁹	8·10 ⁻⁸ 3·10 ⁻⁷	100 20—100 50
	9100—9520	"	10 ³				
	7350—7400	"	2·10 ²				
Рубиновый	14395—14405	"	300	Инт., ОМА	3·10 ⁻⁸		0,5
На красителях	15700—17150	Аргонный лазер	3·10 ⁴	Мгн., ОМА	10 ⁻⁹		50
	16700—16730 15824—15904	То же "	1,2·10 ³ 3·10 ³	Мгн., ОМА Мгн., ОМА	3·10 ⁻⁸ 10 ⁻⁸		20 80
F ₂ ⁻ : LiF	13300—25000	Ламповая	10—50	Инт.	2·10 ⁻⁶		50
	8000—9000	Неодимовый лазер	300	Инт., ОМА	3·10 ⁻⁸		20—200
"	8000—9000	То же	1	Инт.	10 ⁻⁶		200
F ₂ ⁺ : LiF	10100—11600	Рубиновый лазер	80	Инт., ОМА	10 ⁻⁷		20—200
	10100—11600	То же	1	Инт.	8·10 ⁻⁵		200
G ₂ As	11500—11760	Токовая	10	Инт.	8·10 ⁻⁶		0,8
F ₂ ⁺ : LiF	10430—11200	Ксеноновый лазер	0,2	Инт.	2·10 ⁻⁵		200
F ₂ : LiF	13700—14080	Лазер на красителе	20	Инт.	4·10 ⁻⁷		200

Примечание. Инт.—интегральный во времени спектр, Мгн.—мгновенный спектр.

оружие экспериментатора для массовых спектроскопических измерений.

Хотя практически во всех экспериментальных работах, начиная с самых первых, метод ВРЛС применялся для исследования свойств поглощающей среды — регистрации вещества и т. д. — прикладные возможности метода до конца еще не осознаны. Очевидна его перспективность в лазерном газоанализе для контроля как отдельных газов, так и смесей. В первом случае могут найти применение кристаллические активные среды, генерирующие в области 0,5—3 мкм, куда попадают сотни полос поглощения газов, во втором — широкополосные активные среды, позволяющие регистрировать ВРЛ-спектры смесей, в которых будут проявляться линии поглощения сразу целого ряда газов. Широкополосные ВР-спектрометры могут также производить быстрый панорамный обзор спектров поглощения или усиления исследуемого вещества (экспресс-анализ спектров).

Чрезвычайно важна и привлекательна, но до сих пор практически не используется относительно слабая зависимость чувствительности метода ВРЛС от геометрической длины исследуемой среды. Это позволяет проводить измерения в малых объемах среды и, как следствие, при высоких и низких температурах, в электрических и магнитных полях, в интенсивных световых полях и т. д.

Наряду с локальными измерениями перспективно также внедрение метода в атмосферно-оптические исследования — для регистрации малого содержания газовых компонент [24], формирования спектров излучения лазеров с провалами на частотах линий поглощения атмосферы [2, 7], регистрации турбулентности и аэрозольной составляющей атмосферы, а также большого числа других приложений.

5.4. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия

5.4.1. Основы оптико-акустического метода

Оптико-акустический (ОА) эффект — это генерация акустических волн в веществе в результате поглощения оптического излучения. Впервые это явление было обнаружено Беллом, Тиндаллем и Рентгеном в 1981 г. Основанный на этом эффекте ОА-метод измерения поглощенной веществом энергии нашел широкое применение в практике. До появления лазерных источников он успешно использовался для решения следующих физико-технических задач: количественного и качественного анализа газовых смесей; измерения слабых потоков оптического излучения; исследования спектров поглощения газов и паров с низким спектральным разрешением; определения времени жизни возбужденных состояний атомов и молекул и т. п. Обзор работ по использованию ОА-эффекта в физико-химических исследованиях с нелазерными

источниками света содержится в книге Д. О. Горелика и Б. Б. Сахарова [9].

Появление лазеров создало новые возможности для совершенствования метода, в первую очередь в области спектроскопии высокого разрешения. Уникальные свойства лазерного излучения — высокая спектральная плотность энергии, монохроматичность, возможность плавной перестройки длины волны излучения позволили разработать ОА-спектрометры, обладающие высокой чувствительностью и высоким спектральным разрешением. Достижения линейной ОА-спектроскопии с источниками когерентного излучения миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов освещены в обзоре [38], а с узкополосными лазерами непрерывного и импульсного действия в монографиях [3, 12, 39] и обзорах [26, 29]. Использование в качестве источников излучения импульсных лазеров высокой мощности позволило расширить сферу применения ОА метода и способствовало развитию нелинейной ОА спектроскопии [3, 26].

Опико-акустический метод относится к числу калориметрических, основанных на регистрации поглощенной мощности лазерного излучения (ЛИ) в исследуемом веществе. При прохождении ЛИ через замкнутый объем измерительной ячейки с исследуемым газом последний нагревается. Тепловыделение в замкнутом объеме ячейки приводит к генерации импульса давления, который регистрируется с помощью датчика давления, например чувствительного микрофона. Электрический сигнал, снимаемый с датчика давления, усиливается, а затем измеряется обычными способами измерения электрических импульсных сигналов. Процесс преобразования энергии ЛИ, резонансно взаимодействующего с выделенным КВ-переходом в исследуемом молекулярном газе, в электрический сигнал рассмотрен в [3, 12]. Он включает в себя этапы: возбуждения молекул при поглощении ЛИ на частоте КВ-перехода, релаксации возбужденного состояния, нагрева газа, генерации импульса давления в замкнутом объеме измерительной ячейки и преобразование импульса давления в электрический импульс с помощью датчиков давления.

Удобством применения ОА-метода в лазерной спектроскопии является его высокая чувствительность, которая позволяет работать с малыми длинами (≤ 10 см) поглощающих ячеек. На такой длине практически не происходит ослабления интенсивности излучения, так как $\kappa l \ll 1$ и приращение давления $p(t)$ одинаково в любой точке ячейки спектрометра. Это позволяет получить достаточно простые соотношения, связывающие коэффициент поглощения с характеристиками ЛИ [3, 12].

В импульсном режиме амплитуда импульса давления $p(t)$, обусловленного приращением температуры в замкнутом объеме ОА-ячейки, описывается выражениями

$$p(t) = (1/3) \kappa l_0 E \omega_V (\omega_V + \omega_d - \omega_T)^{-1} \{ e^{-\omega_T t} - e^{-(\omega_V + \omega_d) t} \}, \quad (5.14)$$

а при $\tau \geq \tau_v$

$$p(t) = (1/3) \kappa l_0 E \frac{\omega_v}{\tau} (\omega_v + \omega_d - \omega_T)^{-1} \times$$

$$\times \begin{cases} \omega_T^{-1} (1 - e^{-\omega_T t}) - (\omega_v + \omega_d)^{-1} [1 - e^{-(\omega_v + \omega_d) t}], & 0 \leq t \leq \tau, \\ \omega_T^{-1} (1 - e^{-\omega_T \tau}) e^{-\omega_T (t-\tau)} - (\omega_v + \omega_d)^{-1} [1 - e^{-(\omega_d + \omega_v) \tau}] \times \\ \times e^{-(\omega_v + \omega_d) (t-\tau)}, & t > \tau. \end{cases}$$

(5.15)

здесь E — плотность энергии в лазерном импульсе, $l_0 = 1$ см, ω_v , ω_T , ω_d — вероятности колебательной релаксации при столкновении молекул газа, тепловой релаксации нагретого газа на стенках и релаксации колебательного возбуждения на стенках соответственно. При давлении исследуемого газа $\geq 2 \cdot 10^3$ Па и радиусе измерительной ячейки ~ 1 см влиянием дезактивации колебательно-возбужденных молекул можно пренебречь и рассматривать $p(t)$ как функцию τ , ω_v , ω_T . Основной особенностью (5.14), (5.15) является простая линейная связь p с κ и E , т.е. пропорциональность величины p/E спектральному коэффициенту поглощения. Обычно в эксперименте измеряется величина U/E , где U — амплитуда электрического сигнала, снимаемого с конденсаторного микрофона.

Величины U/E и p/E совпадают с точностью до постоянного (при фиксированном общем давлении P) калибровочного множителя, так как этап преобразования p в U линеен [12].

В случае когда κ зависит от интенсивности лазерного излучения (при нелинейном резонансном взаимодействии ЛИ с КВ-переходами) величина U/E также пропорциональна поглощательной способности единичного объема исследуемого газа $E_{\text{погл}}/E_0$, однако $E_{\text{погл}}$ сложным образом связана с энергией в импульсе, сечением резонансного поглощения, частотой излучения и соотношением между длительностью импульса и временами неупругой релаксации, характеризующими безызлучательный канал, ответственный за формирование ОА-сигнала [26]. Характер резонансного взаимодействия квазимонохроматического ЛИ с КВ-переходами в молекулах определяется соотношением между τ , временем релаксации поляризации T_2 , вращательной (τ_R) и колебательной (τ_v) релаксации [12]. С практической точки зрения большой интерес представляет взаимодействие излучения моноимпульсных лазеров на рубине, стекле с неодимом, углекислом газе и колебательно-вращательными переходами в молекулах атмосферных газов, таких как H_2O , CO_2 , O_3 и т.д. Значения длительности моноимпульсной генерации перечисленных выше лазеров расположены в диапазоне от 10^{-8} до 10^{-6} с [19].

Для большинства молекул при атмосферных условиях $\tau_R \approx \approx 10^{-9}$ с, а совокупность процессов колебательной релаксации

характеризуется временами $\tau_V \gg 10^{-6}$ с [12]. $T_2 \approx 1/\gamma_L$, где γ_L — полуширина лоренцовского контура линий поглощения. При атмосферных условиях для КВ-переходов в видимом и ИК-диапазоне $\gamma_L \sim 0,1$ см⁻¹. Выполняется следующее соотношение между длительностью импульса генерации и временами релаксации $T_2 < \tau_R \ll \tau \leq \tau_V$. Для этих условий и наиболее простого вида временной развертки $I(t)$ — прямоугольного импульса с однородным распределением интенсивности излучения в поперечном сечении пучка, выражение для поглощательной способности газа имеет вид [26]

$$\frac{E_{\text{погл}}}{E_0} = \kappa_0(\nu) \left\{ \frac{1}{\tau \delta_1} \frac{2\sigma I - \delta_2}{\delta_1 - \delta_2} (1 - e^{-\delta_1 \tau}) + \frac{1}{\tau \delta_2} \frac{\delta_1 - 2\sigma I}{\delta_1 - \delta_2} (1 - e^{-\delta_2 \tau}) \right\}, \quad (5.16)$$

где

$$\delta_{1,2} = (1/2) \left(2\sigma I + \frac{1}{\tau_R} \right) \pm \left\{ (1/4) \left(2\sigma I + \frac{1}{\tau_R} \right)^2 - 2q\sigma I / \tau_R \right\}^{1/2}, \quad (5.17)$$

q — фактор заселенности вращательных подуровней, взаимодействующих с излучением, σ — сечение резонансного поглощения.

Выражение (5.16) с точностью до калибровочного множителя описывает зависимость среднего за импульс коэффициента нелинейного поглощения от частоты и интенсивности квазимонохроматического ЛИ, взаимодействующего с КВ-переходом и насыщающего последний. Для промежуточного случая $\tau_V \sim \tau$ или для импульса с произвольной формой временной развертки $I(t)$ расчет связи величин κ и $(E_{\text{погл}}/E_0)$ возможен лишь численными методами. Однако всегда существует вполне определенная связь измеряемых величин U и E_0 с нелинейным коэффициентом поглощения $\kappa(I)$. Эта связь имеет вид

$$\frac{U}{E_0} \sim \frac{E_{\text{погл}}}{E_0} = \left[\int_0^{\tau} \kappa(I) I(t) dt \right] / \left[\int_0^{\tau} I(t) dt \right], \quad (5.18)$$

откуда следует, что с помощью ОА-метода возможно измерять зависимость энергии поглощаемой средой в процессе нелинейного взаимодействия от характеристик ЛИ: частоты, энергии, интенсивности, поляризации, длительности и т. д.

5.4.2. Конструкция и технические характеристики лазерных ОА-спектрометров

К настоящему времени разработано и используется большое количество разнообразных схем ОА-спектрометров. В [12] они классифицированы по следующим признакам: 1) по типу исследуемых сред: ОА-приборы для анализа газов, жидкостей и твердых тел; 2) по спектральному диапазону: УФ-, видимого, ИК- и радиоволнового диапазонов; 3) по режиму работы лазера: моно-

импульсные, импульсные периодические и непрерывные; 4) по типу модуляции: с амплитудной, частотной, поляризационной, пространственной модуляциями, с модуляцией поглощения на основе использования штарк- и зееман-эффектов; 5) по характеру формирования акустических сигналов: резонансные и нерезонансные; 6) по характеру регистрации сигналов: с прямой и косвенной регистрацией, например через соприкасающийся с образцом газ или жидкость; 7) по методу измерения: прямого и дифференциального с последовательным и параллельным расположением ОА-ячеек; 8) по способу компенсации фоновых сигналов: оптической, акустической и электрической; 9) по методу

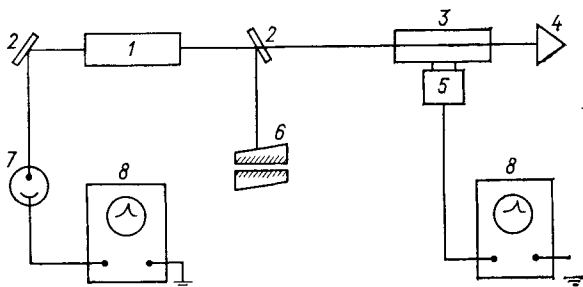


Рис. 5.9. Блок-схема лазерного оптико-акустического спектрометра с импульсным лазером.

1 — лазер; 2 — светоделитель; 3 — ОАП; 4 — измеритель энергии светового пучка; 5 — широкополосный усилитель; 6 — интерферометр; 7, 8 — осциллографы.

сравнения сигналов: одновременного, разновременного и периодического сравнения; 10) по числу каналов регистрации: одноканальные и многоканальные; 11) по типу возбуждения молекул: одночастотные и многочастотные; 2) по виду выходного сигнала: амплитудные, фазовые и частотные.

Измерительные схемы ОА-спектрометров. Все многообразие схем лазерных ОА-приборов можно свести в конечном счете к основной структурной схеме, представленной на рис. 5.9. Основными элементами этой схемы являются лазер, модулятор, согласующая оптическая система и измерительная ОА-ячейка, сигнал с выхода которой поступает в усилитель и далее в блок обработки и регистрации.

В большинстве случаев формирование ОА-сигналов осуществляется в результате модуляции параметров излучения или анализируемой среды. Обычно варьируются характеристики излучения: интенсивность по определенному временному закону; длина волны (частотная модуляция), пространственное положение одного или нескольких лучей (пространственная модуляция, как поперечная, так и продольная). Модуляция параметров исследуемого газа осуществляется при воздействии на среду периодических электрических или магнитных полей, а также температуры

или давления. Применяемые методы и схемы модуляции в ОА-лазерных спектрометрах детально рассмотрены в монографии [12].

Для повышения чувствительности ОА-метода в большинстве случаев целесообразно увеличить среднюю интенсивность излучения в ОА-ячейке (не выходя в режим насыщения). При фиксированных параметрах лазера это можно осуществить за счет фокусировки излучения, увеличения числа проходов луча через ОА-ячейку; помещением ячейки внутрь резонатора лазера. Эти способы дают возможность увеличивать чувствительность более чем в 100 раз [12]. Реализация высокой чувствительности лазерных ОА-спектрометров ограничивается фоновыми сигналами различной природы, происхождение которых не связано с поглощением излучения в исследуемой среде. Авторы [12] дают следующую классификацию фоновых сигналов.

1) **Случайный фон**, связанный с влиянием некоррелированных с модуляционным процессом электрических и акустических помех или вибраций. Источниками таких помех могут быть различные вентиляторы, работающие двигатели и насосы, обычный акустический шум в комнате, флуктуации давления среды в проточных ОА-ячейках и т. п.

2) **Коррелированный неоптический фон**, обусловленный различными помехами, коррелированными с модуляционным процессом, но не связанными с прохождением излучения через ОА-ячейку. Источником такого фона может быть лазер, в котором формируются акустические и электрические помехи, синфазные с лазерными импульсами, а также модулятор, например, в виде механического прерывателя, являющегося иногда источником сильных вибраций.

3) **Коррелированный оптический фон**, появляющийся в результате прохождения лазерного излучения через ОА-ячейку. Возможные причины появления такого фона: поглощение излучения элементами конструкции камеры ОА-ячейки, включая окна и стенки камеры, попадание рассеянного излучения на акустический датчик, а также различные физические эффекты (электрострикция, нелинейные эффекты и т. п.), сопровождающие взаимодействие излучения с исследуемой средой.

Фоновые сигналы, как правило, пропорциональны мощности излучения, поступающего в ОА-ячейку. Это дает возможность оценивать их уровень, вводя эквивалентный фоновый коэффициент поглощения $\kappa_{\text{ф}}$. Величина $\kappa_{\text{ф}}$ соответствует такому поглощению в исследуемой среде, при котором формируется полезный ОА-сигнал, сравнимый с фоновым. Таким образом, параметр $\kappa_{\text{ф}}$ определяет предельную пороговую чувствительность ОА-спектрометров в присутствии фоновых сигналов [12, 39].

Основные типы лазерных оптико-акустических спектрометров (ЛОАС). Для регистрации спектра в ЛОАС, как отмечено в [12], используются четыре основных метода сканирования частоты: линейное (непрерывное), ступенчатое (дискретное), многоканальное измерение и мультиплексные методы.

В случае линейного сканирования частоты происходит относительно медленная непрерывная перестройка частоты узкополосного лазера [3, 12], причем в процессе сканирования осуществляется модуляция поглощенной в образце мощности на основе амплитудной или частотной модуляции самого излучения или модуляции поглощения на основе эффектов Штарка или Зеемана. Метод линейного сканирования реализуется со многими типами лазеров (лазеры на красителях, газовые лазеры высокого давления, полупроводниковые и т. д.). Возможна также реализация этого метода с твердотельными импульсными лазерами, частота которых квазинепрерывно перестраивается от импульса к импульсу [19, 26].

В методе ступенчатого сканирования перестройка частоты лазера производится дискретно с определенным шагом, например, при использовании CO_2 -лазера перестраиваемого с линии на линию. В [11] отмечается, что в этом методе можно свести к минимуму потери времени на переходы от одной компоненты к другой и, кроме того, это позволяет повысить воспроизводимость измерений.

Для группы газовых лазеров низкого давления (лазеры на HF , DF , CO , CO_2 , N_2O и др.) метод ступенчатого сканирования является единственно возможным в силу генерации таких лазеров на строго фиксированных линиях колебательно-вращательных переходов указанных молекул, отстоящих друг от друга на расстоянии от долей до нескольких единиц см^{-1} . Наиболее удобен описанный метод сканирования для автоматизированного контроля состава многокомпонентных газовых смесей [12].

Многоканальный метод измерения можно реализовать путем пропускания через ОА-ячейку потоков излучения от одного или нескольких лазеров с различными длинами волн, модулированных различными звуковыми частотами, с последующим выделением ОА-сигналов на каждой длине волны с помощью частотно избирательных электронных фильтров. Такой метод измерения несмотря на сложность представляется полезным для экспрессного и селективного анализа состава газов при мониторинге состава атмосферы, в хроматографии и т. п. [12]. Другой вариант многоканального метода предусматривает использование нескольких ОА-ячеек, заполненные газом при различных условиях, через которые пропускают оптическое излучение с определенными характеристиками (или несколько ОА-ячеек с идентичным газовым составом, но с элементами на входе, меняющими свойства лазерного излучения) [26]. Это особенно удобно при исследовании зависимости характеристик спектра поглощения от давления газа или характеристик излучения.

В мультиплексных методах [12] все составляющие спектра регистрируются с помощью одной ОА-ячейки. Примером мультиплексной ОА-спектроскопии является лазерная ОА-фурье-спектроскопия с широкополосными лазерами. В методе ОА-фурье-спектроскопии на выходе ОА-ячейки формируется фурье-спектр

исследуемого вещества, для обработки которого необходимо использовать ЭВМ. При использовании широкополосных лазеров возможна реализация и лазерных ОА-адамар-спектрометров, например, на основе пространственного разложения спектра генерации внутри резонатора и механической модуляции отдельных составляющих с помощью соответствующего растра [12].

К настоящему времени разработано несколько лабораторных макетов ЛОАС, а также создан промышленный образец ОА-спектрометра-газоанализатора на основе CO_2 -лазера.

В табл. 5.3 приведены технические характеристики ЛОАС, разработанных в ИОА СО АН СССР с перестраиваемыми по частоте импульсными лазерами видимого и ИК-диапазона, предназначенных для исследования спектров линейного и нелинейного поглощения молекулярных слабопоглощающих газов, а в 5.4 — дана сводка параметров ЛОАС, заимствованная из [12]. Малые потери энергии лазерного пучка позволяют легко реализовать ЛОАС многоканального типа, которые очень удобны при проведении измерений не требующих калибровки, например исследования формы контура линии поглощения при изменении давления [3]. В табл. 5.5 приводятся характеристики двухканального ОАС с рубиновым лазером, который успешно использован для прецизионных измерений сдвига центров КВ-линий давлением воздуха.

Первый коммерческий отечественный ЛОАС [12] создан на основе перестраиваемого CO_2 -лазера низкого давления. Дискретное сканирование спектра в этом спектрометре в диапазоне от 9,2 до 10,8 мкм осуществляется автоматически по программе поворотом внутрирезонаторной дифракционной решетки, ЛОАС работает примерно на 45 фиксированных линиях генерации

Таблица 5.3

Характеристики ОАС с импульсными лазерами видимого и ИК-диапазонов

Характеристика	Спектральная область, мкм			
	0,53	0,69	1,06	10,6
Порог чувствительности, по коэффициенту поглощения при энергии в импульсе 1 Дж, см^{-1}	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}	10^{-8}
Спектральное разрешение, см^{-1}	$\leq 5 \cdot 10^{-3}$	$\leq 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{22}
Область перестройки длины волны, нм	$\geq 1,0$	0,4	$\geq 2,0$	Измерения проводятся на фиксированных длинах волн
Длительность лазерного импульса, нс	15... 75	20... 50	15... 75	
Интенсивность в импульсе, Вт/ см^2	$\leq 2 \cdot 10^7$	$\leq 10^8$	$\leq 10^8$	$\leq 2 \cdot 10^7$

Параметры лазерных оптико-акустических спектрометров [12]

Тип лазера	Спектральный диапазон, мкм	Способ или устройство сканирования	Спектральное разрешение, см ⁻¹	Мощность источника, Вт	Минимально обнаружимый коэффициент поглощения, % см ⁻¹	Динамический диапазон	Точность измерения коэффициента поглощения, %	Точность измерения частоты, см ⁻¹
На красителе	0,58—0,61	Внутрирезонаторный эталон	7·10 ⁻⁴	2·10 ⁻²	3·10 ⁻⁸	10 ⁴	30—50	10 ⁻³
He—Ne (λ=3,3922 мкм)	±1740*	Магнитное поле	±15*	5·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁴	10 ³		±15*
Слин-флип на СО	5,2... 5,6	Магнитное поле	10 ⁻¹ —10 ⁻²	10 ⁻¹ —10 ⁻²	5·10 ⁻⁷	10 ⁴		
СО ₂ непрерывный (ЦКБ Уникального приборостроения АН СССР)	9,2... 10,8	Дифракционная решетка	1—2	0,1—1	10 ⁻⁷	10 ⁴	20	±15*
СО ₂ импульсный, высокого давления	9,2... 10,8	Эталон с дифракционной решеткой	3·10 ⁻³	0,1**	10 ⁻⁸	10 ⁵	10—20	2·10 ⁻³
РАД	(0,3... 2)·10 ⁻³	Электронное сканирование	1,5*	10 ⁻²	6·10 ⁻⁹	10 ⁶	30	10 ^{-8***}

* Разрешение в МГц.

** Энергия в Дж.

*** Относительная точность Δν/ν.

Характеристики двухканального ОАС с рубиновым лазером

Характеристика	Режим работы лазера	
	свободная генерация	монопультс
1. Пороговая чувствительность по коэффициенту поглощения при энергии 0,01 Дж/см ² , см ⁻¹	3·10 ⁻⁷	10 ⁻⁷
2. Спектральное разрешение (ширина спектра генерации), см ⁻¹	0,01... 0,03	0,01
3. Диапазон перестройки длины волны, нм	694,2... 694,5	694,2... 694,5
4. Длительность лазерного импульса, с	10 ⁻³	(20... 60)·10 ⁻⁹
5. Интенсивность излучения, Вт/см ²	10 ⁵	10 ⁸
6. Диапазон давлений исследуемого газа, Па	100... 10000	
7. Относительная нестабильность временных и энергетических характеристик, %	—	10
8. Погрешность измерений спектрального коэффициента поглощения, %		
а) относительные измерения	6... 10	6... 10
б) абсолютные измерения	15... 30	15... 30

СО₂-лазера, расстояние между которыми колеблется от 1,5 до 2 см⁻¹. В процессе сканирования осуществляется одновременно частотная стабилизация на каждой линии. Особенностью ЛОАС является использование дифференциальной схемы с двумя ОА-ячейками, позволяющее минимизировать фоновые сигналы и получать разностные спектры поглощения. Третья реперная ОА-ячейка с эталонным газом (NH₃, SF₆ и др.) предназначена для привязки по длинам волн.

Расширение спектрального диапазона газовых лазеров возможно на основе использования изотропических модификаций молекул активной смеси. Например, в случае лазера на СО₂ возможны следующие изотропические модификации молекул активной смеси: ¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹²C¹⁸O₂ и ¹²C¹⁶O¹⁸O. Их использование позволяет охватить диапазон от 8,9 до 11,4 мкм, а комбинация молекул ¹²C¹⁶O₂ + ¹³C¹⁶O₂ — увеличить общее количество линий генерации с 50—60 до 130 [19].

Совершенствование техники ОА-спектроскопии, детальная проработка вопросов методики измерений и метеорологического обеспечения привело к широкому внедрению ОА-метода в практику спектроскопических исследований для получения количественной информации о спектрах поглощения, параметрах отдельных спектральных линий, порогах нелинейных спектроскопических эффектов и т. д. [3, 12, 26, 29].

5.5. Фурье-спектроскопия

5.5.1. Физические основы метода

Фурье-спектроскопия, или интерферометрия, наряду с другими методами абсорбционной спектроскопии стала мощным средством изучения структуры и свойств вещества по их электронным, колебательным и вращательным спектрам в широком диапазоне длин волн от видимой до микроволновой области спектра. Бурное развитие этого спектроскопического направления достигнуто, в первую очередь, благодаря прогрессу вычислительной техники, качественному скачку в развитии алгоритмов фурье-преобразования, обеспечивающих обработку в реальном масштабе времени свыше 10^6 спектральных элементов [30, 33].

В фурье-спектроскопии исследование спектра поглощения производится в два этапа:

1) измеряется интерферограмма излучения, путем регистрации сигнала на детекторе как функции изменения оптической разности хода δ в интерферометре Майкельсона

$$I(\delta) - \frac{1}{2} I(0) \propto \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu, \quad (5.19)$$

где $I(0)$ — значение интерферограммы в точке нулевой разности хода, определяемое экспериментально;

2) восстанавливается искомым спектр $B(\nu)$ путем фурье-преобразования интерферограммы

$$B(\nu) \propto \int_0^{\infty} \left\{ I(\delta) - \frac{1}{2} I(0) \right\} \cos(2\pi\nu\delta) d\delta. \quad (5.20)$$

Интегрирование (5.20) выполняется на ЭВМ для каждого выбранного значения волнового числа ν .

Для измерения спектров поглощения могут быть использованы несколько вариантов схем интерферометра Майкельсона, различающиеся по расположению кюветы с поглощающим газом [6]. Энергетическая фурье-спектроскопия — кювета размещается в сведенных вместе пучках, обычно, после световыделения. Амплитудная или асимметричная фурье-спектроскопия — кювета помещается в одном из плеч интерферометра. При работе по методу асимметричной фурье-спектроскопии восстановление спектра производится с использованием комплексного фурье-преобразования, когда вычисляется комплексный показатель преломления без привлечения какой-бы то ни было физической модели [6]. Измеряемый коэффициент поглощения образца выражается через действительную и мнимые части обратного комплексного фурье-преобразования с образцом (P, Q) и без него (P_0, Q_0)

$$\kappa(\nu) = \frac{1}{L} \ln \left[\frac{P_0^2(\nu) + Q_0^2(\nu)}{P^2(\nu) + Q^2(\nu)} \right]^{1/2}. \quad (5.21)$$

Этот метод используется преимущественно для исследования твердых и жидких сред.

В энергетической фурье-спектроскопии используются как однолучевые, так и двухлучевые схемы с опорным и зондирующим лучами. В однолучевом варианте интерферограмма регистрируется без образца и с образцом поочередно, и пропускание определяется из отношения восстанавливаемых спектров. Поглощение образца вносит в интерферограмму незначительные изменения, и для получения отношения сигнал/шум в восстановленном спектре, равного 100, требуется динамический диапазон регистрирующей аппаратуры свыше 10^4 . Так как спектр восстанавливается с точностью до постоянного множителя для получения абсолютных значений коэффициентов поглощения, необходимо производить калибровку результатов измерений. Калибровка заключается в определении уровней «нулевого» и 100 %-ного пропускания. Для определения уровня 100 %-ного пропускания производят измерение с газом низкого давления, характеризующегося узкими доплеровскими линиями далеко отстоящими друг от друга. За уровень 100 %-ного пропускания берется значение пропускания в интервале между линиями поглощения. Для определения уровня «нулевого» пропускания используют большие оптические толщи ($D \geq 5$). Использование в фурье-спектрометрах поглощающих ячеек с длиной оптического хода до 100 м обеспечивает пороговую чувствительность по коэффициенту поглощения $\sim 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ и относительную погрешность определения интенсивностей линий от 3 до 35 % [32].

5.5.2. Технические характеристики фурье-спектрометров

В настоящее время в мире имеется несколько уникальных фурье-спектрометров высокого разрешения ($\delta\nu = 0,01 \dots 0,005 \text{ см}^{-1}$), работающих в широкой области спектра (от 1 мкм до 400 мкм) в том числе в университете Орси (Франция), технологическом институте Пасадены (США), лаборатории физической химии в Цюрихе (Швейцария), национальной Лос-Аламосской лаборатории (США), институте спектроскопии Болоньи (Италия), университете в Оуле (Финляндия).

В последнее время появились промышленные образцы фурье-спектрометров с разрешением от сотой до нескольких тысячных см^{-1} , такие как «IFS 120 HR» и «113V FT-IR» фирмы Bruker, «Bomem DA002» фирмы Bomem; «FTS 20b» фирмы Digital.

Основные достоинства фурье-спектроскопии, обеспечивающие их широкое использование при исследовании спектров молекул, таковы:

1) высокая разрешающая сила, $R = \frac{\nu}{\Delta\nu} \sim 10^6 \dots 10^7$, где $\nu = \frac{1}{\lambda}$, волновое число в см^{-1} , $\Delta\nu$ — разрешающая способность. Значение $\Delta\nu$ линейно зависит от величины относительного пере-

мещения L подвижного зеркала интерферометра: $\Delta\nu \sim \frac{1}{L} \sim \sim 10^{-2} \dots 10^{-3} \text{ см}^{-1}$;

2) высокая точность определения волновых чисел является следствием явления интерференции, лежащего в основе принципа действия прибора, и обеспечивается высокой точностью контроля перемещения подвижного зеркала. В современных ИК-фурье-спектрометрах стандартное отклонение положения центров линий достигает величин $\sim 10^{-3} \dots 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ [39];

3) возможность исследования широкой спектральной области за время одного скана. Ширина спектральной области определяется как используемой оптикой (в основном светоделителем), так и возможностями вычислительной техники. Минимальное и максимальное значения волнового числа в одном скане могут различаться на порядок.

Фурье-спектрометры характеризуются меньшей, чем рассмотренные выше типы абсорбционных лазерных спектрометров, пороговой чувствительностью по коэффициенту поглощения (на один-два порядка), кроме того при абсолютных измерениях коэффициентов поглощения встречается ряд трудностей, пока еще не разрешенных до конца [6, 30, 32, 33].

Фурье-спектроскопия в настоящее время широко используется для исследования тонкой структуры колебательно-вращательных спектров молекул атмосферных и загрязняющих атмосферу газов. В [35] представлены спектральные карты и волновые числа основных модификаций и их изотопов молекул H_2O , CO , CO_2 , N_2O , CH_3Cl , OCS , CH_4 , NH_3 в диапазоне 2...400 мкм, составленные по результатам измерений на фурье-спектрометрах.

5.6. Сравнение методов абсорбционной лазерной спектроскопии

Во многих отношениях абсорбционная лазерная спектроскопия сходна с микроволновой. Разница состоит в замене клистронов или ламп обратной волны на перестраиваемые лазеры. Поэтому лазерная спектроскопия переносит многие методы микроволновой спектроскопии в оптическую область спектра. Общие преимущества абсорбционной спектроскопии с использованием лазеров, суммированные в [11], следующие.

1. Не требуется монохроматор, так как спектр поглощения регистрируется при сканировании длины волны квазимонохроматического лазерного излучения. Спектральное разрешение выше, чем в обычной спектроскопии; в спектрометрах с одномодовыми перестраиваемыми лазерами оно ограничивается только ширинами линий поглощения.

2. Из-за высокой спектральной плотности мощности лазерных источников шумы приемников обычно не играют роли. Стабилизация интенсивности лазерного излучения еще более увеличивает чувствительность аппаратуры.

3. Малые значения расходимости дают возможность реализовать большую длину пути в поглощающей ячейке за счет

многократных отражений вперед и назад, что делает возможным измерение переходов даже с малыми значениями коэффициентов поглощения.

4. Возможность быстрой перестройки длины, в которой регистрируется спектр, открывает новые перспективы для спектроскопических исследований быстропротекающих процессов и короткоживущих химических соединений.

В настоящее время наибольшее распространение для измерения абсолютных значений спектрального коэффициента поглощения получил лазерный спектрофотометрический метод. С его помощью измерены спектры поглощения большого количества атмосферных и примесных газов с разрешением $10^{-2} \dots 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ в областях излучения лазеров на красителях, полупроводниковых лазеров, параметрических лазеров, лазеров на твердом теле и т. д. Недостатком метода является необходимость работать с многоходовыми газовыми кюветами большого объема и сравнительно невысокая чувствительность ($\sim 10^{-6} \text{ см}^{-1}$).

Лучшей чувствительностью ($10^{-7} \dots 10^{-9} \text{ см}^{-1}$) обладают методы внутривибронного поглощения и оптико-акустический. Оптико-акустический метод более прост в реализации и наиболее эффективен в инфракрасной области спектра, где фотоприемники излучения обладают низкой чувствительностью и спектрофотометрия слабопоглощающих сред затруднительна. Метод внутривибронного поглощения позволяет за короткое время ($\leq 10^{-3} \text{ с}$) регистрировать спектр поглощения в широком спектральном диапазоне ($\sim 70 \dots 100 \text{ см}^{-1}$), однако пока он применяется лишь в фотографической области спектра, где работают широкополосные твердотельные и жидкостные лазеры.

Метод абсорбционной фурье-спектроскопии позволяет охватить очень широкий спектральный интервал, но обладает меньшим разрешением ($\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) и чувствительностью ($\sim 10^{-5} \text{ см}^{-1}$), чем методы лазерной спектроскопии. Как видно из приведенного анализа, ни один из рассмотренных методов исследования спектров поглощения не является универсальным, поэтому они скорее дополняют, чем дублируют друг друга.

ГЛАВА 6. ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

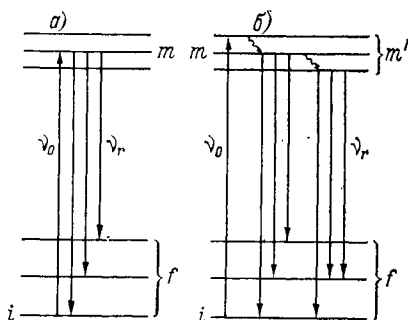
6.1. Флуоресцентная лазерная спектроскопия

6.1.1. Физические основы метода

Метод флуоресцентной спектроскопии представляет интерес для спектроскопии атмосферы с нескольких точек зрения. Во-первых, как средство изучения физики молекул: от идентификации

молекулярных спектров и измерений молекулярных констант, вероятностей переходов, франк-кондоновских факторов до исследования процессов столкновений или определения внутренних энергетических состояний короткоживущих химических соединений. Внедрение лазеров, дающих возможность селективного возбуждения электронно-колебательно-вращательных переходов в молекулах, позволило качественно улучшить получаемую информацию и резко расширить фронт исследований. Так, в настоящее время около 20 % экспериментальных исследований по спектроскопии молекул в газовой фазе выполнено методами лазерной флуоресценции [19, 20]. Во-вторых, лазерно-индуцированная флуоресценция активно используется при локальных и дистанционных измерениях атомарного и молекулярного состава атмосферы на уровне ультрамикрoконцентраций, что является чрезвычайно важным в решении

Рис. 6.1. Схема уровней атомов и молекул и переходов между ними.



проблемы контроля параметров атмосферы и охраны окружающей среды.

Рассмотрим физические процессы, лежащие в основе метода флуоресцентной спектроскопии.

Схема уровней атомов или молекул и переходов между ними иллюстрируется рис. 6.1. В случае резонансной флуоресценции (а) излучение происходит непосредственно с возбужденного уровня, в случае широкополосной (б) — через промежуточные уровни, заселяемые в результате внутри и межмолекулярных взаимодействий [8].

Выражение для дифференциального сечения флуоресценции в расчете на одну молекулу при возбуждении монохроматическим излучением, с частотой ω_0 для однородно уширенного лоренцовского контура, имеет вид [8]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{c^2 \omega_r}{8\omega_0^3} \frac{\Gamma}{[\omega_m - \omega_i - \omega_0]^2 + (\Gamma^2/4)} \frac{A_{mi} A_{mf}}{\Gamma - \Gamma_E}, \quad (6.1)$$

где ω_r — частота рассеянного излучения, A_{mi} и A_{mf} — вероятности излучательных переходов из возбужденного состояния m в исходное i и в конечное состояние f соответственно, $\omega_m - \omega_i$ — разность частот исходного и возбужденного состояний. Общая полуширина верхнего уровня m есть

$$\Gamma = \Gamma_N + \Gamma_E + \Gamma_Q,$$

где Γ_N — естественная полуширина линии, Γ_E — полуширина за счет упругих столкновений, Γ_Q — полуширина тушения флуоресценции.

Обычно Γ_E и Γ_Q пропорциональны давлению. В квазирезонансном случае $\omega_0 \approx \omega_r$ выражение (6.1) принимает вид

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{\sigma_a}{4\pi} \frac{A_{mf}}{\Gamma - \Gamma_E} = \frac{\sigma_a}{4\pi} Q_\eta, \quad (6.2)$$

где $\sigma_a = \frac{\pi c^2}{2\omega_0^2} \frac{\Gamma}{[(\omega_m - \omega_i) - \omega_0]^2 + (\Gamma^2/4)}$ — сечение поглощения,

$Q = 1 / (1 + \sum_i q_i P_i)$ — тушащий фактор, определяемый соотношением

Штерна—Фольмера (q_i — коэффициент столкновительного тушения компонента i -го вида, P_i — парциальное давление этого компонента). Эффективность флуоресценции η для наблюдаемого перехода из состояния m в состояние f определяется выражением

$$\eta = A_{mf} / \Gamma_N = A_{mf} / \sum_n A_{mn}, \quad (6.3)$$

где суммирование вероятностей спонтанного излучения производится по всем возможным переходам из возбужденного состояния m .

В случае широкополосной флуоресценции сечение процесса определяется аналогично (6.1), (6.2). Дополнительно необходимо провести суммирование по всем конечным состояниям f' и соответствующим состояниям m' .

Выражения (6.1)—(6.3) определяют величину сечения и, следовательно, величину сигнала флуоресценции. При низком давлении среды столкновения происходят редко, так что $\Gamma_Q < \Gamma_N$ и $Q \sim 1$. С повышением давления роль тушащих факторов увеличивается, что уменьшает сечение флуоресценции. Роль тушения будет зависеть от типа тушащих молекул: наиболее сильным тушащим действием обладают молекулы, в которых имеются переходы, резонансные рассматриваемому излучательному. Увеличение давления газа отрицательно сказывается на эффективности флуоресценции η поскольку столкновения приводят к увеличению числа промежуточных уровней m' , через которые может идти флуоресценция.

Таким образом, сечение флуоресценции сложным образом зависит от внешних условий (давления, состава газа), что затрудняет количественную интерпретацию результатов флуоресцентных измерений в атмосфере. С другой стороны, характерные особенности сигнала флуоресценции дают возможность восстановления параметров атмосферы. В случае локальных лабораторных измерений, когда есть возможность подготовить пробу исследуемого газа в кювете, можно выбрать оптимальные условия исследования спектра флуоресценции.

6.1.2. Технические возможности метода лазерной флуоресцентной спектроскопии в атмосферных исследованиях

Анализ технических возможностей и преимуществ метода лазерно-индуцированной флуоресценции при исследовании молекулярных спектров [6] дает следующие выводы.

1. Спектр флуоресценции при селективном лазерном возбуждении молекул имеет относительно простую для идентификации структуру (особенно для двухатомных молекул). Линии флуоресценции можно разрешить с помощью серийных спектрографов, требования к экспериментальному оборудованию менее строгие, чем к аппаратуре абсорбционной лазерной спектроскопии.

2. Большие интенсивности лазерного излучения позволяют достигать больших плотностей населенностей на возбужденных уровнях. Это приводит к высоким интенсивностям линий флуоресценции и дает возможность детектировать переходы с малыми значениями фактора Франка—Кондона.

3. Совокупность данных по интенсивностям линий флуоресценции и временам жизни возбужденных состояний позволяет получать количественную информацию о значениях электронного момента перехода и его зависимости от межъядерного расстояния.

4. Современная техника лазерно-индуцированной флуоресценции применима к широкому классу двухатомных молекул и используется для исследования трехатомных (таких, как NO_2 , SO_2 , VO_2 , NH_2) и других многоатомных молекул [8, 11].

Для более четкого выяснения возможностей метода лазерной флуоресцентной спектроскопии при решении задач атмосферной оптики остановимся более подробно на вопросах чувствительности метода.

Оценим порядок величины $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, используя (6.2), (6.3). Сечение поглощения в области основных колебательных полос электронных переходов молекул составляет $10^{-17} \dots 10^{-19} \text{ см}^2$, в области «горячих» полос — $10^{-19} \dots 10^{-22} \text{ см}^2$. Время тушения флуоресценции возбужденных электронных состояний при атмосферном давлении — $10^{-9} \dots 10^{-10} \text{ с}$ [11], что при времени жизни возбужденных состояний $10^{-5} \dots 10^{-8} \text{ с}$ дает значение фактора тушения $Q \approx 10^{-2} \dots 10^{-5}$. Эффективность флуоресценции для коротких лазерных импульсов ($\tau \sim 10^{-9} \dots 10^{-8} \text{ с} \ll \tau_{\text{рел}}$) составляет $\eta \sim 10^{-1}$ [9, 11]. Таким образом, при селективном приеме излучения флуоресценции в области основных полос $\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx 10^{-21} \dots 10^{-26} \text{ см}^2/\text{ср}$,

что превосходит величину дифференциального сечения рэлеевского ($\sim 10^{-27} \text{ см}^2/\text{ср}$) и спонтанного нерезонансного комбинационного рассеяния ($10^{-28} \dots 10^{-30} \text{ см}^2/\text{ср}$ вне резонанса, $\sim 10^{-26} \text{ см}^2/\text{ср}$ — в резонансе). Рассеяние на аэрозолях может характеризоваться значительно большим сечением ($\sim 10^{-26} \dots 10^{-8} \text{ см}^2/\text{ср}$ [11]), однако от него легко отстроиться, так как фон аэрозольного рассеяния дает помеху на несмещенной частоте возбуждающего лазерного излучения, а прием сигнала флуоресценции ведется на смещенной частоте. Условия регистрации флуоресцентного сигнала улучшаются при переходе в верхние слои атмосферы и при регистрации атомов, так как для атомов $\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim 10^{-15} \dots 10^{-16} \text{ см}^2/\text{ср}$.

Рассмотрим возможности использования флуоресцентного метода при диагностике параметров и состава атмосферы. Мощность излучения, попадающая на приемник на частоте ω_r определяется соотношением [11]:

$$P(\omega_r) = \kappa_{oc} T_r T_0 \frac{c\tau}{2} P(\omega_0) \frac{d\sigma}{d\Omega} N \frac{A}{L^2}, \quad (6.4)$$

где κ_{oc} — коэффициент пропускания оптической системы, T_r и T_0 — прозрачность атмосферы на частотах ω_r и ω_0 , τ — длительность импульса флуоресценции, $P(\omega_0)$ — мощность зондирующего импульса, N — концентрация флуоресцирующих частиц, A — площадь приемного телескопа, L — расстояние до исследуемого объема. Оценка для параметров системы $\kappa_{oc} = 0,1$, $T_0 = T_r = 1$, $\tau = 10^{-8}$ с, $P(\omega_0) = 100$ кВт, $d\sigma/d\Omega = 10^{-24}$ см²/ср, $N = 2,7 \cdot 10^{10}$, $A = 100$ см², $L = 1$ км дает $P(\omega_r) = 4 \cdot 10^{-16}$ Вт, что в 2,4 раза больше пороговой чувствительности современных скоростных фотоумножителей типа 23 ЭЛУ-Ф-13 и 28 ЭЛУ-Ф-15. Увеличение принимаемой мощности возможно при увеличении A , $P(\omega_0)$ и снижении давления смеси, поскольку это ведет к увеличению длительности импульса флуоресценции. Необходимо отметить, что возможность увеличения мощности зондирующего импульса ограничена насыщением поглощения, которое приводит к уменьшению σ . В качестве оценки энергии насыщения можно принять величину $E_s = hv/2\sigma$, поэтому максимальное значение $\sigma E = \sigma E_s = hv/2$. Величина E_s в оптической области спектра достаточно велика: для $\nu = 10^{15}$ с⁻¹ ($\lambda = 0,33$ мкм) и $\sigma \simeq 10^{-17} \dots 10^{-22}$ см², $E_s \sim 3 \cdot 10^{-2} \dots 3 \cdot 10^3$ Дж/см². Вторым принципиальным фактором, ограничивающим рост энергии зондирующего импульса, является оптический пробой воздуха. Экспериментальные исследования порогов оптического пробоя молекулярных газов и воздуха при атмосферном давлении моноимпульсных лазеров на рубине и стекле с неодимом составляют $\sim 10^{10} \dots 10^{11}$ Вт/см² [7].

Наряду с полезным сигналом на фотоприемник попадает также фоновое излучение. Оно обусловлено оптическим излучением, существующим в атмосфере в полосе приемника (например, излучение Солнца), и рассеянным излучением зондирующего лазерного импульса на частоте зондирования (аэрозольное и рэлеевское рассеяние) и частоте приема. Последний, практически неустраняемый фоновый сигнал, может быть обусловлен одно- или многофотонной люминесценцией или комбинационным рассеянием в газах атмосферы (включая как основные — азот и кислород, так и малые — в первую очередь водяной пар — компоненты атмосферы), а также свечением аэрозоля, нагретого мощным лазерным излучением. Оцененная из самых общих соображений пороговая концентрационная чувствительность флуоресцентного спектрального анализа газовых составляющих, для которых $d\sigma/d\Omega \sim 10^{-24}$ см²/ср, ограниченная оптической помехой из-за неконтролируемой люминесценции, может достигать уровня ~ 1 ppt.

Для случая флуоресцентного спектрального анализа локальных газовых объемов мощность излучения флуоресценции в начальный момент времени при $\tau \ll \tau_{\text{рел}}$ определяется выражением

$$P(0) = \kappa_{\text{ос}} N L \Gamma_N E \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega, \quad (6.5)$$

где L — длина пути импульса в исследуемой среде, E — энергия лазерного импульса, Ω — телесный угол сбора излучения флуоресценции. Для тех же условий, что и ранее ($\kappa_{\text{ос}}=0,1$, $N=2,7 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $L=1 \text{ см}$, $E=10^{-3} \text{ Дж}$, $\Gamma_N=10^5 \text{ с}^{-1}$, $d\sigma/d\Omega=10^{-24} \text{ см}^2/\text{ср}$, $\Omega=0,01$), $P(0) \sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ Вт}$, что на много порядков превышает пороговую чувствительность ФЭУ. Наиболее сильной помехой будет паразитное излучение вследствие рассеяния на элементах оптической схемы, которое при тщательном конструировании системы можно свести до уровня $\sim 10^{-20}$ [4].

Если длительность импульса $\tau \gg \tau_{\text{рел}}$, то выражение для пиковой мощности $P^*(0)$ примет вид

$$P^*(0) = \kappa_{\text{ос}} N L \Gamma_N \tau_{\text{рел}} P_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega \quad (6.6)$$

(здесь P_0 — мощность возбуждающего лазерного излучения).

Высокая селективность флуоресцентного лазерного спектрального анализа связана с возможностью осуществления селекции по нескольким каналам: по частоте возбуждения, по частоте излучения, по кинетике излучения. Ряд новых методов и схем повышения избирательности флуоресцентного анализа рассмотрен в [14]. Особенно перспективными представляются методы, осуществляющие одновременную селекцию по спектрам поглощения и испускания — метод синхронных спектров и анализ получаемых данных с помощью матрицы «возбуждение—излучение», а также удобное при проведении локальных измерений низкотемпературное приготовление образцов в условиях матричной изоляции: системы Шпольского, сверхзвуковая струя, матрицы инертных газов [23, 24]. Перспективностью применения методов лазерной флуоресценции для исследования газовых сред детально обсуждалась и подчеркивалась в [1]. Примером эффективности использования флуоресцентных методов для дистанционного определения параметров атмосферы может служить, предложенная в [21] методика детектирования радикала ОН и определения профиля температуры по отношению двух сигналов флуоресценции. Один из этих сигналов регистрируется при возбуждении с уровня $\mathcal{T}=5/2$ ($\lambda_1=282,06 \text{ нм}$), второй — с уровня $\mathcal{T}=11/2$ ($\lambda_2=282,67 \text{ нм}$). При измерении их отношения возможно определение температуры в интервале 225... 280 К с погрешностью менее 10 %, определяемой погрешностью измерения отношения сигналов на λ_1 и λ_2 . По флуоресценции радикала ОН возможно измерение давления в диапазоне 25... 250 Па (на высотах 40... 55 км) по отношению сигналов флуоресценции при возбуждении в полосах (1.1) и (0.0).

Для решения задач спектроскопии атмосферы в ИОА СО АН СССР разработан многофункциональный флуоресцентный лазерный спектрометр. Схема спектрометра приведена на рис. 6.2,

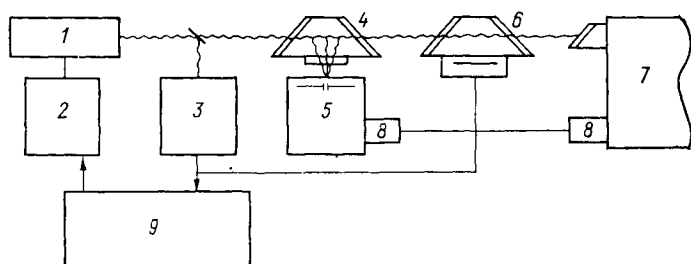


Рис. 6.2. Схема многофункционального флуоресцентного лазерного спектрометра.

1, 2 — источник излучения — перестраиваемый лазер на красителе с удвоением частоты излучения, накачиваемый лазером на гранате; 3 — блок измерения спектрально-энергетических параметров излучения; 4 — флуоресцентная кювета, 5 — монохроматор; 6 — оптико-акустическая кювета; 7 — многоходовая спектрофотометрическая кювета; 8 — фотоприемники; 9 — система управления спектрометром и обработки информации с встроенной ЭВМ.

а его технические характеристики в табл. 6.1. Отличительной особенностью спектрометра является наличие канала оптико-акустической регистрации для контроля процессов безызлучательной релаксации и многоходовой газовой кюветы для измерения коэффициентов поглощения спектрофотометрическим способом и калибровки системы.

Таблица 6.1

Параметры многофункционального флуоресцентного спектрометра

1. Спектральный диапазон возбуждения, нм	290—305, 580—610, 265, 350, 530
2. Спектральное разрешение, нм	0,001
3. Спектральный диапазон регистрируемого излучения, нм	200—2000
4. Точность абсолютных измерений длины волны, нм	0,1
5. Пороговая чувствительность флуоресцентного канала, Вт	10^{-11}
6. Пороговая чувствительность оптико-акустического канала, $\text{см}^{-1} \cdot \text{Вт}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-8}$
7. Длина хода в многоходовой кювете, м	4,4... 132
8. Давление исследуемых газов, Па	$1 \dots 10^5$
9. Импульсная мощность лазерного излучения, Вт	$10^4 \dots 10^6$
10. Длительность импульса, с	10^{-8}
11. Частота следования импульсов, Гц	до 50
12. Регистрация обработки сигналов на ЭВМ идет в реальном времени.	

6.1.3. Спектры флуоресценции атмосферных молекул

Азот. При возбуждении молекул N_2 излучением с длиной волны 250... 1000 нм молекулы азота не поглощают излучения накачки, поэтому флуоресценция не наблюдается. Имеются сведения [22] о многофотонном поглощении излучения 4-й гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 266$ нм) с последующей люминесценцией в виде нескольких узких линий в диапазоне 270... 470 нм атомов N и ионов N_2^+ . При многофотонном возбуждении воздуха в спектре люминесценции присутствуют только линии N_2^+ .

Кислород. В видимой области спектра имеются очень слабые полосы поглощения в диапазоне 250... 300 нм, соответствующие запрещенному переходу $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ (полоса Герцберга [13]) и еще более слабые 538... 762 нм (переход $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$). Поглощение в этих полосах люминесценции не вызывает. В [18] с помощью ультрафиолетового источника света с длиной волны 70,3 нм был получен спектр флуоресценции O_2^+ , расположенный в области 310... 6000 нм (переход $A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$). Можно ожидать многофотонного возбуждения в области полос и континуума Шумана—Рунге (130... 200 нм) при возбуждении излучением с $\lambda = 248,5$ нм (КгF*-лазер) или $\lambda = 266$ нм (4-я гармоника Nd:YAG-лазера).

Водяной пар. В видимой, ближней УФ- и ИК-областях спектра молекулы воды поглощают на составных и комбинационных переходах, что не приводит к появлению флуоресценции. При поглощении излучения с $\lambda < 242$ нм отмечается флуоресценция продуктов фотолиза H_2O , в первую очередь OH и O [13].

Анализ результатов исследований позволяет сделать вывод о том, что основные газовые компоненты атмосферы не флуоресцируют при однофотонном возбуждении, однако могут флуоресцировать в результате многофотонного поглощения мощного лазерного излучения ближнего ультрафиолетового диапазона.

По флуоресценции загрязняющих и примесных газов, встречающихся в атмосфере, имеется обширная литература. Ряд молекул, таких как NO_2 , SO_2 , NO, OH и некоторые другие, изучен достаточно полно, по другим молекулам налицо нехватка информации (особенно по скоростям тушения в воздухе) чтобы оценить величину сечения рассеяния. В табл. 6.2, составленной в [10] на основе литературных данных, опубликованных с 1972 г. до 1985 г., в обобщенном виде приведены данные о спектрах люминесценции молекул, представляющих интерес как объект контроля. В табл. 6.3, также заимствованной из [10], приведены результаты оценок концентрационной чувствительности метода лазерной флуоресцентной спектроскопии при анализе малых примесей в воздухе, которые подчеркивают отмеченную ранее высокую чувствительность метода.

Данные о спектрах и кинетике люминесценции загрязняющих атмосферу газов
(по результатам [10])

Молекула	Переход	Длина волны возбуждения, нм	τ_N , с	τ , с	Q	σ см ²	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^*$ см ² /ср
SO ₂	$\tilde{A}^1B_1 - \tilde{X}^1A_1$	290	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-19}$	$3,2 \cdot 10^{-25}$
		300,1	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-19}$	$2,0 \cdot 10^{-24}$
NO ₂	$\tilde{A}^2B_1 - \tilde{X}^2A_1$	400	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-19}$	$5,6 \cdot 10^{-25}$
		435,8	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-19}$	$7,2 \cdot 10^{-25}$
I ₂	$B^3\Pi_{ou} - X^1\Sigma_g^+$	589,5	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-18}$	$6,1 \cdot 10^{-22}$
NO	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	226,5	—	—	$\sim 3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-22}$
OH	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	282,6	$8 \cdot 10^{-7}$	$(\sim 10^{-9})$	$\sim 10^{-2} - 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-17}$	$10^{-20} \sim 10^{-21}$
CO	$\tilde{A}^1\Pi - \tilde{X}^1\Sigma_g^+$	151	10^{-8}	—	$\sim 10^{-3}$	$\sim 5 \cdot 10^{-16}$	$\sim 4 \cdot 10^{-20}$
HCHO	$\tilde{A}^1A_2 - \tilde{X}^1A_1$	353,2	—	$1,5 \cdot 10^{-8}$	0,03	$2 \cdot 10^{-22}$	$6 \cdot 10^{-25}$
Бензол	$^1A_{1g} - ^1B_{2u}$	253	$2,5 \cdot 10^{-8}$	—	$\sim 0,1$	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$1,2 \cdot 10^{-20}$
Толуол		266,8	—	$6,5 \cdot 10^{-8}$	10^{-4}	$8 \cdot 10^{-19}$	$6 \cdot 10^{-24}$
Ксилол		262	$1,5 \cdot 10^{-7}$	—	$\sim 0,03$	$3 \cdot 10^{-19}$	$7 \cdot 10^{-22}$
Стирол		288	—	$2 \cdot 10^{-8}$	$\sim 0,1$	$5 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-19}$
Ацетон		290	$8 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-20}$	$5 \cdot 10^{-24}$

* Значение сечения $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ рассчитано для всей полосы интегрально, т. е. предполагается, что эффективность флуоресценции $\eta = 1$.

Таблица 6.3

Оценки концентрационной чувствительности метода лазерного флуоресцентного спектрального анализа
(по результатам [10])

Газ	ПДК	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	ПРК
NO	$2 \cdot 10^{-6}$	488	$5 \cdot 10^{-7}$
CN	—	—	10^{-11}
OH	—	282	$7 \cdot 10^{-14}$
OH	—	283	$5 \cdot 10^{-13}$
I ₂	$1,5 \cdot 10^{-7}$	488	$5 \cdot 10^{-13}$
I ₂	$1,5 \cdot 10^{-7}$	590	$5 \cdot 10^{-16}$
I ₂	$1,5 \cdot 10^{-7}$	590	$3 \cdot 10^{-10}$
NO ₂	$3 \cdot 10^{-6}$	488	$6 \cdot 10^{-7}$
NO ₂	$3 \cdot 10^{-6}$	488	10^{-9}
HCHO	$4 \cdot 10^{-7}$	320—345	10^{-6}

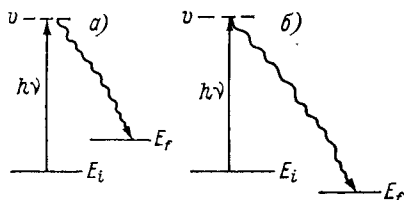
6.2. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния света

6.2.1. Основные физические принципы

Спектроскопия комбинационного рассеяния является мощным способом исследования колебательно-вращательных спектров молекул. Применение лазеров, также как и в абсорбционной спектроскопии, привело к бурному развитию этой области исследований. Лазеры, во-первых, резко увеличили чувствительность спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния, а, во-вторых, обусловили появление новых методов, основанных на вынужденном комбинационном рассеянии, таких как когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС), оптико-акустическая спектроскопия комбинационного рассеяния (ОАСКР). В настоящее время насчи-

Рис. 6.3. Схема процесса комбинационного рассеяния света.

а — стоксового рассеяния, *б* — антистоксового.



тывается очень большое количество публикаций по методам спектроскопии комбинационного рассеяния и исследованию спектров молекул в газовой фазе [15, 16, 2]. Поэтому в данном параграфе лишь кратко остановимся на обсуждении этих вопросов.

Комбинационное рассеяние можно рассматривать как неупругое взаимодействие фотона $h\omega$ с молекулой, находящейся на начальном энергетическом уровне E_i (рис. 6.3). В результате взаимодействия появляется фотон $h\omega_p$ с меньшей (или большей) энергией, а молекула оказывается соответственно на более высоком (или низком) энергетическом уровне E_f . Разность энергий $E_i - E_f$ может быть энергией электронного, колебательного или вращательного возбуждения молекулы. В схеме, приведенной на рис. 6.3, промежуточное состояние системы $E_\nu = E_i + h\omega$ в процессе рассеяния рассматривают как виртуальный уровень. Если виртуальный уровень совпадает с одним из энергетических уровней молекулы, то такая ситуация характеризуется как «резонансное комбинационное рассеяние».

Энергия, излучаемая в единицу времени единицей объема в линии комбинационного рассеяния на стоксовой или антистоксовой частоте, $W_{кр}$ определяется населенностью начального уровня $N_i(E_i)$, интенсивностью возбуждающего лазерного излучения I_0 и сечением комбинационного рассеяния $\sigma_{кр}(i \rightarrow f)$ для перехода $i \rightarrow f$ [2]:

$$W_{кр} = N_i(E_i) \sigma_{кр}(i \rightarrow f) I_0. \quad (6.7)$$

Сечение рассеяния зависит от величины матричного элемента тензора поляризуемости и пропорционально ω^4 . Выражение для

дифференциального сечения рассеяния в элемент телесного угла $d\Omega$ имеет вид

$$\frac{d\sigma_{\text{кр}}}{d\Omega} = (e^4 \omega_p^4 / \hbar^2 c^4) \left| \sum_j \left[\frac{(\mathbf{r}_{fj} \mathbf{e}_\perp)^* (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{e}_p)}{\omega_{ij} - \omega_0 - i\Gamma_j/2} + \frac{(\mathbf{r}_{fj} \mathbf{e}_\perp) (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{e}_p)^*}{\omega_{fj} + \omega_0 - i\Gamma_j/2} \right] \right|^2, \quad (6.8)$$

где \mathbf{e}_\perp и \mathbf{e}_p — единичные векторы поляризации падающей лазерной и рассеянной волны. Суммирование проводится по всем молекулярным уровням j с однородной шириной Γ_j , на которые разрешены однофотонные дипольные переходы из начального и конечного состояний i и f . Из (6.8) следует, что оба состояния должны обладать одинаковой четностью. Например, при комбинационном рассеянии возможны колебательные переходы в двухатомных молекулах с одинаковыми ядрами, для которых отсутствуют спектры однофотонного поглощения или излучения. Матричные элементы перехода \mathbf{r}_{ij} , \mathbf{r}_{fj} зависят от свойств симметрии молекулярных состояний.

Вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) возникает при больших интенсивностях I_0 падающего лазерного излучения. В таких условиях рассматривается процесс взаимодействия молекулы не только с возбуждающей лазерной волной на частоте ω_0 , но и с рассеянной стоксовой волной на частоте ω_p . Обе волны взаимодействуют друг с другом через молекулярные колебания на частоте ω_{if} . Взаимодействие является параметрическим и приводит к обмену энергией между волной лазерной накачки и стоксовой или антистоксовой волнами, который характеризуется образованием на комбинационных частотах интенсивных направленных волн [2]. Вынужденное комбинационное рассеяние является пороговым эффектом; усиление рассеянной компоненты возникает, если интенсивность возбуждающего лазерного излучения превышает некоторый пороговый уровень $I_0 > I_{\text{пор}}$. Тогда низкочастотная (стоксовая) волна с частотой $\omega_p = \omega_0 - \omega_{if}$ экспоненциально усиливается по мере распространения через среду. При $I_p \ll I_0$

$$I_p = I_p^0 \exp(g l_0 z), \quad (6.9)$$

а коэффициент усиления

$$g = \frac{8\pi^2 c^2}{\hbar \omega_p^3 \Gamma} N \frac{d\sigma_{\text{кр}}}{d\Omega} g'(\omega_0 - \omega_p) \quad (6.10)$$

непосредственно выражается через параметры линии спонтанного рассеяния: $d\sigma_{\text{кр}}/d\Omega$ — сечение рассеяния, 2Γ — ширина линии, N — плотность молекул, $g'(\omega_0 - \omega_p)$ — формфактор линии.

Как отмечается в [6], спектроскопические возможности собственно ВКР ограничены. Причиной этого является сильная конкуренция различных линий, возникающая в области неустойчивости, существенная роль конкурирующих нелинейных процессов (самофокусировка, самомодуляция), которые резко ограничивают спектроскопическую информацию, получаемую из спектров ВКР.

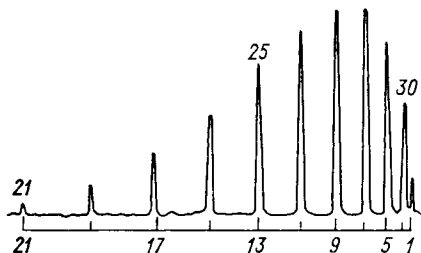
Спектроскопические возможности процессов вынужденного комбинационного рассеяния были реализованы в последние 10 лет, после того как получили широкое развитие мощные узкополосные лазеры с перестройкой частоты и предложены новые схемы спектрометров на базе активной спектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием бигармонического возбуждения [2, 5, 12].

6.2.2. Аппаратура спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния

Общее описание аппаратуры и методов спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния (КР) приведено в целом ряде монографий, например [15, 16]. Типичное оборудование для измерений колебательно-вращательных спектров КР включает в себя: источник света, ячейку с исследуемым газом, отображающую оптику, предварительный монохроматор, дифракционный спектрограф, источник калибровочного спектра, систему регистрации и обработки спектральной информации.

Рис. 6.4. Q-ветвь молекулы O_2 , полученная Лёте и Берже [17] на установке в Дижоне, с шириной линии около $0,05 \text{ см}^{-1}$.

Давление 10^4 Па , время экспозиции 30 ч, ближайшие линии в спектре расположены на расстоянии $0,154 \text{ см}^{-1}$.



В качестве источника света в настоящее время используется исключительно ионный Ag^+ -лазер, работающий на наиболее сильной линии с длиной волны 488 нм. Ячейку с исследуемым веществом располагают внутри или вне резонатора лазера; иногда выполняют ее в виде многоходовой кюветы. Предварительный монохроматор служит для отсеки рассеянного рэлеевского света и разделения порядков. Дифракционный спектрограф служит для регистрации спектра. Спектрометр, на котором получены колебательно-вращательные спектры КР с наивысшим разрешением ($\sim 0,05 \text{ см}^{-1}$), построен в Дижоне [17]. Наивысшее разрешение удается получить при работе в сильных полосах.

В спектрометре использован одномодовый Ag^+ -лазер и многоходовая ячейка длиной 7,5 м. На рис. 6.4 показан результат регистрации Q-ветви молекулы O_2 [17].

Подробный обзор колебательно-вращательных спектров КР высокого разрешения, полученных в последние годы, а также информации, извлекаемой из этих спектров, дан в [16]. Он включает в себя данные по КР-спектрам двухатомных и линейных молекул (H_2 , N_2 , O_2 , C_2H_2 , C_2N_2 и др.), молекул симметрии C_{3v} , молекул типа симметричного, асимметричного и сферического волчков.

В целом колебательно-вращательная спектроскопия КР не способна конкурировать с инфракрасной спектроскопией высокого разрешения, а тем более с микроволновой спектроскопией. Однако экспериментальное исследование спектров КР с относительно невысоким ($0,05 \dots 0,1 \text{ см}^{-1}$) разрешением дает ряд возможностей, отсутствующих в абсорбционных методах спектроскопии, главным из которых является перенесение наблюдений низкочастотных молекулярных переходов в удобный для наблюдений видимый диапазон.

6.2.3. Аппаратура активной спектроскопии комбинационного рассеяния света

Бурно развивающаяся в последние годы техника когерентной активной спектроскопии комбинационного рассеяния соединяет в себе преимущества интенсивных сигналов ВКР, с широкой областью применимости спектроскопии СКР и высоким спектральным разрешением абсорбционной лазерной спектроскопии [2, 16]. Прогресс экспериментальной техники активной спектроскопии КР связан с созданием нового поколения автоматизированных лазерных спектрометров различных типов, обладающих широкими возможностями для приложений. Остановимся здесь на тех спектрометрах, которые предназначены для исследования газов; технические характеристики этих спектрометров взяты из [2, 3]. К их числу относятся:

1) автоматизированный спектрометр с многоканальной регистрацией спектров на основе импульсных перестраиваемых лазеров для нестационарной спектроскопии газовых сред и плазмы. Основные характеристики: наличие двух независимых синхронизованных между собой мощных импульсных лазерных систем на основе Nd:YAG и лазеров на красителе ($\lambda_1 = 1,06 \text{ мкм}$, $\lambda_2 = 0,53 \text{ мкм}$, $0,55 \leq \lambda_3 \leq 0,64 \text{ мкм}$), длительность импульсов $\sim 15 \text{ нс}$, мощность на λ_1 — 10 МВт, λ_2 — 4 МВт и λ_3 — 0,5 МВт;

2) спектрометр для исследования чисто вращательных спектров КР молекул воздуха по методу амплитудной АСКР, включающей два лазера на красителе, возбуждаемых второй гармоникой Nd:YAG-лазера;

3) автоматизированный пикосекундный спектрометр нестационарной когерентной активной спектроскопии КР газов. Длина волн возбуждения: $\lambda_1 = 1,06 \text{ мкм}$ и перестраиваемая параметрическим преобразователем на кристалле LiNbO_3 (с накачкой от 1,06 мкм) $\lambda_2 = 1,4 \dots 4,5 \text{ мкм}$. Длина волны пробного импульса $\lambda_3 = 0,53 \text{ мкм}$. Типичные значения энергии импульсов возбуждения и зондирования 1... 10 мДж.

Очень удачным с точки зрения высокой чувствительности и высокого спектрального разрешения представляется метод оптико-акустической спектроскопии комбинационного рассеяния ОАСКР света в газах, предложенный в ИОА СО АН СССР в 1975 г. [12]. Количество экспериментальных исследований, выполненных по

этому методу, пока немногочисленно, но уже имеющиеся результаты [5, 25] говорят о перспективности этого метода.

В основе ОАСКР лежит изменение населенностей молекулярной системы в бигармоническом световом поле. При облучении молекул среды достаточно интенсивным импульсным бигармоническим излучением, частоты компонент которого ω_1 и ω_2 подбираются такими, что их разность совпадает с частотой Ω комбинационно-активных колебаний ($\omega_1 - \omega_2 = \Omega$), происходит возбуждение молекулярных колебаний и определенная часть молекул, находящихся в освещенном объеме, возбуждается. Последующие процессы безызлучательной релаксации (за время τ_{VT}) приводят к локальному тепловыделению в объеме взаимодействия пучков и

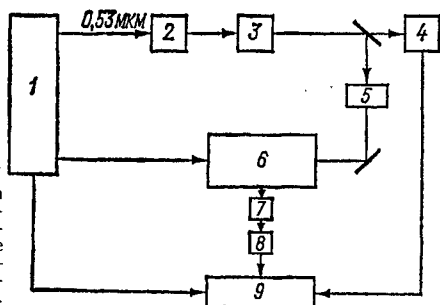


Рис. 6.5. Схема ОАСКР спектрометра [5].

1 — система накачки на основе лазеров на Nd : YAG, 2 — лазер на красителе, 3 — телескоп, 4 — измеритель длины волны перестраиваемого излучения, 5 — усилитель на растворе органических красителей, 6 — ОА-детектор, 7 — широкополосный усилитель, 8 — строб-интегратор, 9 — система регистрации на основе ЭВМ.

его тепловому расширению, что и является причиной возникновения регистрируемой в схеме ОАСКР акустической волны. Таким образом, формирование оптико-акустического (ОА) сигнала в методе ОАСКР происходит в два этапа: в бигармоническом световом поле возбуждаются молекулярные колебания и импульсным тепловым источником, возникающим в результате релаксации энергии колебательного возбуждения молекул, генерируются акустические волны. Второй этап протекает в ОАСКР так же, как и аналогичный процесс в обычной ОА-спектроскопии.

Конструкция ОАСКР установки, разработанная в [5], приведена на рис. 6.5.

В качестве источника излучения фиксированной частоты ω_1 использовалась вторая гармоника лазера на Nd : YAG, имеющая следующие параметры: $\lambda = 0,53$ мкм, мощность в импульсе 2 МВт, длительность импульса $\tau = 20$ нс, частота повторения 12,5 Гц и спектральная ширина $\Delta\nu \sim 0,1$ см⁻¹. Источником излучения перестраиваемой частоты ω_2 служил лазер на красителе (с накачкой второй гармоникой Nd : YAG-лазера), собранный по схеме со скользящим падением на дифракционную решетку. Мощность излучения после усилителя составляла 150 кВт при ширине линии $\Delta\nu_2 \approx 0,3$ см⁻¹. Перестройка частоты осуществлялась при помощи шагового двигателя, управляемого ЭВМ СМ-4 либо при помощи пьезокерамического сканирующего элемента. Для согласования каустик лазерных пучков использовались телескопы. Поскольку

в основе метода ОАСКР лежит некогерентный эффект, то появляется возможность реализации встречной геометрии взаимодействия путем фокусировки пучков в камеру ОА-детектора при помощи двух линз (фокусное расстояние 15 см) со стороны обоих окон детектора (см. рис. 6.5). Такая геометрия является более удобной, чем коллинеарная, однонаправленная геометрия взаимодействия по следующим причинам: отпадает необходимость в использовании дихроичного зеркала для совмещения пучков, появляется возможность эффективного усиления излучения частоты ω_2 при помощи усилителя на красителе и упрощается совмещение пучков вдоль оптической оси камеры ОА детектора.

Амплитуда информативного сигнала в методе ОАСКР пропорциональна мнимой части нелинейной кубической восприимчивости, поэтому форма регистрируемого спектра повторяет форму спектра СКР, что облегчает интерпретацию результатов при анализе многокомпонентных газовых смесей. При решении одной из актуальных прикладных задач атмосферной спектроскопии (спектрального анализа газового состава атмосферы) метод ОАСКР обладает большим преимуществом — потенциально высокой селективностью [5], что обусловлено малым наложением спектров ОАСКР различных молекул. Так, при анализе содержания CO_2 в атмосфере абсорбционный ОА-метод дает селективность обнаружения молекул CO_2 в присутствии сверхмалых концентраций сильно поглощающих молекул SF_6 , $S_{\text{OA}} = N_{\text{SF}_6} / N_{\text{CO}_2} \simeq x_{\text{CO}_2} / x_{\text{SF}_6} = 6 \cdot 10^{-6}$ [5].

Применение метода ОАСКР резко изменяет ситуацию, так как частоты комбинационно активных переходов CO_2 и SF_6 различаются почти вдвое. В этом случае селективность обнаружения CO_2 в атмосфере SF_6 (общее давление 10^5 Па, соотношение концентраций 1 : 36) при уровне сигнал/фон ~ 10 равна $S_{\text{OАСКР}} = 360$, т. е. выигрыш в селективности обнаружения по сравнению с обычным абсорбционным ОА-методом достигает $6 \cdot 10^7$. Возможности дополнительного повышения чувствительности метода ОАСКР и перспективы его применения в задачах газоанализа детально обсуждены в [5, 25].

Рассмотренные методы лазерной флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (особенно методы АСКР) существенным образом дополняют методы лазерной абсорбционной спектроскопии и вместе с последними создают базу для решения задач оптики атмосферы, базирующихся на использовании спектроскопических методов и результатов. Очень удачно дополняют друг друга флуоресцентный и ОА-методы. Характерной особенностью первого является возможность детектирования малых абсолютных концентраций частиц при малых давлениях по излучательному каналу, тогда как ОА-метод эффективен при измерении относительных концентраций при высоком общем давлении газа.

Ряд существующих и применяющихся в молекулярной спектроскопии методов: оптотермический, оптогальванический, методы двойного резонанса, многофотонной спектроскопии и ряд других

обсуждаются в [6] и здесь не рассматриваются из-за их относительной нераспространенности в спектроскопии атмосферы.

ГЛАВА 7. НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО СПЕКТРОСКОПИИ АТМОСФЕРЫ

В этой главе собраны основные оригинальные результаты экспериментальных исследований по линейной и нелинейной спектроскопии атмосферы, выполненных в течение последнего десятилетия в Институте оптики атмосферы СО АН СССР с использованием обсуждавшихся выше методов и аппаратурных комплексов абсорбционной лазерной спектроскопии. Наибольшее внимание уделялось видимому и фотографическому инфракрасному диапазону спектра, где работают многие типы лидаров для исследования характеристик и состава атмосферы, и области 8... 12 мкм — окну прозрачности, используемому для атмосферного газоанализа и работы устройств, источником излучения в которых являются CO_2 -лазеры. Главными объектами исследования являлись молекулы H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2O и их изотопные модификации, т. е. молекулярные составляющие воздуха, играющие значительную роль в ослаблении оптического излучения, распространяющегося в атмосфере. Условия, в которых была выполнена значительная часть экспериментов, типичны для условий тропосферы.

7.1. Исследования структуры КВ-полос поглощения атмосферных газов в видимом и ИК-диапазонах

7.1.1. Спектры молекулярного поглощения в фотографическом ИК-диапазоне

На рассмотренных выше лазерных спектрометрах проведены комплексные исследования спектров поглощения атмосферы в областях излучения неодимового лазера (9100... 9500 cm^{-1}), лазеров на центрах окраски (10400... 11600 и 8550... 9100 cm^{-1}), лазера на красителе родамин 6Ж (16400... 16900 cm^{-1}) и лазера на рубине (~ 14400 cm^{-1}). Наибольший объем информации о положении центров линий получен на внутрирезонаторных широкополосных лазерных спектрометрах. Молекулярное поглощение атмосферного воздуха в области частот >8000 cm^{-1} определяется переходами молекул H_2O , CO_2 , O_2 , CH_4 , N_2O и других в высокие колебательные состояния и имеет очень малую величину $<10^{-6}$ cm^{-1} . В литературе имеются результаты измерения в основном солнечного спектра атмосферы в этом диапазоне. Анализ солнечного спектра осложняется из-за наличия в атмосфере неконтролируемых примесей и вклада линий солнечной короны. Высокая чувствительность

ВР-спектрометров позволяет регистрировать линии поглощения атмосферы, вызывающие всего лишь 1 %-ное ослабление излучения на 10 км трассы, что является достаточным для очень многих задач атмосферной оптики. Иллюстрацией сказанному является рис. 7.1. На нем приведен участок спектра поглощения атмосферы 9392... 9413 см^{-1} , зарегистрированный на неодимовом ВР-спектрометре [21] и при классических измерениях солнечного спектра [36]. Видно, что даже в таком небольшом участке появ-

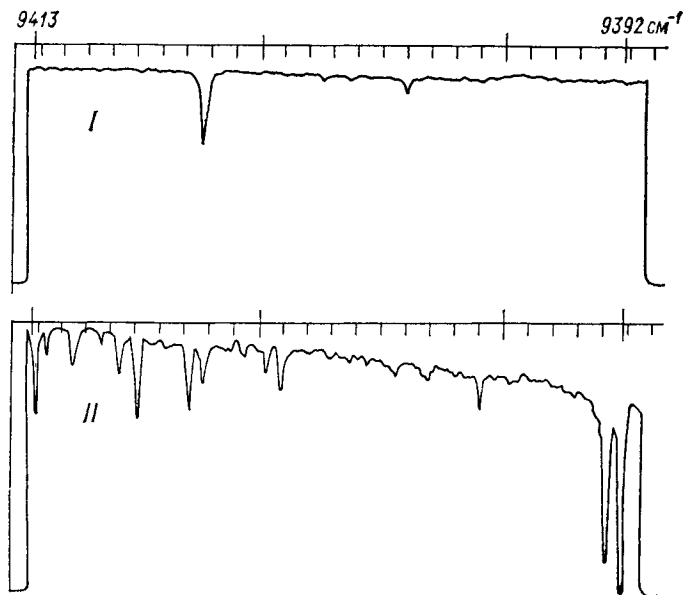


Рис. 7.1. Спектр поглощения атмосферного воздуха в области 9392—9413 см^{-1} , зарегистрированный в солнечном спектре (I) [36] и на внутривибрационном спектрометре (II) [21].

ляются десятки линий, не обнаруживаемых при измерениях пропускания всей толщи атмосферы.

Измерения спектров поглощения атмосферного воздуха выполнены на ВР-спектрометрах с пороговой чувствительностью до 10^{-9} см^{-1} во многих спектральных участках, где работают лазерные системы для исследования атмосферы. Анализ этих результатов приведен в [21] и иллюстрируется табл. 7.1. В итоге, при исследованиях атмосферного воздуха, зарегистрированы сотни новых линий поглощения атмосферы, что в ряде случаев позволило существенно скорректировать существующие атласы спектров поглощения атмосферы. В табл. 7.2 приведены результаты сравнения экспериментальных данных по параметрам линий поглощения H_2O в области 1,06 мкм, полученных в ИОА СО АН СССР методами ВР-спектроскопии, с данными атласа спектральных линий [34, 36].

Таблица 7.1

Спектры поглощения атмосферного воздуха, полученные на ВР-спектрометрах [21]

Спектральный диапазон, см ⁻¹	ВР-спектрометр	K_{Π} см ⁻¹	$\delta\nu$ см ⁻¹	Результаты
7 350... 7 400	Несдвинуемый	$3 \cdot 10^{-7}$	0,2	<i>P</i>
8 000... 9 150	"	$4 \cdot 10^{-7}$	0,03	ν, γ
8 000... 9 000	"	$8 \cdot 10^{-5}$	0,08	ν
9 100... 9 500	"	$8 \cdot 10^{-8}$	0,08	ν
10 200... 11 100	"	$8 \cdot 10^{-5}$	0,08	<i>P</i>
10 100... 11 600	"	10^{-7}	0,08	<i>P</i>
14 395... 14 405	Рубиновый	10^{-7}	0,01	$S, \gamma, K(\nu)$
13 700... 14 080	"	$4 \cdot 10^{-7}$	0,03	ν
15 700... 16 000	На красителе	10^{-8}	0,05	$\nu, \gamma_{эфф}$
15 950... 16 610	То же	10^{-9}	0,05	$\nu, \gamma_{эфф}$
16 530... 17 150	"	10^{-8}	0,05	$\nu, \gamma_{эфф}$
16 130... 17 240	"	$8 \cdot 10^{-7}$	0,2	<i>P</i>

Примечание. *P* — регистрация спектра; $\nu, S, \gamma, \gamma_{эфф}, K(\nu)$ — измерение положений центров линий, интенсивностей, полуширин, эффективных полуширин линий, контура линий соответственно.

Таблица 7.2

Параметры линий H₂O в области 1,06 мкм
 S [см⁻¹/(мол·см⁻²)]·10²⁵; $\Theta = 296$ К

ν_0 см	$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	$J''K''_aK''_0$	$J'K'_aK'_0$	$S_{эксп.}$ (данные ИОА)	S [34]
9251,2366	111	837	946	$7,92 \pm 0,28$	10,8
9253,5810	012	533	642	$10,85 \pm 0,37$	28,6
9257,0521	012	440	551	$16,28 \pm 2,08$	49
9257,0813	012	441	550	$53,19 \pm 2,2$	147
9260,912	011	818	937	$5,9 \pm 0,58$	8
9263,4294	012	633	744	$5,25 \pm 0,24$	9,59
9272,2696	111	836	955	$4,74 \pm 0,31$	7,35
9274,6446	012	734	845	$5,92 \pm 0,21$	9,09
9280,0295	012	634	743	$15,58 \pm 1,43$	40,9
9280,8090	012	541	652	$33,15 \pm 1,55$	75,3
9281,0820	012	542	651	$9,55 \pm 0,27$	25,3
9283,5903	012	625	734	$4,18 \pm 0,47$	33,8
9289,9265	210	625	752	$4,23 \pm 0,32$	—
9303,1354	012	642	753	$5,17 \pm 0,21$	11,2
9304,4030	012	643	752	$15,65 \pm 0,41$	35
	012	550	661		56
9305,4474	012			$25,24 \pm 1,11$	
	012	551	660		19
9319,8997	012	505	634	$4,42 \pm 0,34$	13,9
9323,1785	012	743	854	$7,13 \pm 0,38$	12,6
9325,0810	012	651	762	$1,85 \pm 0,32$	8,66
9325,1145	012	652	761	$5,19 \pm 0,33$	26
9327,44	012	744	853	$2,30 \pm 0,33$	4,8

В многочисленных таблицах [21] приведены результаты исследований КВ-полос молекул, выполненных с помощью спектрометров. При составлении таблиц авторами использованы собственные данные и результаты измерений других исследователей. В ИОА СО АН СССР выполнены обширные исследования вращательной структуры спектров поглощения водяного пара и его изотопов, углекислого газа, метана и его изотопов, ацетилена и его изотопа, закиси азота в широком спектральном диапазоне 8000... 9500 см^{-1} на неодимовом и $\text{F}_2^- : \text{LiF}$ ВР-спектрометрах. Исследования позволили не только зарегистрировать тысячи новых линий, но

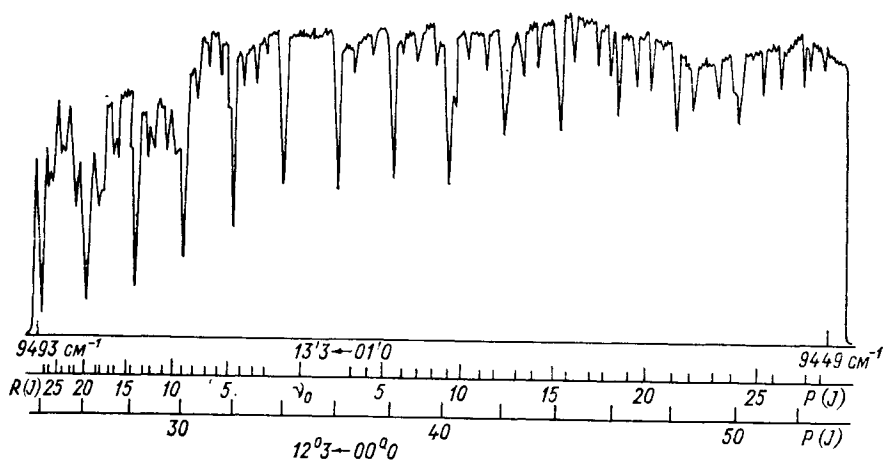


Рис. 7.2. Спектр поглощения углекислого газа, зарегистрированный на неодимовом ВР-спектрометре.

и впервые обнаружить новые колебательно-вращательные полосы $310 \leftarrow 000$, $121 \leftarrow 000 \leftarrow \text{HDO}$, $112 \leftarrow 000$, $013 \leftarrow 000 \text{ D}_2\text{O}$, $12003^1 \leftarrow \leftarrow 00000 \text{ C}_2\text{H}_2$, $13001^1 \leftarrow 00001^1 \text{ C}_2\text{D}_2$, $2110 \leftarrow 0000 \text{ CH}_4$. Проведена идентификация зарегистрированных линий, определены спектроскопические постоянные новых полос и уточнены постоянные известных полос. Так, между сильными линиями поглощения полосы $12^03 \leftarrow 00^00$ на ВР-спектрометре обнаружены слабые линии «горячего» перехода $13^03 \leftarrow 01^00$ (рис. 7.2). Эта полоса также была зарегистрирована в атмосфере планеты Венера при измерениях на фурье-спектрометре, когда оптической толщей служила вся атмосфера планеты. Высокая чувствительность ВР-спектрометров позволяет уверенно регистрировать спектры поглощения газов при низких давлениях, когда линии поглощения почти не испытывают уширения из-за столкновений. На рис. 7.3 показан образец записи спектра HDO при $\Theta = 300 \text{ K}$ и $P_{\text{HDO}} = 1500 \text{ Па}$. В [31] спектр HDO исследован на ВР-спектрометре с $\text{F}_2^- : \text{LiF}$ активной средой в диапазоне $8558 \dots 8774 \text{ см}^{-1}$ (полоса $\nu_2 + 2\nu_3$ с центром

8611,095 см⁻¹). Всего в указанной области спектра получено 387 линий, из которых 224 отнесено к линиям полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ НДО. Интерпретация зарегистрированного спектра позволила определить центр полосы, спектроскопические постоянные и уровни энергии колебательного состояния (012) до $J=12$. Результаты обработки освещены в [31] и иллюстрируются табл. 7.3.

Таблица 7.3

Вращательные и центробежные постоянные колебательного состояния (012) НДО (см⁻¹) [31]

Параметр	Значение	Параметр	Значение
ν	8611,094 ₉ ± 0,009	$\Delta_I \cdot 10^4$	4,288 ₄ ± 0,028
A	23,10537 ₀ ± 0,00338	$\delta_K \cdot 10^3$	2,477 ₉ ± 0,020
B	9,22826 ₃ ± 0,00057	$\delta_I \cdot 10^4$	1,674 ₅ ± 0,018
C	6,16525 ₃ ± 0,00036	$H_K \cdot 10^5$	7,890 ₂ ± 1,092
$\Delta_K \cdot 10^2$	1,8672 ₀ ± 0,0331	$H_{KI} \cdot 10^6$	-2,491 ₁ ± 0,690
$\Delta_{JK} \cdot 10^4$	4,865 ₆ ± 0,297	$L_K \cdot 10^7$	-2,77 ₈ ± 1,09

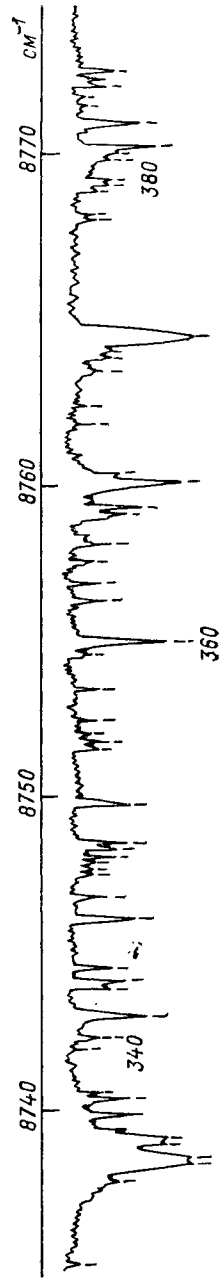
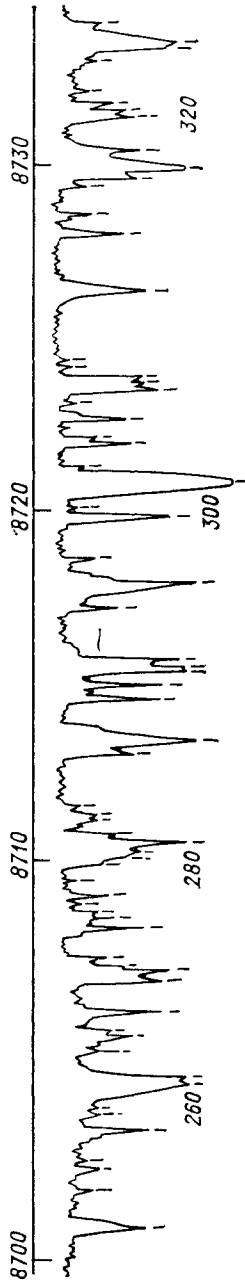
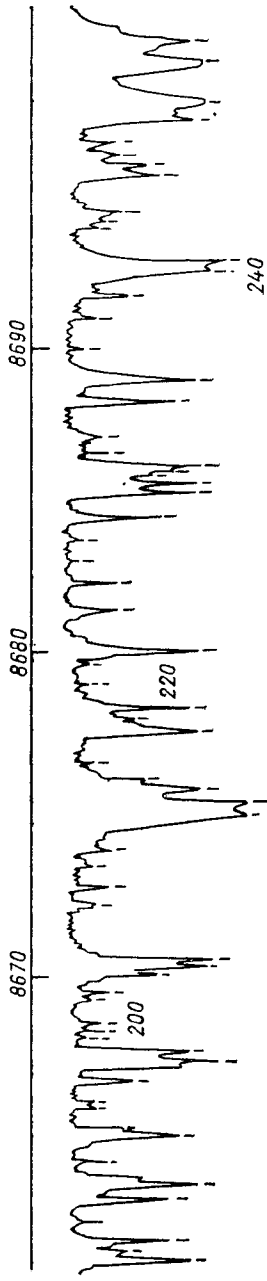
7.1.2. Спектры молекулярного поглощения в видимой области

В области 585... 595 мкм с помощью ОА-спектрометра с непрерывным плавно перестраиваемым лазером на красителе были выполнены детальные исследования вращательной структуры спектра поглощения воздуха, Н₂О и NO₂ [5]. Спектрометр обеспечивал спектральное разрешение $7 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ при пороговой чувствительности по коэффициенту поглощения $3 \cdot 10^{-8}$ см⁻¹.

В спектре поглощения атмосферного воздуха зарегистрировано около 280 линий поглощения. Из них 60 линий поглощения либо вовсе не отмечаются в атласе солнечного спектра, либо отнесены к спектру солнечной короны.

Спектр представляет собой набор линий, находящихся друг от друга на расстоянии, не превышающем 0,1 нм. Интенсивность линий поглощения различается примерно на два порядка. Необходимо отметить наличие в спектре поглощения большого количества перекрывающихся линий поглощения.

Атмосферный воздух содержит 78 % азота, 21 % кислорода, $3,2 \cdot 10^{-2}$ % углекислого газа, $1,6 \cdot 10^{-4}$ % метана, $7 \cdot 10^{-6}$ % закиси азота. Кроме того, в атмосфере при стандартных условиях ($P = 1 \cdot 013 \cdot 10^5$ Па, $\Theta = 273$ К) содержится 1333 Па водяного пара. Для идентификации спектра поглощения воздуха были исследованы спектры всех основных его компонент. Линии поглощения азота, кислорода, углекислого газа, метана, закиси азота при давлении $P \leq 4 \cdot 10^3$ Па на спектрометре не регистрировались. Это свидетельствует о пренебрежимо малом ($< 3 \cdot 10^{-8}$ см⁻¹) вкладе этих газов в коэффициент поглощения.



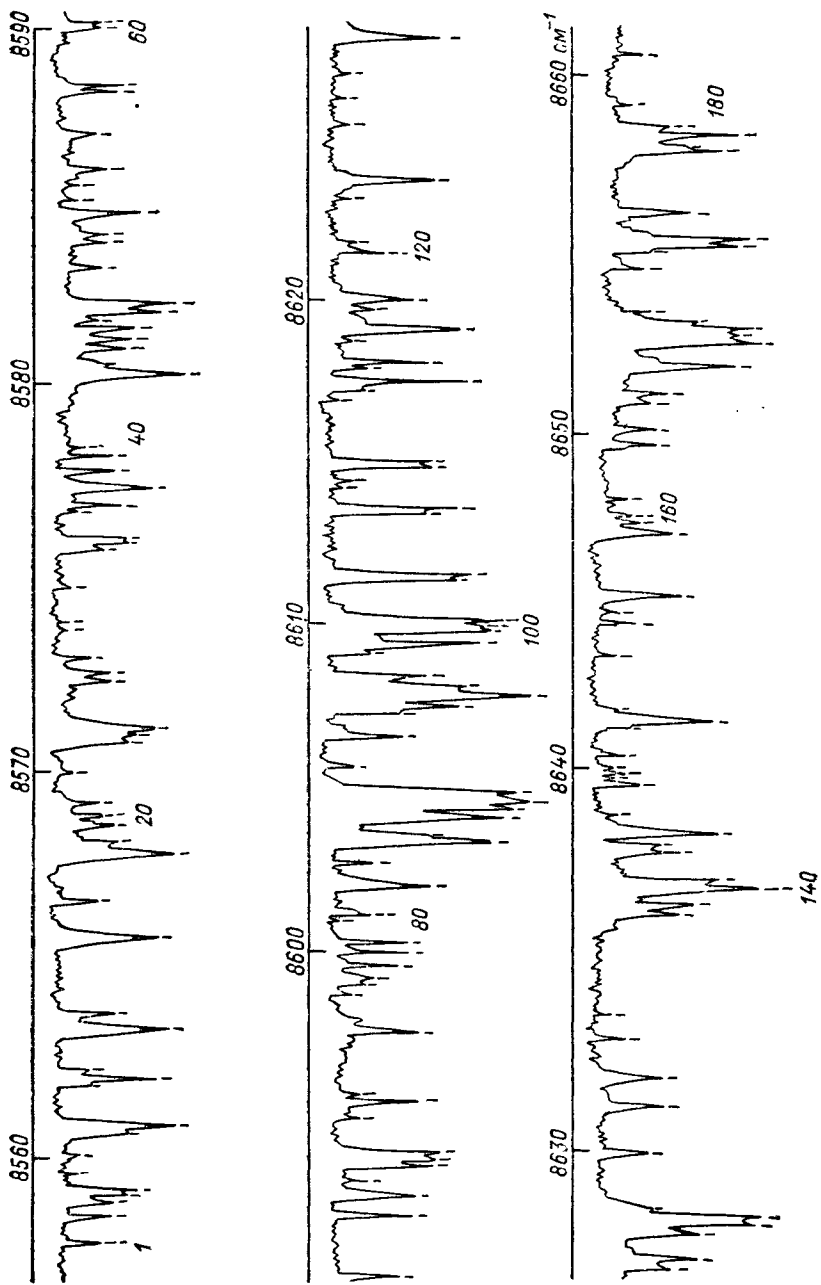


Рис. 7.3. Спектр поглощения паров HDO в области 8558—8774 см⁻¹.

Спектр поглощения водяного пара регистрировался при давлении $P = 10^2 \dots 10^3$ Па и комнатной температуре. Это позволило исключить перекрывание близкорасположенных линий за счет столкновительного уширения и регистрировать спектр поглощения с разрешением, ограниченным эффектом Доплера.

Положение центров линий поглощения определялось в два этапа: на первом этапе в качестве реперных линий использовался спектр разряда гелий-неоновой смеси; на втором — уверенно отождествленные линии поглощения паров воды, центры которых приведены в [35] с относительной точностью $\sim 10^{-7}$. Погрешность определения центра неизвестной линии поглощения при этом не хуже $7 \cdot 10^{-4}$ нм.

Зарегистрированный спектр поглощения водяного пара в районе 586,9—596,6 нм содержит 282 линии поглощения [5] и представляет собой значительно более подробную картину, чем лучший из существующих на момент проведения исследований атлас солнечного спектра [35], в котором только 160 линий из зарегистрированных в [5] отнесены к спектру H_2O , 65 линий интерпретированы как линии атмосферы или отнесены к солнечной короне, 57 линий в [35] отсутствуют. Как правило, к последней группе линий относятся те, которые удалось обнаружить за счет высокой разрешающей способности ($7 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$) и высокой пороговой чувствительности ($3 \cdot 10^{-8}$ см $^{-1}$) оптико-акустического спектрометра.

Сравнение спектров поглощения атмосферного воздуха [7] и водяного пара, зарегистрированных в [5] (а также сравнение с другими известными спектрами), показало, что водяной пар является единственной поглощающей компонентой воздуха в исследуемой области спектра.

В результате обработки полученного спектра, проведенной в [6, 31], были интерпретированы 223 из 282 линий, обнаруженных в эксперименте, определены энергии вращательных уровней в состояниях: (401) до $J=10$; (302) до $J=8$.

Спектр поглощения NO_2 в районе 0,59 мкм с разрешением $7 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$ исследован в [6] оптико-акустическим и спектрофотометрическим методом с использованием спектрометров на базе жидкостного лазера на растворе родамина 6Ж. Регистрация спектра NO_2 проводилась при общем давлении NO_2 и O_2 667 Па. Димеризация NO_2 учитывалась из условия равновесия $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$. Парциальное давление P_{NO_2} определялось из соотношения

$$P_{NO_2} = \frac{4}{5} P \frac{2\alpha}{(1+\alpha)},$$

где P — общее давление смеси, $\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4R + K_p}}$ — степень диссоциации молекулы N_2O_4 , K_p — постоянная равновесия

$$K_p = 1,08 \cdot 10^{13} \Theta^{-1,304} - \frac{14520}{1,987\Theta},$$

Θ — температура (К). При давлении $P = 667$ Па

$$\alpha = 0,918 \text{ и } N_{\text{NO}_2} = 1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}.$$

Для определения центров спектральных линий поглощения в качестве реперных линий использовались линии полученного ранее спектра поглощения паров H_2O . Спектр поглощения водяного пара регистрировался одновременно со спектром поглощения ос-

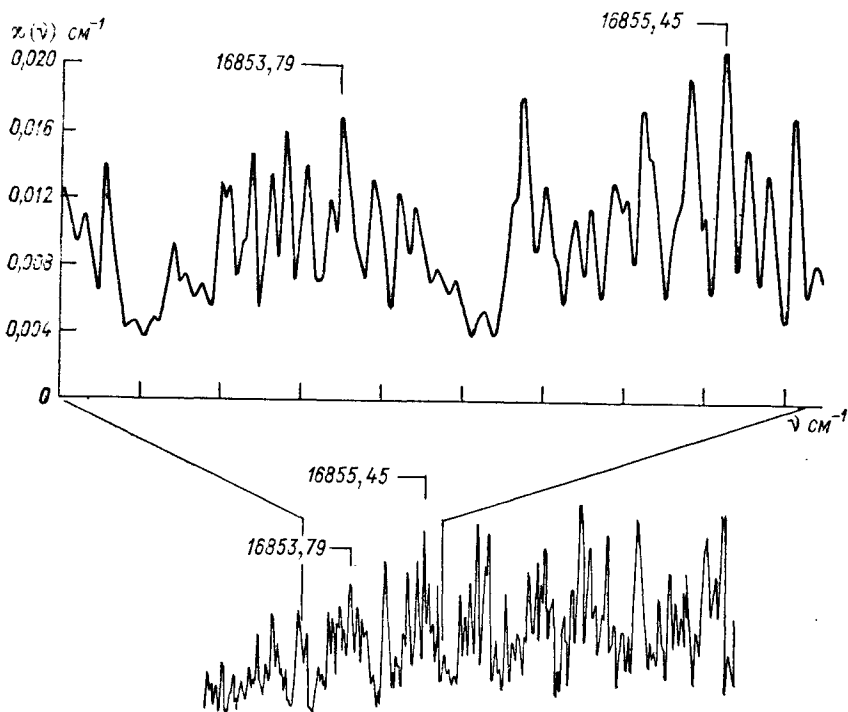


Рис. 7.4. Спектр поглощения двуокиси азота. Давление 67 гПа.

новным оптико-акустическим детектором. Погрешность определения положения центров линий при этом не хуже $0,01 \text{ см}^{-1}$.

В области $590\text{--}596 \text{ нм}$ зарегистрировано около 1500 линий поглощения. Спектрограммы приведены в [6]. На рис. 7.4 приведена часть полученного спектра в сравнении с атласом спектра поглощения NO_2 [32].

Более высокое разрешение лазерного ОАС позволяет зарегистрировать в 1,3 раза больше линий, чем аппаратура, использованная авторами [32]. Заметим, что спектральное разрешение ОА-спектрометра было ограничено лишь доплеровским уширением линий поглощения NO_2 .

Двуокись азота является загрязняющим газом; она токсична для человека уже при концентрации порядка млн^{-1} . Предельно

допустимая концентрация для промышленных помещений 5 млн^{-1} [11]. Двоокись азота является основой для образования аэрозолей нитратов и вносит вклад в образование фотохимического смога в результате взаимодействия с углеродом [22]. Предполагается, что NO_2 участвует также в разрушении озонового слоя стратосферы. Уровень содержания NO_2 в атмосфере чрезвычайно изменчив и зависит как от интенсивности источника и его расположения, так и атмосферных условий. Спектроскопические результаты, приведенные выше, могут быть использованы для осуществления контроля содержания NO_2 в атмосферном воздухе. В спектре поглощения атмосферы линии поглощения водяного пара расположены на расстоянии $1\text{--}3 \text{ см}^{-1}$ (при полуширине линий $0,1 \text{ см}^{-1}$), что позволяет легко выделить в атмосферном воздухе линии поглощения NO_2 . Использование оптико-акустического спектрометра в качестве детектора NO_2 позволяет определить концентрацию двуокиси азота до $0,01 \text{ млн}^{-1}$ [6].

7.1.3. Спектры поглощения углеводородов в области $3,39 \text{ мкм}$

Методами ОА-спектроскопии с помощью He—Ne-лазера на $3,39 \text{ мкм}$ с зеемановской перестройкой частоты в [6, 37] выполнены исследования спектров поглощения метана, этана и этилена. Эти исследования иллюстрируют возможность практического использо-

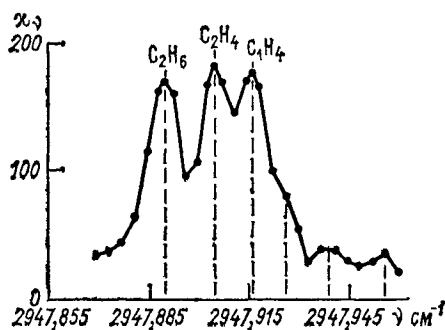
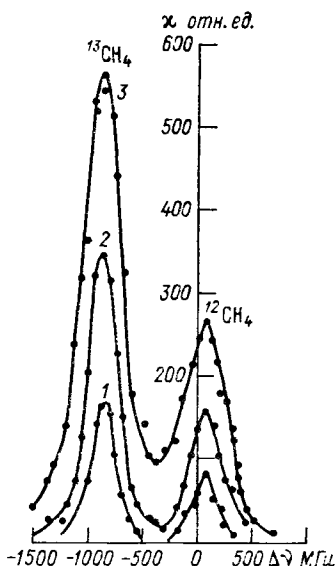


Рис. 7.5. Спектр поглощения смеси углеводородов.

Рис. 7.6. Спектр поглощения смеси $^{12}\text{CH}_4 : ^{13}\text{CH}_4 : \text{воздух} = 1 : 1,65 : 660$.

$\Delta\nu$ — смещение частоты генерации лазера относительно ее значения в отсутствие магнитного поля. Давление смеси: 1 — 1,3; 2 — 2,6; 3 — 6,7 кПа.



вания лазерного ОА-метода в задачах газоанализа. На рис. 7.5 показан полученный на ОА-спектрометре спектр поглощения смеси $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{воздух}$ в соотношении $1 : 8 : 50 : 100$ при общем давлении $2,6 \text{ кПа}$. Три наиболее сильные линии, хорошо различимые в спектре 1, помещаются в частотном интервале

0,03 см⁻¹, равном ширине аппаратной функции лучших спектрометров. Возможность проведения спектрального изотопного анализа углеводородов на спектрометре с He—Ne лазером ($\lambda = 3,39$ мкм), имеющим незначительную область перестройки, иллюстрирует рис. 7.6, на котором показан спектр смеси (62,3 % ¹³CH₄ + 37,7 % ¹²CH₄), разбавленной воздухом в отношении 1 : 250.

7.2. Исследования формы контура и параметров отдельных спектральных линий

7.2.1. Уширение линий давлением

Эти исследования выполнялись в целой серии работ, суммированных в монографиях и обзоре [6, 13, 21, 23]. На ОА-спектрометре с жидкостным лазером одновременно с исследованиями положения центров линий H₂O в области 585... 597 нм исследовано уширение контуров нескольких изолированных линий H₂O давлением воздуха с высоким ($7 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹) спектральным разрешением (табл. 7.4). Форма контуров линий поглощения чистого водяного пара при давлении $P \leq 2,6$ гПа хорошо описывается гауссовской кривой. При уширении воздухом зависимость полуширины от давления иллюстрируется рис. 7.7. Коэффициент ударного уширения γ_0 сухим воздухом для всех четырех исследованных линий составил $(6,2 \pm 0,3) \times 10^{-2}$ МГц/Па.

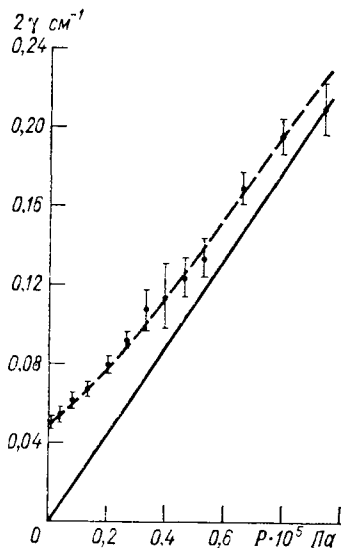


Рис. 7.7. Зависимость полуширины линии поглощения $Q(2)$ (401), $\lambda = 591,9644$ нм водяного пара от давления воздуха.

Сплошная кривая соответствует расчету контура Фойгта.

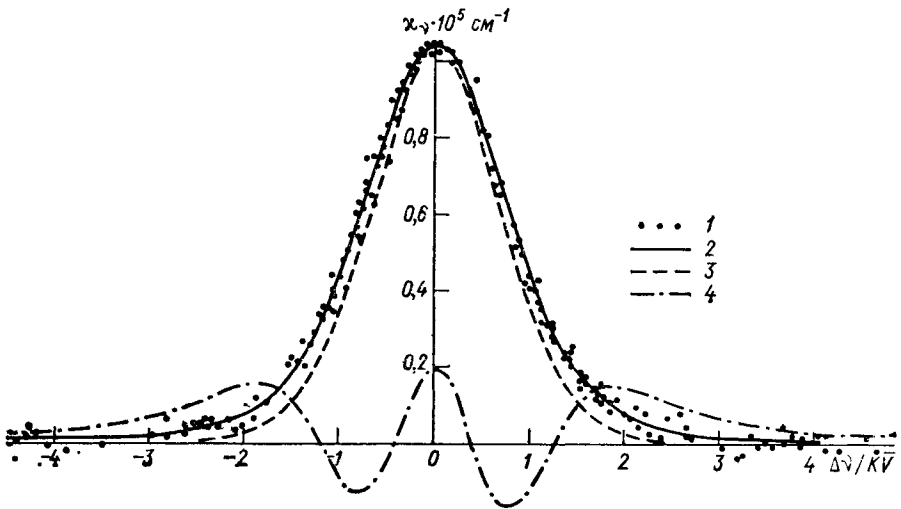
Важное практическое значение имеют результаты исследований формы контура линий атмосферного водяного пара, попадающих в область генерации рубинового лазера. Одна из этих линий 694,38 нм используется для дистанционного определения концентрации H₂O с помощью лидара на рубиновом лазере [38].

Исследование формы контура этой линии при уширении воздухом, азотом и аргоном было проведено в [14, 19] на скоростном лазерном спектрофотометре с разрешением не хуже 10^{-3} см⁻¹ при вариации давления буферного газа от 650 до 5300 Па. Статистическая обработка зарегистрированных контуров проводилась

Уширение линий поглощения H_2O полосы 000—401 давлением воздуха

№ п/п	Центр линии, нм	$2\gamma_0 \cdot 10^2$ МГц/Па	№ п/п	Центр линии, нм	$2\gamma_0 \cdot 10^2$ МГц/Па
1	591,9644	$6,5 \pm 0,4$	3	590,1468	$6,7 \pm 0,4$
2	591,9054	$6,4 \pm 0,4$	4	588,5977	$6,5 \pm 0,4$

с использованием двух моделей формы контура линии поглощения: фойгтовского контура (ФК) и контура, учитывающего столкновительное сужение в приближении сильных по скоростям столкновений (КСС) [19]. Подгонка модельных контуров к экспериментальному осуществлялась по методу наименьших квадратов симплекс-методом Нелдера—Мида [28] с вычислением доверительных интервалов извлекаемых параметров, в качестве которых для КФ

Рис. 7.8. Форма контура линии 694,38 нм H_2O .

1 — эксперимент, 2 — расчет χ по КФ и КСС, 3 — расчет χ по доплеровскому контуру, 4 — разность $(\chi_{\text{КФ}} - \chi_{\text{КСС}}) \cdot 100$.

являлись: сила линии S , центральная частота ν_0 и столкновительная полуширина линии γ . Для контура КСС дополнительно извлекалось значение частоты прихода интеграла столкновений $\tilde{\nu}$, характеризующей степень отклонения формы КСС от фойгтовской. Рисунок 7.8 иллюстрирует тот факт, что оба контура в данных условиях достаточно хорошо аппроксимируют эксперимент. Относительная разность между приближением КФ и КСС не превышает 2 %, однако с точки зрения выполнения критерия Уилкса [28] для совокупности всех экспериментальных данных по уширению линии 694,38 нм H_2O воздухом, азотом и аргоном, авторы [19, 27] счи-

Коэффициенты уширения линии 694,38 нм H₂O

Уширяющий газ	$\Gamma \cdot 10^2$ МГц/Па $\Theta = 293$ К	
	[2]	[6, 9, 20, 21, 33]
Воздух	$2,64 \pm 0,26$	$2,6 \pm 0,26$ 2,7 $2,66 \pm 0,15$ $2,59 \pm 0,3$ $2,66 \pm 0,18$ $2,70 \pm 0,15$
N ₂	$2,82 \pm 0,24$	$2,9 \pm 0,3$ $2,8 \pm 0,19$ $2,8 \pm 0,19$
Ar	$1,85 \pm 0,30$	$1,7 \pm 0,15$ $1,76 \pm 0,19$

тают приближение КСС лучшим по сравнению с КФ. Измеренные в [27] коэффициенты уширения линии 694,38 нм H₂O сведены в табл. 7.5.

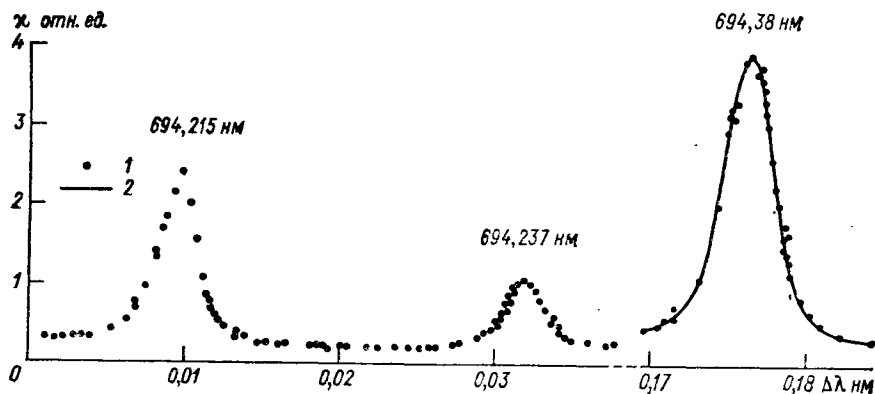


Рис. 7.9. Измеренный на оптико-акустическом спектрометре спектр поглощения воздуха при давлении $133 \cdot 10^2$ Па.

1 — эксперимент, 2 — расчетный фойгтовский контур.

Одновременные измерения характеристик линий поглощения H₂O 694,215; 694,237 и 694,38 нм были выполнены на оптико-акустическом спектрометре с разрешением $\sim 0,01$ см⁻¹ при давлениях ниже $4 \cdot 10^4$ Па, что позволило получить полностью разрешенный спектр [6]. На рис. 7.9 приведены результаты записи контуров всех трех линий поглощения H₂O при давлении воздуха $133 \cdot 10^2$ Па и $\Theta = 293$ К. Перекрывающиеся при нормальных атмосферных условиях, линии 694,215 и 694,238 нм полностью разрешены, расстояние между центрами линий более чем в 5 раз

Коэффициенты столкновительного уширения линий поглощения H_2O [6]

λ , нм	$P_{\text{возд.}}$, Па	$\gamma_{\text{ф}}$, см^{-1}	Γ кГц/Па
694,215	$133 \cdot 10^2$	$0,056 \pm 0,005$	$49,6 \pm 6,0$
694,237	$133 \cdot 10^2$	$0,056 \pm 0,005$	$49,6 \pm 6,0$
694,380	$133 \cdot 10^2$	$0,60 \pm 0,005$	$51,9 \pm 6,0$

превосходит ширину любой из них. Это позволило рассчитать (см. табл. 7.6) коэффициенты столкновительного уширения для этих линий без погрешностей, возникающих при обработке перекрывающихся линий. Результаты измерения γ_0 для линии 694,38 нм находятся в хорошем согласии с результатами измерений, выполненными на лазерном спектрофотометре высокого разрешения.

Более сложной, чем лазерных оптико-акустических спектрометров и лазерных спектрометрах является процедура извлечения

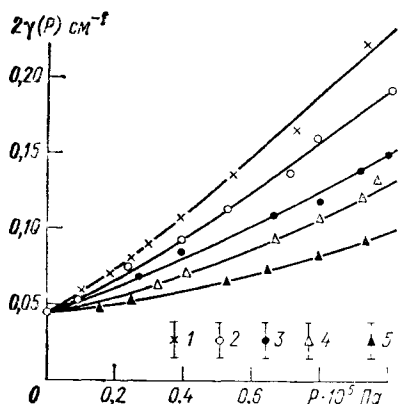


Рис. 7.10. Зависимость ширины линии H_2O 694,38 нм от давления уширяющих газов, измеренная на рубиновом ВР-спектрометре.

- 1) $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, 2) $\text{H}_2\text{O}-\text{воздух}$,
3) $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$, 4) $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, 5) $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$.

количественной информации о форме и ширине контура линии поглощения в методе внутривибрационной лазерной спектроскопии. Однако в настоящее время существуют методы [21], позволяющие по результатам обработки ВРЛ спектров определять ширину линии поглощения и ее зависимость от давления. На рис. 7.10 приведены результаты исследования зависимости ширины линии поглощения 694,38 нм H_2O от давления буферного газа, полученные на рубиновом ВР-спектрометре [20], также хорошо согласующиеся с результатами измерений другими независимыми методами.

Здесь были рассмотрены результаты исследования уширения слабых линий поглощения H_2O в видимой области спектра. Ряд результатов по уширению ИК-линий поглощения атмосферных и загрязняющих газов можно найти в обзоре [10].

7.2.2. Сдвиг линий давлением

Явление сдвига линий атмосферного поглощения давлением посторонних газов и воздуха практически изучалось мало. В обзоре [10] приведены единичные результаты измерений сдвига ИК-линий

Сдвиг центра линии P (7) F-полосы метана давлением [6]

Уширяющий газ	Криптон	Водород	Гелий	Воздух
$\Gamma \cdot 10^2$ МГц/Па	$0,38 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,05$

NH_3 и CH_4 . Лазерные спектрометры высокого и сверхвысокого спектрального разрешения позволяют добиться прогресса в этом направлении. Остановимся на результатах измерений, выполненных в ИОА СО АН СССР. Коэффициенты сдвига центров линий поглощения CH_4 давлением инертных газов, водорода и воздуха были измерены на ОА-спектрометре с He—Ne-лазером, частота излучения которого перестраивалась магнитным полем [6]. Для частоты центра линии получена эмпирическая формула $\nu = \nu_0 - \Gamma P$, где ν_0 — частота центра доплеровской линии, а Γ — коэффициент сдвига. Значения Γ для линии P (7) F-полосы ν_3 метана с центром 3,3922 мкм приведены в табл. 7.7.

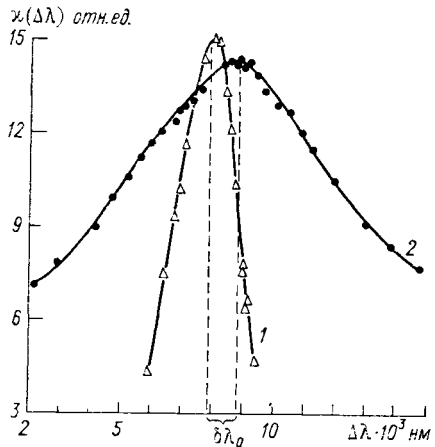


Рис. 7.11. Контурсы линии поглощения чистого водяного пара при давлении 667 Па (1) и смеси H_2O — воздух при общем давлении 10^5 Па (2), зарегистрированные одновременно на двухканальном ОА-спектрометре с разрешением $0,03 \text{ см}^{-1}$.

Весьма эффективным оказывается использование двухканального ОА-спектрометра для высокоточной регистрации сдвига центра линии поглощения давлением. По такой методике [25] были выполнены первые измерения сдвига слабой линии поглощения H_2O , соответствующей переходу $4_{-3} - 5_{-4}$ полосы 000—103 ($\lambda = 694,38 \text{ нм}$) давлением воздуха. ОА-спектрометр включал в себя две ОА-ячейки: одну с чистым водяным паром при давлении 667 Па; другую — со смесью H_2O и воздуха при общем давлении 10^5 Па. Одновременная запись контуров линии поглощения при двух резко различающихся давлениях (рис. 7.11) позволяет регистрировать отчетливо выраженный сдвиг центра линии поглощения в длинноволновую область при переходе от доплеровского контура (чистый водяной пар) к лоренцовскому (водяной пар в смеси с воздухом при атмосферном давлении).

Сдвиг столь же слабой линии H_2O в ближнем ИК-диапазоне ($\lambda = 1074,76 \text{ нм}$) измерялся на внутрирезонаторном лазерном

спектрометре высокого разрешения [24] с плавно перестраиваемым по частоте узкополосным ($\Delta\nu < 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) лазером на стекле с неодимом. Спектр излучения лазера и длина волны регистрировались интерферометром Фабри—Перо с базой 103,7 мм и фотоэлектрическим регистратором, установленным за интерферометром. Привязка частоты излучения к пикам пропускания герметизированного и термостабилизированного интерферометра позволила зарегистрировать сдвиг линии поглощения при изменении давления с точностью $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Результаты измерения сдвигов центров слабых линий поглощения H_2O видимого и ИК-диапазона давлением воздуха иллюстрируются табл. 7.8. Измеренные значения сдвига сравнимы с доплеровской шириной линий поглощения, причем отношение Γ/ν_D больше для линий ИК-диапазона.

Таблица 7.8

Результаты измерения сдвига центров линий H_2O давлением воздуха на лазерных спектрометрах ИОА СО АН СССР

λ , нм	ΔP , Па	$\delta\nu_0$, см^{-1}	ν_D , см^{-1}	$\Gamma \cdot 10^3$ МГц/Па
694,38	10^5	$0,017 \pm 0,006$	0,022	$5,0 \pm 1,8$
1074,76	$5,3 \cdot 10^4$	$0,011 \pm 0,002$	0,015	$6,0 \pm 1,9$

Методами двухканальной ОА-спектроскопии с перестраиваемым жидкостным лазером по схеме полностью эквивалентной [30] недавно были выполнены измерения коэффициентов сдвига нескольких линий поглощения атмосферного H_2O в области 0,72 мкм; результаты измерений находятся в хорошем согласии с описанными выше.

Необходимость учета явления сдвига центров линий поглощения атмосферы давлением воздуха при решении задач оптики атмосферы иллюстрируется в заключительной главе этой книги.

7.2.3. Измерение коэффициентов поглощения и концентраций

Из совокупности семейства абсорбционных лазерных спектрометров, рассматриваемых в гл. 5, лишь лазерные спектрофотометры с многоходовыми газовыми кюветами позволяют с высокой точностью измерять абсолютные значения малых коэффициентов поглощения или интенсивности слабых линий.

Обычно для регистрации больших массивов слабых линий поглощения используются высокочувствительные и более простые в эксплуатации ВРЛ и ОА-спектрометры. Так, в [7, 8] методом ВРЛС в области 590 нм зарегистрировано 700 линий поглощения атмосферного воздуха, для которых абсолютные значения $\kappa(\nu)$ определены по измеренным генерационным характеристикам лазера с погрешностью 15... 30 %. В [5] на ОА-спектрометре заре-

гистрировано 282 линии поглощения H_2O с погрешностью определения абсолютного значения $\kappa \sim 25\%$, хотя погрешность относительных измерений ОА-методом в ходе измерений не превышала 3%.

Преимущества лазерной спектроскопии при измерении κ и S продемонстрированы в [17]. На лазерном спектрофотометре с перестраиваемым лазером на красителе, ширина спектра генерации которого $\leq 7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, проведены абсолютные измерения интенсивности линии 590,1486 нм H_2O (одной из зарегистрирован-

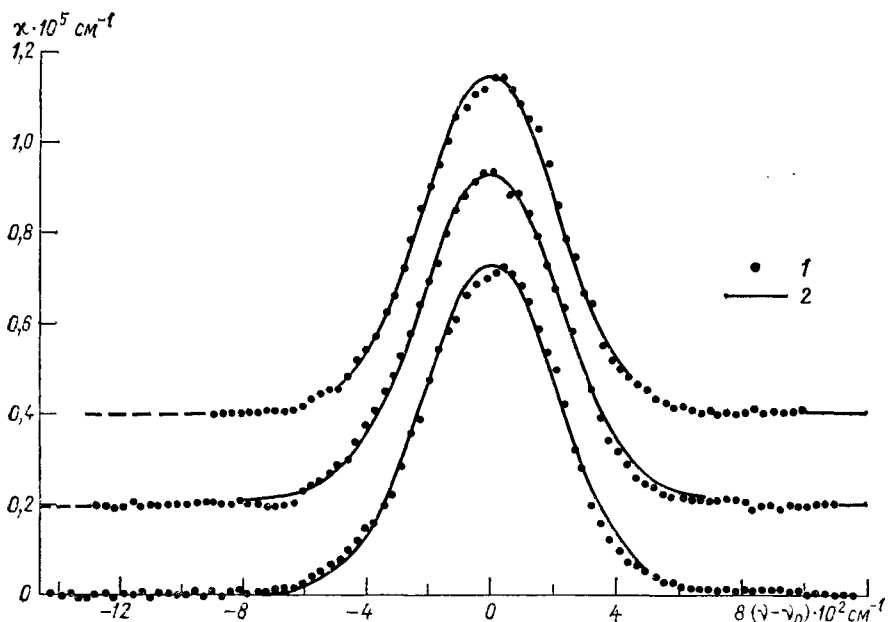


Рис. 7.12. Экспериментальная запись контура линии поглощения паров H_2O (1) и результаты подгонки контура Фойгта (2).

ных в [5] 282 линий H_2O). Конструкция и технические характеристики спектрофотометра приведены в гл. 5. Измерения проводились при давлении паров воды $< 667 \text{ Па}$, комнатной температуре и в отсутствие уширяющих газов. Длина оптического хода в МГК спектрофотометра равнялась 1914,5 м. Значение коэффициента поглощения как функции частоты определялась из уравнения Бугера. На рис. 7.12 представлены три реализации контура линии поглощения, для наглядности смещенные относительно друг друга по оси ординат. Методом наименьших квадратов к экспериментально измеренным контурам $\kappa_{\text{экс}}(\nu)$ подгонялся контур Фойгта, а далее в процессе обработки определялись значения абсолютной интенсивности S и соответствующий 95%-ный доверительный интервал.

Среднее по реализациям значение абсолютной интенсивности линии 590,1468 нм составило $S = (2,71 \pm 0,14) \cdot 10^{-24}$ см/мол. В погрешности измерений здесь включены доверительный интервал, определяемый при статистической обработке (2,1 %), ошибка измерения давления паров воды (3,2 %), длины оптического хода (0,4 %) и систематическая погрешность измерения сигналов, пропорциональных интенсивностям опорной и прошедшей через кювету волн в пересчете на κ (3,7 %).

Из рассмотренных методов абсорбционной лазерной спектроскопии, особенно с импульсными источниками излучения, спектрофотометрический метод является наиболее точным. Ему значительно проигрывают более простые в реализации ОА и внутриврезонаторный методы. Анализ основных источников погрешностей ОА-метода (табл. 7.9), проведенный в [6], показывает, что резуль-

Таблица 7.9

Основные источники погрешностей ОА-измерений коэффициентов поглощения с импульсными лазерами

№ п/п	Вид погрешности	Относительная погрешность, %
1	Погрешность измерения амплитуды электрического сигнала	<2, определяется классом точности измерительного прибора
2	Погрешность измерения энергии в импульсе	4... 8, для серийных калориметров типа ИМО-2 <1,5 для высокоточных калориметров
3	Погрешность калибровки	10... 20
4	Погрешность интерферометрического измерения сдвига длины волны	<0,5 ($\Delta\lambda \ll \gamma$) ~ 2 ($\Delta\lambda \sim \gamma$)
5	Суммарная погрешность относительных измерений	5... 12
6	Суммарная погрешность абсолютных измерений	15... 30

тирующая погрешность относительных измерений в ОА-методе составляет 5... 12 %, а абсолютных измерений κ — от 15 до 30 %. Поэтому целесообразна, например, реализация следующей схемы получения количественной информации о κ и S : на первом этапе запись спектра поглощения на простом ОА-спектрометре с перестраиваемым в широкой области узкополосным лазером и определение относительных интенсивностей линий поглощения в записанном спектре; на втором этапе — высокоточное измерение κ для одной (или нескольких линий) спектрофотометрическим методом и пересчет результатов на все линии.

Возможность метода ВРЛ-спектроскопии при определении κ и S связаны с улучшением процедуры обработки внутриврезонаторного спектра на ЭВМ [21].

7.3. Исследования нелинейных спектроскопических эффектов в атмосфере

7.3.1. Исследование зависимости поглощения в линиях H_2O и CO_2 от интенсивности резонансного излучения

Результаты ОА-измерений зависимости величины $E_{\text{погл.}}/E_0$ от интенсивности и длины волны излучения мощного рубинового лазера, настраиваемого на линии H_2O 694,215; 694,237 и 694,38 нм при различных давлениях воздуха, были получены в работах авторов [3, 15, 29]. Образец записи спектрального распределения величины $E_{\text{погл.}}/E_0$ для одиночной линии 694,38 нм представлен на

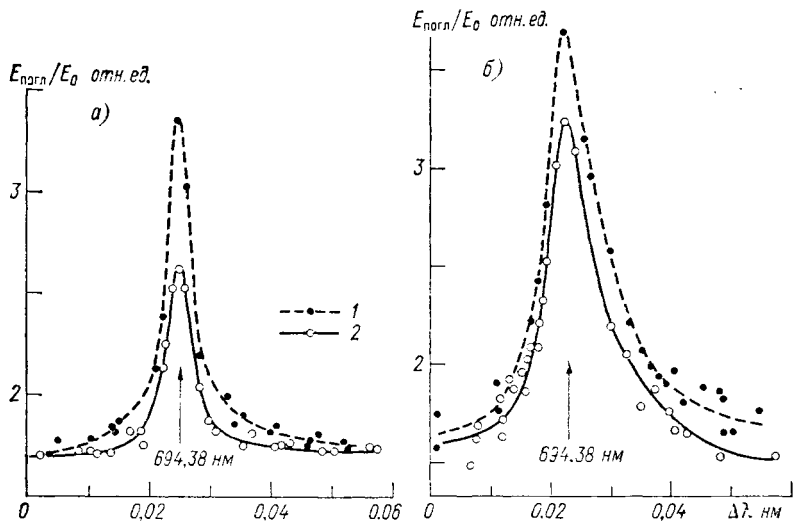


Рис. 7.13. Зависимость поглощательной способности воздуха от длины волны и интенсивности излучения рубинового лазера.

$1 - I = (5 \pm 1) \text{ МВт/см}^2$, $2 - I = (35 \pm 5) \text{ МВт/см}^2$, $\Theta \sim 290 \text{ К}$, относительная влажность 40 %; $a - P_{\text{возд}} = 0,36 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $b - P_{\text{возд}} = 10^5 \text{ Па}$.

рис. 7.13. Основные выводы, сделанные по результатам исследований, следующие:

1) зависимость $E_{\text{погл.}}/E_0$ от I (интенсивности ЛИ) носит отчетливый резонансный характер. В интервале между линиями поглощения значение $E_{\text{погл.}}/E_0$ от I не зависит;

2) при заданном уровне интенсивности насыщение величины $E_{\text{погл.}}/E_0$ увеличивается при уменьшении давления воздуха в измерительной ячейке;

3) значение энергии насыщения E_s , определенное экспериментально для любого давления в диапазоне $0,33 \dots 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ по методике [26] или [3], на порядок меньше, чем оценка [3], в которой используется значение дипольного момента перехода,

усредненного по ориентациям, $d \sim 3,8 \cdot 10^{-22}$ CGSE (рассчитанное для линии 694,38 нм по измеренной интенсивности);

4) практически отсутствует уширение контура $A(\lambda) = \frac{E_{\text{погл}}}{E_0}(\lambda)$ при увеличении интенсивности.

В табл. 7.10 приведены в качестве иллюстрации измеренные в [3] значения ширины (полной) линии 694,38 нм для различных давлений воздуха. Они показывают, что уширение экспериментального контура $A(\lambda)$ отсутствует, несмотря на отчетливое уменьшение значения A в центре линии при возрастании I . Так, при давлении воздуха $0,36 \cdot 10^5$ Па величина A_{max} уменьшается почти вдвое при возрастании I от 5 до 35 МВт/см². В этом случае должно наблюдаться уширение контура $A(\lambda)$ в 1,15... 1,2 раза, тогда как в эксперименте уширение полностью отсутствует.

Таблица 7.10

Зависимость ширины спектрального распределения величины A при поглощении в линии 694,38 нм

$P_{\text{возд}}$ Па	I МВт/см ²	$\gamma_{\text{изм}}$ см ⁻¹
$0,97 \cdot 10^5$	5	$0,200 \pm 0,02$
	35	$0,210 \pm 0,02$
$0,67 \cdot 10^5$	2,5	$0,17 \pm 0,02$
	20	$0,17 \pm 0,02$
$0,36 \cdot 10^5$	5	$0,11 \pm 0,02$
	35	$0,10 \pm 0,02$

Результат несовпадения между экспериментальными и расчетными значениями E_s , на наш взгляд, объясняется спецификой нестационарного взаимодействия мощного ЛИ линейной поляризации с вырожденным молекулярным переходом, а именно тем, что при оценках нельзя брать значения σ и d , полученные из результатов измерений в слабом поле неполяризованного стационарного излучения и усредненные по всем возможным ориентациям. По-видимому, в поле МЛИ анизотропия столкновительно-уширенных переходов приводит к существенному отличию в характере насыщения. Отсутствие уширения контура $A(\lambda)$ с ростом I предсказывается теоретически и причины этого эффекта обсуждались в п. 4.5. Для получения дополнительной экспериментальной информации были поставлены эксперименты с бинарными смесями при различной поляризации МЛИ; их результаты излагаются ниже.

Измерения зависимости величины $E_{\text{погл}}/E_0$ в линиях поглощения атмосферного CO_2 от энергии (интенсивности) в импульсе излучения CO_2 лазера, выполненные в [4] в условиях, близких к атмосферным (табл. 7.11), показали, что насыщение КВ-переходов CO_2 при давлениях воздуха $\geq 1,33 \cdot 10^4$ Па начинается при $I \geq 0,25$ МВт/см², что удовлетворительно согласуется с результа-

Зависимость поглотательной способности CO_2 и воздуха от интенсивности излучения $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -лазера

Газ	P Па	I МВт/см ²	A (l)
CO_2	400	0,15	$0,95 \pm 0,05$
		0,30	$0,70 \pm 0,05$
		1,70	$0,30 \pm 0,05$
Воздух	$1,25 \cdot 10^4$	0,10	$1,00 \pm 0,05$
		0,25	$0,80 \pm 0,05$
		1,40	$0,70 \pm 0,05$
Воздух + CO_2	$1,3 \cdot 10^4$ $P_{\text{CO}_2} = 400$	0,15	$1,0 \pm 0,05$
		1,80	$0,4 \pm 0,05$

тами оценок [16], сделанных без учета поляризации излучения. В экспериментах излучение CO_2 -лазера также было неполяризованным.

7.3.2. Исследование зависимости поглотательной способности H_2O в воздухе и бинарных смесях от поляризации интенсивного лазерного излучения

Результаты измерений зависимости $E_{\text{погл}}/E_0$ от λ и I позволили определить значения параметра насыщения E_s для бинарных смесей H_2O с молекулярными и атомарными газами. При общем давлении смеси $0,4 \cdot 10^5$ Па в условиях $P_{\text{H}_2\text{O}} \ll P_{\text{буф}}$ — давления буферного газа — $E_s \simeq (8,2 \mp 0,8)$ Дж/см² (для $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$) и $E_s \simeq (6,6 \mp 0,65)$ Дж/см² (для смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$). Таким образом, для смеси паров H_2O с атомарными газами насыщение характеризуется меньшим энергетическим порогом. Это вполне естественно, так как времена релаксации в смесях H_2O с молекулярными газами меньше из-за наличия процессов резонансного колебательного обмена.

Для смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, так же как и для смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{воздух}$ (т. е. для смеси газов, молекулы которых обладают собственным электрическим моментом) следует отметить практически полное отсутствие уширения контура $A(\lambda, I)$ при больших I по сравнению с его шириной в слабом поле.

В смеси же с аргоном, атомы которого не имеют постоянного электрического момента, при возрастании I наблюдается небольшое уширение $A(\lambda)$, как это и должно быть по расчетам, выполненным в [3]. Сводка экспериментальных результатов по измерению контура $A(\lambda, I)$ для бинарных смесей H_2O представлена в табл. 7.12.

Зависимость поглотательной способности паров H_2O от типа поляризации ЛИ при насыщении поглощения выявлена с помощью двухканального ОА спектрометра в [3, 15]. Двухканальная схема регистрации позволяет одновременно измерять распределение

Зависимость параметров спектрального распределения $A(\lambda, I)$ от интенсивности излучения при поглощении в линии 694,38 нм H_2O

Уширяющий газ	P Па	I МВт/см ²	A^{\max} отн. ед.	$\gamma_{\text{изм}} \text{ см}^{-1*}$
Воздух	$0,67 \cdot 10^5$	$3 \pm 0,3$	$9,5 \pm 0,5$	$0,160 \pm 0,02$
		$25 \pm 2,0$	$7,6 \pm 0,5$	$0,175 \pm 0,02$
	$0,4 \cdot 10^5$	$3 \pm 0,3$	$15,0 \pm 0,5$	$0,140 \pm 0,02$
		$22 \pm 2,0$	$12,0 \pm 0,5$	$0,150 \pm 0,02$
Азот	$0,63 \cdot 10^5$	$6 \pm 0,6$	$6,5 \pm 0,3$	$0,140 \pm 0,02$
		$23 \pm 2,3$	$5,5 \pm 0,3$	$0,130 \pm 0,02$
	$0,4 \cdot 10^5$	$4 \pm 0,4$	$8,0 \pm 0,4$	$0,110 \pm 0,02$
		$24 \pm 2,4$	$5,6 \pm 0,3$	$0,100 \pm 0,02$
Аргон	$0,63 \cdot 10^5$	$4 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,3$	$0,09 \pm 0,02$
		$20 \pm 2,0$	$5,8 \pm 0,3$	$0,11 \pm 0,02$
	$0,4 \cdot 10^5$	$4 \pm 0,4$	$12,2 \pm 0,6$	$0,06 \pm 0,02$
		$21 \pm 2,1$	$7,0 \pm 0,4$	$0,08 \pm 0,02$

* $\gamma_{\text{изм}}$ — полная ширина распределения $A(\lambda)$ на уровне $0,5 A^{\max}$.

$A(\lambda)$ для заданного типа поляризации излучения при двух различных значениях I либо для двух значений поляризации при фиксированном I .

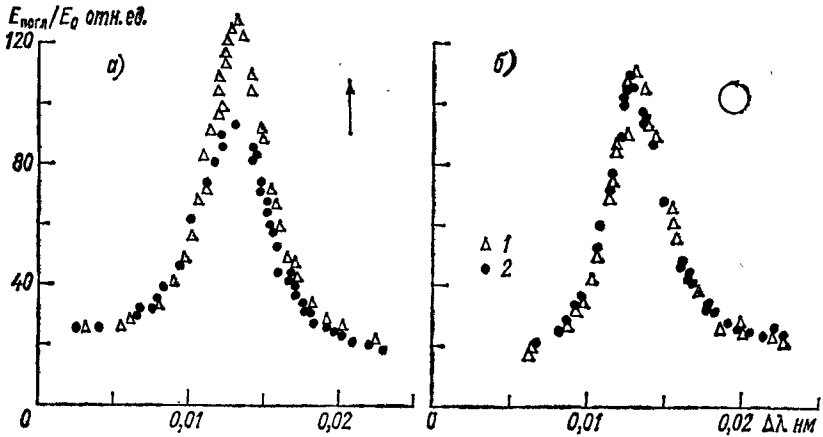


Рис. 7.14. Зависимость поглощательной способности паров H_2O от интенсивности излучения рубинового лазера.

а — линейная поляризация, б — поляризация по кругу; 1 — $I = 5$ МВт/см², 2 — $I = 35$ МВт/см².

На рис. 7.14 представлены результаты измерений $A(\lambda, I)$ в линии 694,38 нм H_2O для различных поляризаций излучения рубинового лазера. Для линейно-поляризованного излучения вновь получено совпадение результатов с предыдущими. Для излучения, поляризованного по кругу, оказалось (рис. 7.16), что величина

$A(\lambda, I)$ не зависит от I во всем диапазоне изменения интенсивности (≤ 35 МВт/см²), тогда как уменьшение A для линейно-поляризованного излучения наблюдается уже при сравнительно небольших (~ 5 МВт/см²) значениях I (см. рис. 7.16). Следовательно, излучение круговой поляризации, насыщает исследуемый КВ-переход в молекуле H₂O при значительно больших значениях (по крайней мере на порядок) интенсивности, что находится в соответствии с оценкой по формуле [16].

Совокупность полученных экспериментальных результатов по исследованию поглощения МЛИ линейной и круговой поляризации дипольными молекулами H₂O позволяет сделать вывод о том, что поглощение МЛИ на КВ-переходах определяется не только спектроскопическим эффектом насыщения, но и влиянием поля МЛИ на взаимодействие молекул между собой, особенно заметным в том случае, когда и поглощающая и уширяющая молекулы обладают собственным постоянным электрическим моментом. Одной из причин влияния поля МЛИ на потенциал взаимодействия молекул и релаксационные параметры может быть ориентирование молекул полем световой волны.

В соответствии с [12] для молекулы H₂O и ее наибольшего момента инерции $J \sim 3 \cdot 10^{-40}$ г·см⁻², при $I \sim 50$ МВт·см⁻² время ориентирования

$$\tau_{\text{ор}} \sim (dE/2J)^{-1/2} \sim 10^{-12} \text{ с,}$$

а пороговое значение напряженности ориентирующего поля

$$E_{\text{ор}} \geq 18J/\tau_{\text{пр}}d \geq 100 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1},$$

где $\tau_{\text{пр}}$ — время свободного пробега молекул, которое для условий эксперимента $\sim 10^{-10}$ с. Отношение $\tau_{\text{ор}} : \tau_{\text{пр}} : \tau$ равно $10^{-12} : 10^{-10} : (4 \dots 5) \cdot 10^{-8}$ и показывает, что за время действия импульса его поле успевает неоднократно ориентировать молекулы, а ориентированные полем молекулы неоднократно взаимодействуют между собой. Это в свою очередь сказывается на величине усредненного потенциала межмолекулярного взаимодействия.

В течение долгого времени с 1977 по 1983 г. эксперименты, выполненные в ИОА СО АН СССР по исследованию зависимости поглощательной способности газов от интенсивности и поляризации МЛИ были единственными. Лишь в 1984 г. появились аналогичные результаты по спектральной зависимости поглощательной способности CO₂ и C₂H₂ в области 10 мкм от интенсивности излучения CO₂-лазера [18], подтверждающие результаты, полученные при исследовании КВ-переходов в H₂O в полосе генерации рубинового лазера.

Наблюдение нетривиальной особенности насыщения поглощения на КВ-переходах дипольных молекул в поле интенсивного ЛИ линейной поляризации выдвигает актуальную задачу анализа совокупного учета воздействия поля ЛИ на динамику заселенностей и процессы межмолекулярного взаимодействия.

7.3.3. Исследование эффекта «просветления»
далекого крыла линии поглощения H_2O

Экспериментальное подтверждение предсказанного теорией крыла линии в сильном световом поле [1] эффекта «просветления» крыла полосы $010 H_2O$ было найдено в [1, 2]. Эксперименты проведены с парами H_2O и D_2O на ОА-спектрометре с импульсным CO_2 -лазером с длиной волны 10,6 мкм. Импульс излучения лазера

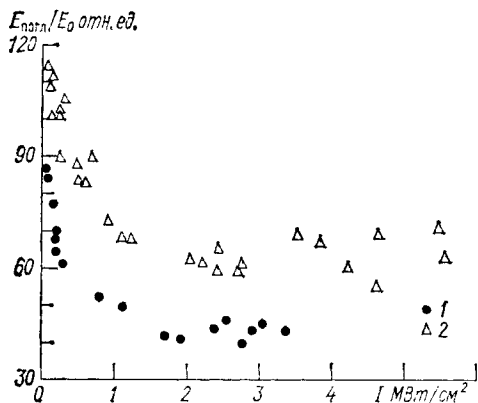


Рис. 7.15. Зависимость поглощательной способности паров H_2O (1) и D_2O (2) от интенсивности МЛИ с длиной волны 10,6 мкм при давлении паров 1330 Па.

имел типичную форму: пик с длительностью на полувысоте ~ 300 нс, содержащий 50 % энергии импульса, и пологий задний фронт длительностью ~ 1 мкс. Как и в резонансном случае, измерялась величина $E_{\text{погл.}}/E_0$ в зависимости от I — средней интенсив-

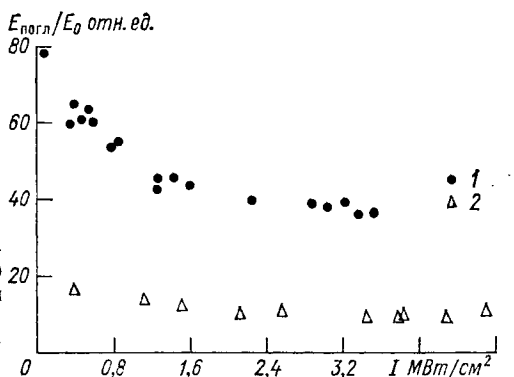


Рис. 7.16. Зависимость поглощательной способности смеси H_2O (1330 Па) — N_2 (10^5 Па) (1) и спектрально чистого N_2 (10^5 Па) (2) от интенсивности МЛИ с длиной волны 10,6 мкм.

ности в импульсе. Значение I определялось из соотношения $I = E_0/\tau$, где τ — эффективная длительность импульса, определенная как $\tau = \int tI(t)dt/E_0$. Экспериментальные результаты, демонстрирующие зависимость $E_{\text{погл.}}/E_0$ от I для чистых паров H_2O и D_2O показаны на рис. 7.15, а для смеси H_2O-N_2 при общем давлении смеси 10^5 Па на рис. 7.16. Экспериментально измеренное значение

критической интенсивности, при которой поглощение в крыле уменьшается в два раза, составляет $\sim 2,5 \dots 3,0$ МВт/см² и слабо зависит от присутствия буферного газа. Результаты этих измерений дают еще одно доказательство того, что в условиях атмосферы воздействие поля интенсивного лазерного излучения на процесс межмолекулярного взаимодействия становится существенным при умеренных ($10^6 \dots 10^7$ Вт/см²) значениях интенсивности излучения. Эти значения ниже пороговой интенсивности оптического пробоя воздуха по крайней мере на порядок [13]. Воздействие поля лазерного излучения на межмолекулярное взаимодействие заметно сказывается на характеристиках поглощения как в резонансном, так и в нерезонансном случаях, и требует учета при решении задач атмосферной оптики. Примеры таких задач будут рассмотрены в гл. 8.

ГЛАВА 8. ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ЗАДАЧАХ АТМОСФЕРНОЙ ОПТИКИ

Поглощение оптического излучения молекулярными газами атмосферы является одним из основных постоянных факторов, влияющих на распространение световых пучков. Информация о спектрах поглощения и характеристиках отдельных спектральных линий, закономерностях их изменения при вариации метеопараметров, состава газа и характеристик лазерного излучения служит основой для решения целого ряда прикладных задач. В настоящей главе будут рассмотрены основные направления приложения спектроскопической информации, связанные с оценками энергетических потерь широкополосного и узкополосного (лазерного) излучения на атмосферных трассах, построением высотных оптических моделей молекулярной атмосферы; созданием автоматизированных диалоговых систем для изучения эффектов распространения в условиях поглощающей атмосферы, локальным и дистанционным анализом газового состава атмосферы.

8.1. Методы и результаты расчета функций пропускания атмосферы

8.1.1. Основные определения. Спектральное пропускание. Функция пропускания

Коэффициентом поглощения $\kappa(\nu, l)$ для излучения частоты ν называется коэффициент пропорциональности в законе Бугера, записанном в дифференциальной форме

$$dI(\nu) = -\kappa(\nu, l) I(\nu) dl, \quad (8.1)$$

где $dI(\nu)$ — ослабление направленного излучения интенсивности $I(\nu)$, прошедшего слой среды толщиной dl .

Интегрируя по трассе луча, получим известное выражение закона Бугера в интегральной форме

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp \left\{ - \int_0^L \kappa(\nu, l) dl \right\}. \quad (8.2)$$

Показатель экспоненты принято называть оптической толщиной среды

$$\tau = \int_0^L \kappa(\nu, l) dl, \quad (8.3)$$

а величины

$$T(\nu) = \exp \left\{ - \int_0^L \kappa(\nu, l) dl \right\} \text{ и } A(\nu) = 1 - T(\nu) \quad (8.4)$$

спектральным пропусканием и спектральным поглощением слоя толщины L соответственно. $T(\nu)$ и $A(\nu)$ характеризуют долю прошедшей (поглощенной) энергии излучения частоты ν .

Объемный коэффициент поглощения κ в зависимости от размерности концентрации газа может быть записан несколькими способами:

$$\kappa = \kappa_1 P; \quad \kappa = \kappa_2 \rho; \quad \kappa = \kappa_3 N, \quad (8.5)$$

где P , ρ , N — соответственно давление (атм), плотность ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$) и счетная концентрация (см^{-3}) поглощающего газа. Наряду с величинами $T(\nu)$ и $A(\nu)$ вводятся функции пропускания и поглощения, характеризующие долю прошедшего через данный слой среды и поглощенного этим слоем излучения, содержащегося в спектральном интервале $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$.

В соответствии с этим определением эти величины записываются как [12]:

$$T_{\Delta\nu} = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} I(\nu) d\nu}{\int_{\nu_1}^{\nu_2} I_0(\nu) d\nu}; \quad A_{\Delta\nu} = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} [I_0(\nu) - I(\nu)] d\nu}{\int_{\nu_1}^{\nu_2} I_0(\nu) d\nu}. \quad (8.6)$$

Любой спектральный прибор, используемый для регистрации спектра, характеризуется аппаратной функцией $g(\nu - \nu')$, искажающей реальный спектр. Результат экспериментального измерения функции пропускания для излучения, спектр которого на входе в среду описывается распределением $I_0(\nu)$, определяется выражением

$$T_{\Delta\nu} = \frac{\int_{\nu - \Delta\nu_a}^{\nu + \Delta\nu_a} g(\nu - \nu') I_0(\nu') T(\nu') d\nu'}{\int_{\nu - \Delta\nu_a}^{\nu + \Delta\nu_a} g(\nu - \nu') I_0(\nu') d\nu'}, \quad (8.7)$$

где $2\Delta\nu_a$ — ширина аппаратной функции прибора.

В том случае, когда $g(v-v')$ имеет форму прямоугольника, (8.7) совпадает с (8.6), причем $v_1 = v - \Delta v_a$; $v_2 = v + \Delta v_a$. Для случая монохроматического лазерного излучения $I_0(v') = I_0(v) \times \delta(v-v')$, где $\delta(v-v')$ — дельта-функция, и выражение для функции пропускания принимает вид

$$T_{\Delta v} = T(v) = \exp\{-\kappa(v)l\}. \quad (8.8)$$

Если регистрация излучения в конечной точке трассы ведется с помощью спектрального прибора с высоким разрешением, таким, что $\kappa(v)$ в интервале частот $2\Delta v_a$ не меняется, то такой прибор регистрирует неискаженные спектральные характеристики среды, а не интегральные. Связь между $T_{\Delta v}$ и $A_{\Delta v}$ имеет простой вид

$$A_{\Delta v} = 1 - T_{\Delta v}. \quad (8.9)$$

В соответствии с (8.5) одно из выражений для объемного коэффициента поглощения имеет вид:

$$\kappa(v, l) = \kappa_2(v, l) \rho(l) = \tilde{\kappa}(v, l) \rho(l), \quad (8.10)$$

где ρ — массовая плотность газа, а $\tilde{\kappa}$ — массовый коэффициент поглощения, который определяется суммой вкладов от каждой линии поглощения (в пренебрежении эффектами спектрального обмена, рассматривавшимися ранее)

$$\tilde{\kappa}(v, l) = \sum_{i=1}^n \tilde{\kappa}_i(v, l), \quad (8.11)$$

где n — число линий поглощения. Величина $\tilde{\kappa}_i(v, l)$ выражается через характеристики i -й спектральной линии

$$\tilde{\kappa}_i(v, l) = S_i(l) f(v - v_i, l), \quad (8.12)$$

Здесь, v_i, S_i — частота центра и интенсивность линии.

Функция $f(v - v_i, l)$ описывает форму контура линии поглощения.

Объемный коэффициент поглощения m -компонентной газовой смеси является суммой коэффициентов поглощения отдельных газов

$$\kappa(v, l) = \sum_{i=1}^m \kappa_i(v, l). \quad (8.13)$$

8.1.2. Методы расчета функций пропускания

К настоящему времени физические механизмы ослабления оптического излучения с интенсивностью недостаточной для появления нелинейных спектроскопических эффектов изучены достаточно детально. Это создало основу для разработки многочисленных методов расчета функций пропускания, которые можно разделить на

три основные группы [10, 12, 13, 17, 28, 33]: 1) методы прямого расчета, 2) эмпирические методы, 3) комбинированные методы.

Метод прямого расчета. Выше отмечалось, что приближенные методы расчета атмосферного пропускания были разработаны применительно к широкополосным источникам оптического излучения. Эти методы сыграли свою революционную роль в долазерную эпоху и до сих пор используются при решении задач атмосферной оптики. Период широкого развития и использования приближенных методов характеризовался отсутствием мощных вычислительных машин.

С появлением лазерных источников стало необходимым, а с развитием вычислительной техники — возможным использование метода прямого расчета функций пропускания, учитывающих вклады всех линий поглощения, находящихся в интервале излучаемых частот; так называемого метода «line by line». Он является самым точным из существующих ныне. С его помощью расчет функций поглощения и пропускания проводится по строгим формулам (8.6) — (8.9) с привлечением высокоточной информации, получаемой с высоким спектральным разрешением на современных спектрометрах, включая лазерные приборы, а также современными расчетными методами, рассмотренными выше, и дающими точность описания спектра, сравнимую с экспериментальной. Необходимая информация включает в себя данные: о структуре спектра поглощения и параметрах отдельных спектральных линий; форме контура линий поглощения в широком интервале смещенных частот; зависимости характеристик спектральных линий от состава, давления и температуры газа, а также дополнительную информацию о метеомоделях и высотных профилях газовых составляющих атмосферы и параметрах трассы распространения.

Вопросы о выборе метеомоделей в деталях рассмотрены в одной из монографий этой серии [13]. Следует подчеркнуть, что с точки зрения учета энергетических потерь оптического излучения за счет поглощения молекулярными газами необходимо иметь информацию о распределении по трассе луча (наряду с основными поглощающими компонентами H_2O , CO_2 , O_3) малых примесей. Так, для излучения CO_2 -лазеров на отдельных переходах в области 10... 11 мкм значительный вклад в ослабление излучения, сравнимый с вкладом H_2O , может давать NH_3 [7] несмотря на его очень малую ($< 1/млн^{-1}$) концентрацию в свободной атмосфере.

При расчете функций пропускания для монохроматического и узкополосного излучения одной из основных является проблема описания формы контура линии поглощения. Использование метода прямого счета для источников излучения с широким спектром сопряжено с рядом трудностей; основной из них является необходимость учета большого числа спектральных линий, что влечет за собой увеличение времени счета и является достаточно трудоемкой процедурой даже для современных ЭВМ. В связи с этим в последние годы стали развиваться методы быстрого счета. Идея метода, предложенного в [34], состоит в следующем. Пред-

варительно рассчитываются значения пропускания для различных метеорологических ситуаций на каждой выделенной высоте. Результаты расчета представляются в виде массивов-векторов для тех частот, которые являются узлами интегрирования по частоте. Далее оценка величины атмосферного пропускания для заданных метеоусловий проводится путем интерполяции данных о пропускании, а затем проводится интегрирование по интервалу частот излучения. Подобная процедура позволила авторам [34] в 40—50 раз ускорить процедуру счета при оперативной обработке результатов спутниковых измерений. В [31] предложен способ расчета функций пропускания, основанный на итерационной схеме. Вся атмосферная толща разбивается на n однородных слоев. Функция пропускания для n -го слоя выражается через функцию пропускания для $(n-1)$ слоев с помощью полинома, аргументом которого являются температура и концентрации поглощающих газов; коэффициенты полинома заранее вычисляются для каждого из n слоев.

Приближенные методы расчета функций пропускания. Эмпирические и комбинированные методы расчета функций пропускания являются параметрическими. Число параметров, определяемых путем подгонки к экспериментальным данным или данным, полученным методом прямого расчета, варьируется от одного до четырех. Наличие параметров и способы их определения обуславливают общее ограничение на использование приближенных методов: их применимость лишь для определенного спектрального интервала и фиксированного спектрального разрешения, для которого проводилась подгонка.

В настоящее время наиболее широкое распространение среди эмпирических методов получил параметрический метод [32]. Функция пропускания, усредненная по спектральному интервалу 20 см^{-1} представляется в виде:

$$T_{\Delta\nu} = f(C_v, W), \quad (8.14)$$

$$W(z) = \int_{z_1}^{z_2} \left[\frac{P(z)}{P_0} \right]^n \left[\frac{\Theta_0}{\Theta(z)} \right]^m \rho(z) dz, \quad (8.15)$$

где W — эффективное содержание газа в слое $z_2 - z_1$; $P(z)$, $\Theta(z)$, $\rho(z)$ — давление, температура и концентрация поглощающего газа в точке трассы с координатой z . Значения параметров C_v , n , m и вид функции $f(C_v, W)$ определяются из сравнения с экспериментом, или результатами расчета методом «line by line».

Вначале этот метод был реализован [32] в виде номограмм, с помощью которых по заданному значению эффективного содержания W можно было определить вклад в пропускание H_2O , O_3 и ряда равномерно перемешанных газов для любой из пяти метеорологических моделей (полярные широты — зима, лето; средние широты — зима, лето, тропики). Значение параметра W могло быть рассчитано для любых реальных профилей $P(z)$, $\Theta(z)$, $\rho(z)$. При этом для однородной горизонтальной трассы интегрирование

по z в (8.15) заменяется умножением на длину трассы; а для наклонной трассы значение W , рассчитанное из (8.15), необходимо умножить на косинус зенитного угла. Параметры n и m оговорены в [32]. Развитие этого метода привело к созданию вычислительного комплекса программ, который получил название «Computer Code Lowtran» [30]. С его помощью возможен расчет атмосферного пропускания в спектральном диапазоне 0,25... 28,5 мкм с шагом 5 см⁻¹ и разрешением 20 см⁻¹. Код использует однопараметрическую модель полосы поглощения; позволяет учесть вклады континуального поглощения, аэрозольного ослабления и молекулярного рассеяния.

Развитие параметрических аналитических методов связано новым подходом к определению параметров модели не путем подгонки к экспериментальным данным, а непосредственным расчетом по спектрам поглощения, записанным с высоким спектральным разрешением.

Примером использования такого подхода может служить [33], где обобщены результаты по разработке оптической модели поглощающей атмосферы с разрешением 5 см⁻¹ на основе статистической модели Пласса, параметры которой рассчитываются с помощью Атласа линий поглощения. В [23] развит метод расчета функций атмосферного поглощения и пропускания на базе модели изолированной линии и проведено его обобщение на другие модели, параметры которых также рассчитываются на ЭВМ по спектрам высокого разрешения. Схема реализации этого метода такова. Пусть в спектральном интервале $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$ расположено n перекрывающихся линий поглощения какого-либо газа. Функция поглощения для однородной трассы, например, в условиях, когда контур каждой отдельной линии является лоренцовским, имеет вид

$$A_i = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left[1 - \exp \left(-2 \sum_{i=1}^n \frac{x_i \beta_i^2}{(t-y)^2 + \beta_i^2} \right) \right] dt, \quad (8.16)$$

где введены безразмерные обозначения:

$$\begin{aligned} x_i &= \frac{S_i \rho}{2\pi \gamma_i}; & \beta_i &= \frac{2\pi \gamma_i}{\Delta\nu}; \\ y_i &= (\nu_{0i} - \nu) 2\pi / \Delta\nu; & t &= (\nu - \nu_0) 2\pi / \Delta\nu, \end{aligned} \quad (8.17)$$

а S_i , γ_i , ν_{0i} — интенсивность, полуширина и центр i -й спектральной линии поглощения, $\nu_0 = (\nu_2 + \nu_1)/2$, ρ — интегральная концентрация поглощающего вещества по трассе.

Запишем выражение для функции поглощения для приближения изолированной линии через аналогичные безразмерные параметры

$$x = S\rho/2\pi\gamma; \quad \beta = 2\pi\gamma/\Delta\nu$$

в виде

$$A_{SL} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left[1 - \exp \left(-2 \frac{x\beta^2}{t^2 + \beta^2} \right) \right] dt. \quad (8.18)$$

Идея метода состоит в замене (8.16) на (8.18), причем значения неизвестных параметров x и β определяются в асимптотических пределах слабого и сильного поглощения неперекрывающихся линий [10, 12].

$$x = \left(\sum_{i=1}^n x_i \beta_i z_i / \sum_{i=1}^n \sqrt{x_i \beta_i^2} \right)^2, \quad (8.19)$$

$$\beta = \left(\sum_{i=1}^n \sqrt{x_i \beta_i^2} \right)^2 / \sum_{i=1}^n x_i \beta_i z_i, \quad (8.20)$$

здесь

$$z_i = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\beta_i dt}{(t - y_i)^2 + \beta_i^2}.$$

После определения параметров x , β производится расчет функции поглощения по (8.18), что с вычислительной точки зрения безусловно проще, чем по (8.16); выигрыш во времени счета тем больше, чем больше n и Δv и может достигать нескольких порядков.

Иллюстрацией эффективности предложенного метода могут служить расчеты пропускания CO_2 в области 2,7 мкм, проведенные в [23] с разрешением 20 и 8 см⁻¹. На рис. 8.1 *a* представлены значения пропускания $T=1-A$, рассчитанные с разрешением 20 см⁻¹ методом прямого счета по (8.16) (кривые 4), с помощью обсуждаемой модели отдельной линии (кривые 1), а также по статистической модели и модели Эльзассера (2, 3).

На рис. 8.1 *б* приведены результаты расчета спектрального пропускания CO_2 с разрешением 8 см⁻¹. Во всех случаях согласие между результатами строгого и приближенного расчета является хорошим. При расчете пропускания CO_2 с разрешением 20 см⁻¹ время счета на ЭВМ типа ЕС-1055 составляет меньше 1 с при использовании приближенного метода, тогда как строгий расчет по (8.16) при количестве учитываемых линий $n=232$ занимает 9 мин 47 с.

Обобщение метода расчета параметров на другие модели. В практике расчетов атмосферного поглощения широко используются также модели полос поглощения с регулярным распределением спектральных линий внутри интервала (модель Эльзассера), статистические модели с равными интенсивностями линий (модель Пласса) и экспоненциальным распределением интенсивности (модель Гуди) [12]. Основные расчетные формулы этих моделей имеют вид:

$$A_{EL} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left[1 - \exp \left(- \frac{x_0 \beta_0^2 \operatorname{sh} \beta_0}{\operatorname{ch} \beta - \cos t} \right) \right] dt, \quad (8.21)$$

$$A_{PL} = 1 - \exp[-A_{SL}(x_0, \beta_0)], \quad (8.22)$$

$$A_G = 1 - \exp \left(- \frac{x_0 \beta_0}{\sqrt{1 + 2x_0}} \right), \quad (8.23)$$

где $x_0 = S_0 \rho / 2\pi\gamma$; $\beta_0 = 2\pi\gamma/d_0$, S — среднее значение интенсивности

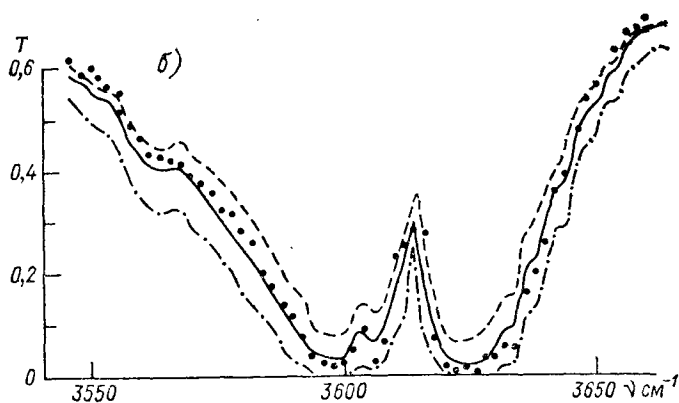
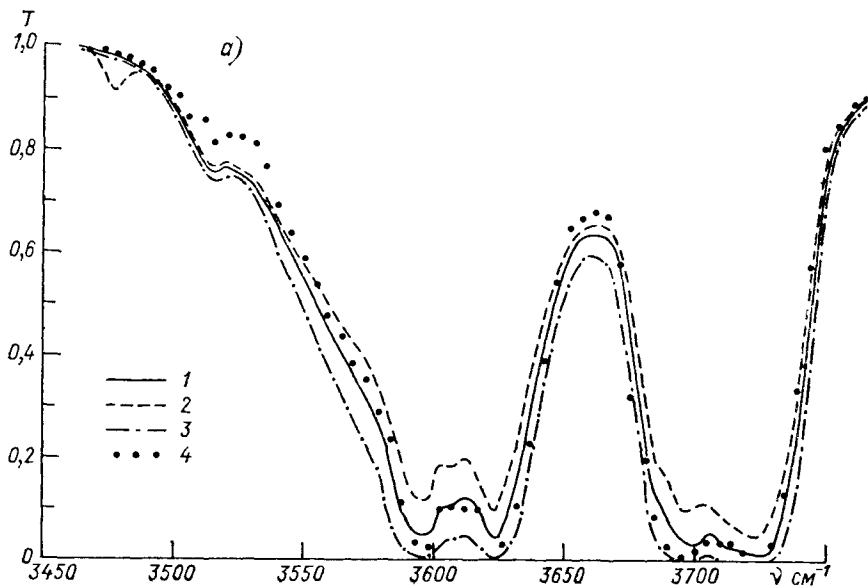


Рис. 8.1. Спектральная зависимость пропускания CO_2 по горизонтальной трассе длиной 10 км на высоте 10 км для модели лета средних широт. $a - \Delta\nu = 20 \text{ см}^{-1}$, $b - \Delta\nu = 8 \text{ см}^{-1}$; 1 — модель отдельной линии, 2 — статистическая модель, 3 — модель Эльзассера, 4 — строгий расчет.

линий, d_0 — среднее расстояние между линиями; индексы EL , PL , G означают соответственно модель Эльзассера, Пласса и Гуди.

В табл. 8.1 даны значения среднеквадратичного отклонения пропускания CO_2 в диапазоне 2,7 мкм, рассчитанного по модели одиночной линии, модели Эльзассера и Пласса; параметры x_0 и β_0 в которых (определенные по описанной выше схеме) совпадают с (8.19) и (8.20). Эти результаты указывают на предпочтительность модели отдельной линии, параметры которой определены описанным выше методом.

Таблица 8.1

Среднеквадратичное отклонение пропускания CO_2 в диапазоне 2,7 мкм, определенного приближенными методами для моделей одиночной линии (σ_{SL}), Эльзассера (σ_{EL}) и Пласса (σ_{PL}) от результатов строгого расчета

Разрешение, см^{-1}	σ_{SL}	σ_{EL}	σ_{PL}
20	0,058	0,081	0,077
8	0,032	0,088	0,054

Случай неоднородной трассы. В [10, 12, 37] описаны приближенные методы расчета поглощения излучения на неоднородных трассах. Основная идея этих приближенных методов сводится к замене неоднородной трассы на эквивалентную ей однородную. Эта идея работает и для приближения изолированной линии (8.18). Характеристики отдельной спектральной линии зависят от давления и температуры (согласно [37]) следующим образом:

$$S_i = S_{0i} \left(\frac{\Theta_0}{\Theta} \right)^n \exp \left(-1,438 E_i'' \left[\frac{1}{\Theta} - \frac{1}{\Theta_0} \right] \right), \quad (8.24)$$

$$\gamma_i = \gamma_{0i} \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{\Theta_0}{\Theta} \right)^m, \quad (8.25)$$

где S_{0i} и γ_{0i} определены при стандартных температуре Θ_0 и давлении P_0 , E_i'' — энергия нижнего состояния молекулярного перехода, соответствующего i -й линии: $n=1,5$ для нелинейных молекул (H_2O , O_3) и $n=1$ для линейных молекул (CO_2 , O_2), m — параметр ($\sim 0,5$), определяемый в зависимости от типа молекулы [12].

Введением усредненного параметра

$$E = \left(\sum_{i=1}^k E_i'' S_{0i} / \sum_{i=1}^k S_{0i} \right) \quad (8.26)$$

и обозначений

$$\varphi_S(\Theta) = \left(\frac{\Theta_0}{\Theta} \right)^n \exp \left\{ -1,438 E \left(\frac{1}{\Theta} - \frac{1}{\Theta_0} \right) \right\},$$

$$\varphi_\gamma(P, \Theta) = (P/P_0) (\Theta_0/\Theta)^m,$$

не зависящих от индекса суммирования, (8.24) и (8.25) приводятся к виду:

$$S_i = S_{oi} \varphi_S(\Theta), \quad (8.27)$$

$$\gamma_i = \gamma_{oi} \varphi_\gamma(P, \Theta). \quad (8.28)$$

С учетом (8.27) и (8.28) выражения для неизвестных параметров x , β эквивалентной изолированной линии получаются следующими:

$$x = x_0 \frac{\rho^*}{\bar{\varphi}_\gamma}; \quad \beta = \beta_0 \bar{\varphi}_\gamma, \quad (8.29)$$

где

$$\rho^* = \int \rho(z) \varphi_S[\Theta(z)] dz, \quad (8.30)$$

$$\bar{\varphi}_\gamma = \frac{1}{\rho^*} \int \rho(z) \varphi_S[\Theta(z)] \varphi_\gamma[\Theta(z), P(z)] dz, \quad (8.31)$$

$$x_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\sum_{i=1}^k S_{oi} z_i \right)^2 / \left(\sum_{i=1}^k \sqrt{S_{oi} \gamma_{oi}} \right)^2, \quad (8.32)$$

$$\beta_0 = \frac{2\pi}{\Delta\nu} \left(\sum_{i=1}^k \sqrt{S_{oi} \gamma_{oi}} \right)^2 / \sum_{i=1}^k S_{oi} z_i. \quad (8.33)$$

Вновь введенные параметры имеют следующий смысл: ρ^* — эквивалентная поглощающая масса, $\bar{\varphi}_\gamma$ — средневзвешенное давление, а в выражении для x_0 , β_0 величина $z_i(\gamma_i)$, определяемая в (8.20), должна зависеть от аргумента $\gamma_i = \gamma_{oi} \bar{\varphi}_\gamma$ (выражение (8.28)).

С помощью (8.26), (8.30) и (8.31) задача о поглощении на неоднородной трассе сводится к задаче вычисления функции поглощения эквивалентной однородной трассы.

Анализ методов расчета функций пропускания показывает, что наибольшую точность обеспечивают методы прямого полинейного счета. Однако в тех случаях, когда достаточно иметь оценки пропускания в широком спектральном диапазоне с невысоким разрешением $\Delta\nu$ и погрешностью 5...10%, целесообразно использовать приближенные методы. В этом случае можно рекомендовать модель отдельной линии, параметры которой определяются в соответствии с рассмотренной схемой.

8.2. Расчет атмосферного пропускания для узкополосных лазерных источников

8.2.1. Особенности поглощения лазерного излучения в атмосфере

Большинство лазерных источников генерируют квазимонохроматическое или узкополосное излучение с шириной спектра $\Delta\nu \ll \ll 2\gamma$, где γ — ширина линии поглощения в спектре. В этом случае

(в отличие от случая монохроматического излучения $\Delta\nu \ll 2\gamma$) уже нельзя пренебречь зависимостью κ от ν и энергетические потери лазерного излучения за счет поглощения атмосферными газами вычисляются по общим формулам (8.6) — (8.7). Другими словами, для количественной оценки поглощения узкополосного излучения необходимо проводить расчет функций поглощения (пропускания) так же, как и в случае излучения с широким спектром. Вместе с тем следует отметить некоторые особенности, характеризующие случаи $\Delta\nu \leq 2\gamma$.

Первая особенность связана с выбором формы контура линии поглощения. В случае прохождения через атмосферу излучения с широким спектром $\Delta\nu \gg 2\gamma$, отклонение формы контура линии поглощения от лоренцовского следует учитывать лишь в макроокнах прозрачности. Для узкополосного излучения эти отклонения требуют учета даже при работе в полосе поглощения. Так, например, в узких спектральных участках полосы CO_2 4,3 мкм зависимость измеренного коэффициента поглощения κ от частоты заметно отклоняется от лоренцовой [3, 15].

Вторая особенность расчета функций пропускания для узкополосных источников связана с учетом вклада слабых линий. Как показывают экспериментальные исследования спектров поглощения атмосферных газов, выполненные с аппаратурой сверхвысокого разрешения и чувствительности, линиями поглощения довольно плотно заполнены не только районы, занятые полосами поглощения, но и окна прозрачности атмосферы. В частности, большое количество линий, обязанных своим происхождением переходам между высокими колебательными и вращательными уровнями молекул, обнаружено в видимой области спектра [3, 38] и в окнах прозрачности инфракрасного диапазона длин волн [27]. Очевидно, что при распространении излучения с широким спектром, вклад слабых линий будет незначителен. В случае узкополосного излучения вклад этих линий в резонансных условиях может стать очень заметным. Например, ослабление излучения на отдельных переходах DF-лазера в области 3,5... 4 мкм, существенно зависит от резонансного поглощения HDO [35], несмотря на его очень малое содержание в атмосфере.

Третьей особенностью расчета функций пропускания для узкополосных лазерных источников является чрезвычайная чувствительность результатов расчета к точности задания исходной спектральной информации и, прежде всего, к точности определения длин волн линий атмосферного поглощения и линий лазерной генерации. При детальном рассмотрении этого вопроса в [38] показано, что точности определения положения центров линий поглощения 0,05... 0,1 см⁻¹ совершенно недостаточно для количественных расчетов атмосферного пропускания и поглощения.

Необходимость задания положения центра линии поглощения с очень высокой точностью не хуже 10⁻⁵ мкм можно проиллюстрировать результатами расчетов атмосферного пропускания для двух длин волн, соответствующих линиям генерации лазера на

итрий-алюминиевом гранате $Y_3Al_5O_{12}$, активированном неодимом ($\lambda = 1,06415$ мкм) и хромом ($\lambda = 1,0641$ мкм) [27]. Результаты расчетов, приведенные на рис. 8.2, получены для узкополосного ($\Delta\nu = 0,1$ см $^{-1}$, кривая 1) и квазимонохроматического излучения ($\Delta\nu = 0,001$ см $^{-1}$, кривая 2) для летней среднеширотной модели атмосферы. Основной вклад в поглощение в этом узком спектральном диапазоне дает O_2 , причем излучение с $\lambda = 1,06415$ мкм попадает

в линию резонансного поглощения, тогда как излучение с $\lambda = 1,0641$ мкм находится в промежутке между линиями и практически не поглощается при прохождении через вертикальный столб атмосферы (прямая 3).

Четвертой особенностью при анализе прохождения узкополос-

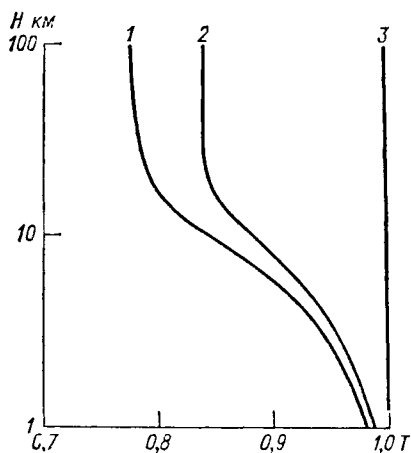


Рис. 8.2. Атмосферное пропускание вертикальной трассы.

1 — $\lambda = 1,06415$ мкм, $\Delta\nu = 0,001$ см $^{-1}$; 2 — $\lambda = 1,06415$ мкм, $\Delta\nu = 0,1$ см $^{-1}$; 3 — $\lambda = 1,0641$ мкм, $\Delta\nu = 0,001$ см $^{-1}$.

ного лазерного излучения через атмосферу в условиях резонансного поглощения даже слабыми линиями является необходимость учета нелинейных спектроскопических эффектов. Экспериментальные результаты, полученные в предыдущей главе при исследовании нелинейного взаимодействия мощных импульсных лазеров видимого и ИК-диапазона с резонансными линиями атмосферных газов (H_2O и CO_2) и далекими крыльями линий H_2O , указывают на необходимость учета как резонансных нелинейных эффектов (на-

Таблица 8.2

Пороговые значения интенсивностей нелинейных эффектов, сопровождающих распространение короткого (~ 300 нс) импульса излучения CO_2 -лазера с длиной волны 10,6 мкм в молекулярной атмосфере (по результатам экспериментальных исследований ИОА СО АН СССР)

Эффект	Пороговые значения интенсивности, Вт·см $^{-2}$	
	расчет	эксперимент
Оптический пробой воздуха с частицами аэрозоля ($I_{пр}$)	$\geq 10^8$	$(7,5 \dots 9,0) \cdot 10^7$
Спектроскопический эффект насыщения в линиях атмосферного CO_2 ($I_{нас}$)	$\sim 0,2 \cdot 10^6$	$(0,3 \dots 0,5) \cdot 10^6$
Эффект «просветления» далекого крыла линий поглощения полосы 010 H_2O (I_k)	$\sim 10^7$	$(3 \dots 6) \cdot 10^6$

существование колебательно-вращательных переходов, трансформация контура линии поглощения в сильном квазимонохроматическом поле лазерного излучения), так и нерезонансных («просветление» далекого крыла), характеризующихся пороговыми интенсивностями, значительно меньшими, чем пороговая интенсивность оптического пробоя воздуха (табл. 8.2).

8.2.2. Поглощение лазерного излучения на наклонных трассах (малые интенсивности)

При распространении лазерного излучения по наклонным атмосферным трассам характеристики спектра молекулярного поглощения непрерывно меняются. Эти изменения связаны с целой серией рассмотренных выше эффектов, из которых наиболее существенны: 1) зависимость полуширин линий поглощения от общего и парциального давлений газов и температуры; 2) зависимость положения центров линий от общего давления и температуры; 3) зависимость интенсивности от температуры; 4) зависимость коэффициентов континуального поглощения (крыльями линий) от температуры, общего давления и парциального давления поглощающего газа.

В качестве основных расчетных формул должны использоваться формулы для спектрального поглощения (пропускания), содержащие зависимость параметров спектральных линий от термодинамических параметров среды. Если спектр лазерного излучения попадает в район, где существенно континуальное поглощение (крылья далеких линий), то коэффициент поглощения обычно представляют в виде

$$\kappa(\nu, z) = \kappa_p(\nu, z) + \kappa_k(\nu, z), \quad (8.34)$$

где $\kappa_p(\nu, z)$ — описывает вклад резонансных линий, а $\kappa_k(\nu, z)$ — континуальное поглощение. При проведении практических расчетов параметры контура линии $\kappa_p(\nu, z)$ обычно представляют в виде:

$$\left. \begin{aligned} S_i(z) &= S_{0i} \varphi_S \{ \Theta(z), E_i'' \} \\ \gamma_i(z) &= \gamma_{0i} \varphi_\gamma \{ P_a(z), P_b(z), \Theta(z) \} \\ \nu_i(z) &= \nu_{0i} \varphi_\nu \{ P_a(z), P_b(z), \Theta(z) \} \end{aligned} \right\} \quad (8.35)$$

Здесь S_{0i} , γ_{0i} , ν_{0i} — интенсивность, полуширина и частота центра линии поглощения, определенные для стандартных условий; $\varphi_S \{ \Theta(z), E_i'' \}$ — функция температуры и энергии нижнего состояния i -го молекулярного перехода; $\varphi_\nu \{ P_a(z), P_b(z), \Theta(z) \}$; $\varphi_\gamma \{ P_a(z), P_b(z), \Theta(z) \}$ — некоторые функции давления поглощающего $P_a(z)$ и уширяющего $P_b(z)$ газа и температуры $\Theta(z)$.

Второе слагаемое в (8.34) также зависит от температуры, парциального давления поглощающего газа и общего давления воздуха. Вид зависимости $\kappa_k \{ P_a(z), P_b(z), \Theta(z) \}$ может изменяться при переходе от одного спектрального диапазона к другому и требует конкретизации для каждого случая [25]. При расчете $\kappa_p(\nu, z)$

необходимо, как отмечалось в [38], прежде всего учитывать зависимость полуширин линий от давления и интенсивностей от температуры. Обширный экспериментальный материал по этим зависимостям для КВ-переходов более чем 20 молекул, включая CO, CO₂, NH₃, NO, N₂O, O₂, CH₄ и др., проанализирован и систематизирован в обзоре [9] и может быть использован при проведении практических расчетов.

При анализе распространения излучения квазимонохроматических лазерных источников с шириной спектра $\Delta\nu \ll \gamma$ в условиях близости к резонансу $|\nu_0 - \nu_{\text{л}}| \ll \gamma$ (ν_0 — частота центра линии поглощения, $\nu_{\text{л}}$ — частота ЛИ) также важен учет сдвига центра линии поглощения давлением. Однако при решении задач атмосферного распространения, построении оптических моделей атмосферы, оценках погрешностей спектроскопических методов зондирования газового состава этим фактором, как правило, пренебрегали. Причиной этого является недостаток информации о значениях коэффициентов сдвига центров колебательно-вращательных линий молекул атмосферных газов. В [9] приведены результаты измерения коэффициента самосдвига для линии $asR(0, 0)$ полосы ν_2 аммиака, который втрое меньше коэффициента самоуширения для той же линии и равен $(0,10 \pm 0,003) \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Коэффициент сдвига центра линии CH₄ 3,39 мкм давлением воздуха составляет величину на порядок меньше [2]. Лишь недавно, в описанных в предыдущей главе экспериментах, выполненных на внутрирезонаторном и оптико-акустическом [39] спектрометрах, были измерены коэффициенты сдвига центров линий основного поглощающего газа атмосферы — паров H₂O — в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра давлением воздуха. В [39] сделаны оценки систематических погрешностей, возникающих при решении обратной задачи дистанционного зондирования газового состава и расчетах атмосферного пропускания, обусловленные неучетом этого эффекта. Кратко остановимся на этом вопросе.

8.2.3. Оценки влияния сдвига центров линий поглощения H₂O при решении задач зондирования и распространения

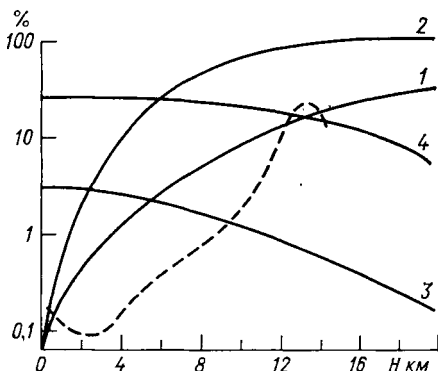
Концентрация водяного пара на высоте H , усредненная по слою ΔH , восстанавливается из лидарных данных, полученных методом дифференциального поглощения, по известному соотношению

$$\rho(H) = \frac{1}{2 \Delta x(H) \Delta H} \ln \left\{ \frac{U_1(H) U_2(H + \Delta H)}{U_1(H + \Delta H) U_2(H)} \right\}, \quad (8.36)$$

где $\Delta x(H)$ — разность коэффициентов поглощения, а $U_1(H)$ и $U_2(H)$ — значения лидарных эхо-сигналов в линии поглощения и вне ее соответственно. Точность восстановления $\rho(H)$ по формуле (8.36) зависит от уровня случайных и систематических ошибок. Случайные ошибки обусловлены флуктуациями регистрируемого эхо-сигнала, которые при регистрации в режиме счета фото-

электронных импульсов описываются пуассоновской статистикой [11]. Систематические ошибки возникают за счет погрешностей априорного расчета профиля дифференциального коэффициента поглощения $\Delta k(H)$, которые зависят от многих факторов, таких как: вариаций давления, температуры и влажности по трассе зондирования, нестабильности длины волны и ширины спектра излучения, поглощения другими газами, доплеровского уширения спектра эхо-сигнала за счет хаотического движения молекул воздуха, флуоресценции. К перечисленным факторам следует отнести и сдвиг центра линии поглощения H_2O давлением воздуха. Оценим его влияние при решении обратной задачи зондирования.

Рис. 8.3. Систематические ошибки (%) зондирования профилей влажности, обусловленные неучетом явления сдвига центра линии поглощения давлением воздуха.



В лидарном методе дифференциального поглощения частоту излучения лазера настраивают на центр лоренцовского контура линии поглощения исследуемого газа в нормальных атмосферных условиях. Сдвиг центра линии поглощения с высотой эквивалентен изменению частоты зондирующего излучения относительно фиксированной частоты центра линии ν_0 по закону

$$|\nu - \nu_0| = \frac{\Gamma}{c} |P_0 - P(H)|, \quad (8.37)$$

где Γ — скорость сдвига в МГц/Па; c — скорость света, P_0 и $P(H)$ — стандартное давление и давление на высоте H . Ясно, что неучет сдвига центра линии поглощения давлением может привести к занижению значения концентрации исследуемого газа, восстанавливаемого из данных лидарных измерений. На рис. 8.3 приведены графики возникающих в этом случае систематических ошибок. Кривая 1 рассчитана для длины волны 694,38 нм, традиционно используемой при зондировании влажности с помощью перестраиваемых рубиновых лазеров. Высотный профиль коэффициента поглощения рассчитывался по фойгтовскому контуру для конечной ширины линии лазерного излучения $0,008 \text{ см}^{-1}$, что соответствует характеристикам лидара «Диалог» [11]. Коэффициент

сдвига принимался равным $5 \cdot 10^{-3}$ МГц/Па в соответствие с результатами выполненного эксперимента. Исходные спектроскопические и метеорологические данные те же, что и в [15]. Из рисунка видно, что для $H \geq 10$ км систематические ошибки превышают 10 %, и на высоте 20 км достигают 32 %. Пунктирной линией изображен профиль случайных среднеквадратических ошибок восстановления влажности при зондировании лидаром «Диалог» с борта самолета, находящегося на высоте 15 км, сверху вниз при накоплении 10^3 пар эхо-сигналов. Аэрозольная модель атмосферы взята из [20]. Видно, что практически на всем протяжении трассы зондирования систематические ошибки выходят за пределы доверительного интервала случайных отклонений профиля влажности. При смещении частоты лазерного излучения по направлению сдвига центра линии поглощения величина систематической ошибки уменьшается (кривая 3). Она рассчитана для $|v - v_0| = \frac{\Gamma}{c} P(H)$, где $P(H)$ — атмосферное давление. В этом случае

максимальная ошибка 3 % наблюдается на уровне Земли. При $H \geq 10$ км она становится меньше 1 %. При увеличении ширины линии зондирующего излучения влияние эффекта сдвига центра линии поглощения уменьшается. Однако и при $\Delta v \sim 0,1$ см $^{-1}$ (что сравнимо с лоренцевской шириной линии поглощения в нормальных атмосферных условиях) ошибка восстановления $\rho(H)$ для высот $H \sim 20$ км при наземном расположении лидара составляет 15—20 %. Еще большее влияние на точность восстановления $\rho(H)$ может оказать сдвиг центра линии поглощения при работе в ИК-диапазоне, где ширина доплеровского контура уже, чем в видимой области, а Γ того же порядка или более. На рис. 8.3 представлены рассчитанные высотные профили систематической ошибки определения $\rho(H)$ для модельной линии поглощения в области 8 мкм. Кривая 2 соответствует настройке на центр лоренцевского контура при давлении P_0 ; кривая 4 рассчитана для излучения с частотой, смещенной по направлению сдвига на величину $|v - v_0| = \frac{\Gamma}{c} P_0$. Для расчета использованы следующие значения

параметров линии поглощения: $S \sim 0,1$ см $^{-1}/(\text{г} \cdot \text{см}^2)$, $\gamma_{\text{л}} \sim 0,03$ см $^{-1}$ (лоренцевская полуширина при стандартных условиях); энергия нижнего уровня перехода ~ 2500 см $^{-1}$ [32], $\Gamma = 5,3 \cdot 10^{-3}$ МГц/Па. Излучение считалось монохроматическим. В ИК-диапазоне уровень систематических ошибок составляет 10 % уже для высоты ~ 4 км, а для высот ≥ 20 км достигает 100 % в условиях точного резонанса с частотой лоренцевского контура. При оптимальном смещении лазерной частоты в сторону сдвига (кривая 4) уровень систематической ошибки во всем интервале частот не превышает 30 %.

Учет влияния сдвига при оценке ослабления узкополосного лазерного излучения может быть проведен на основе выражения для пропускания монохроматического излучения с частотой попа-

дающей в контур изолированной спектральной линии. Это выражение имеет вид

$$T_v = \exp \left\{ - \int_0^H \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{S_0 \rho(h)}{\gamma_D(h) \pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y e^{-t^2}}{(x-t)^2 + y^2} dt dh \right\}, \quad (8.38)$$

где S — интенсивность линии, $y = (\ln 2)^{1/2} [\gamma_L(h)/\gamma_D(h)]$; $x = (\ln)^{1/2} \frac{v - v_0 - \Delta(h)}{\gamma_D(h)}$; γ_L , γ_D , Δ — зависящие от h лоренцовская и доплеровская полуширины и сдвиг частоты центра линии поглощения давлением соответственно, H — высота трассы.

Оценка пропускания без учета и с учетом сдвига центра линии H_2O давлением воздуха была сделана для линии 694,38 нм, параметры которой хорошо известны; $\Theta(h)$, $P(h)$, $\rho(h)$ соответствовали стандартной среднеширотной атмосферной модели. Значение Δ бралось из эксперимента, а величины γ_L и γ_D для стандартных условий полагались равными $0,1 \text{ см}^{-1}$ и $0,022 \text{ см}^{-1}$.

В табл. 8.3 приведены расчетные значения пропускания вертикального столба атмосферы до высоты 30 км для излучения рубинового лазера с шириной спектра $\leq 0,005 \text{ см}^{-1}$. Видно, что неучет явления сдвига может приводить к погрешности оценки пропускания 20 %. Если частота генерации рубинового лазера от импульса к импульсу меняется в пределах $\pm \gamma_D$ относительно частоты центра линии поглощения в нижней точке трассы, то это может приводить к изменениям величины энергии на выходе из атмосферного канала почти в 1,5 раза.

Таблица 8.3

Результаты расчета пропускания вертикального слоя атмосферы 0—30 км для квазимонохроматического излучения рубинового лазера

Условия расчета	Пропускание	
	лето	зима
$v - v_0 = 0$ $\Delta = 0$	0,15	0,58
$v - v_0 = 0$ $\Delta = -\Gamma P(h)$	0,18	0,61
$v - v_0 = \gamma_D$ $\Delta = -\Gamma P(h)$	0,23	0,67
$v - v_0 = -\gamma_D$ $\Delta = -\Gamma P(h)$	0,16	0,58

Таким образом, неучет явления сдвига центра линий поглощения атмосферных газов (в частности, линий поглощения атмосферного водяного пара) может быть источником значительной систематической погрешности при решении задач зондирования и распространения резонансного лазерного излучения. Знание количественных характеристик сдвига дает возможность снижения этой

погрешности и управления характеристиками атмосферного канала за счет оптимальной настройки частоты лазерного излучения. Например, для получения минимальной погрешности зондирования $\rho(H)$ на заданной высоте H необходимо осуществлять перестройку частоты излучения лазерного передатчика в соответствии с формулой (8.37). В этом случае всегда будет достигаться резонанс частоты излучения с частотой линии поглощения исследуемого газа. В случае работы на фиксированной частоте, ее лучше выбирать равной частоте центра доплеровского контура линии поглощения на высоте $\sim 20 \dots 25$ км.

8.2.4. Атмосферное пропускание для резонансного узкополосного лазерного излучения с гауссовским спектром

Если контур линии ЛИ перекрывается с контуром $\kappa(\nu)$, то значение пропускания по трассе зависит от параметра $a = \delta\nu/2\gamma$, где $\delta\nu$ — ширина спектра генерации лазера. Подобная ситуация реализуется для излучения лазеров на CO_2 , CO , в которых в качестве рабочей среды используются молекулы, присутствующие в атмосфере.

Вопросы прохождения через резонансно-поглощающую атмосферу узкополосного излучения с гауссовским спектром обсуждались в [24]. Там же был предложен способ и выведена приближенная аналитическая формула, позволяющая учесть соотношение между шириной гауссовского спектра ЛИ и фойгтовского контура линии поглощения. Идея ее получения состоит в замене функции описывающей спектральную зависимость оптической толщи полиномом Лагранжа и соответствующим подбором узлов аппроксимации. В конечной формуле появляется один неизвестный параметр $\bar{\gamma}$ — среднее значение полуширины контура линии поглощения в слое $0-H$. Он находится в процессе численного моделирования путем сравнения с результатами строгого расчета. Выражение для функции пропускания излучения с гауссовским спектром шириной $\delta\nu$ при точном резонансе имеет вид:

$$T_{\delta\nu} = e^{-\tau_0} \varphi(x, y), \quad (8.39)$$

где

$$\varphi(x, y) = \frac{e^{x^2}}{p} [\operatorname{erf}(2p - x) + \operatorname{erf}(x)],$$

$$x = Aa\tau_0/2p; \quad p = \sqrt{1 + Ba^2\tau_0},$$

$$a = a_0 b(H); \quad a_0 = \delta\nu/2\gamma_0; \quad A = 0.6; \quad B = 0.1$$

$\gamma_0 = \gamma(H=0)$; erf — интеграл ошибок, τ_0 — оптическая толщина трассы в центре линии, $b(H) = \gamma_0/\bar{\gamma}(H)$.

Выражение (8.39) допускает простую интерпретацию: первый множитель описывает величину пропускания для резонансного

монохроматического излучения, а второй — дает поправку на не монохроматичность, зависящую от параметра $\bar{\gamma}(H)$, входящего в выражение $b(H)$. На рис. 8.4 приведен высотный профиль функ

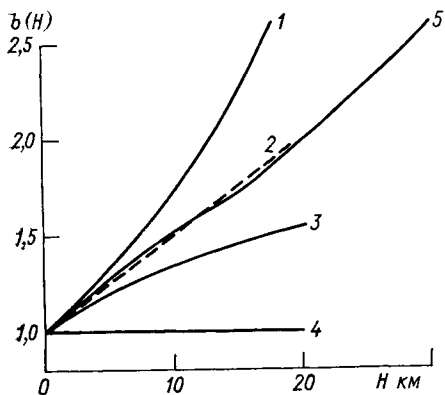


Рис. 8.4. Зависимость параметра $b(H)$ для различных профилей $\rho(H) = \rho_0 \exp(-n\beta H)$ и $\gamma(H) = \gamma_0 \exp(-\beta H)$.

1) $n=1$; 2) $n=2$; 3) $n=3$; 4) однородная горизонтальная трасса; 5) вертикальная трасса, соответствующая среднеширотной модели атмосферы.

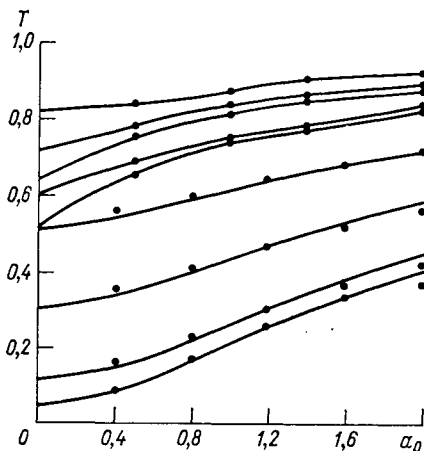


Рис. 8.5. Сравнение рассчитанных значений пропускания по точно (сплошные линии) и приближенной (точки) формулам.

1, 2, 3, 4 — для $\rho(H) = \rho_0 \exp(-\beta H)$ и высот 20; 5; 2 и 1 км соответственно; 5, 6 — для летней модели атмосферы [13] и высот 30 и 15 км; 7, 8, 9 — для зимней модели атмосферы [13] и высот 30, 15 и 5 км.

ции $b(H)$, рассчитанный для линии излучения CO_2 -лазера с $\lambda = 10,6$ мкм. Для однородной горизонтальной трассы у поверхности земли $b(0) = 1$. На рис. 8.5 сопоставлены результаты расчета

Таблица 8.4

Оценка границы применимости монохроматического приближения

Тип лазера	λ мкм	$\delta\nu$ см ⁻¹	Поглощающий газ	γ_0 см ⁻¹	к км ⁻¹	L_{\max} км
Импульсный лазер на CO_2 с частотным селектором	10,6	0,01—0,005	CO_2	0,07	0,1	20—40
Импульсный лазер на CO_2 , работающий на фиксированных длинах волн	10,6	0,05	CO_2	0,07	0,1	5
Импульсный лазер на рубине, работающий в режиме свободной генерации	0,69	0,1—0,01	H_2O	0,1	0,5	0,6—6

пропускания излучения ($\lambda = 10,6$ мкм, $\delta\nu = 0,06$ см⁻¹) по точной формуле и с использованием приближенного выражения (8.39). Анализ границ применимости описанного приближенного метода показал, что при выполнении условия $a_0 b(H) \leq 3,5$ расхождение между результатами строгого и приближенного расчета пропускания для неоднородных трасс не превосходит 10 %.

В табл. 8.4 приведены спектральные характеристики лазеров на СО₂ и рубине и максимальные длины вертикальных трасс L_{\max} , для которых с погрешностью ≤ 10 % можно использовать монохроматическое приближение при оценке энергетических потерь.

8.2.5. Поглощение в атмосфере интенсивного лазерного излучения

С увеличением интенсивности лазерного излучения, распространяющегося в атмосфере, заметную роль начинают играть нелинейные спектроскопические эффекты, приводящие к изменению оптико-спектральных характеристик воздуха в канале распространения. Так, в области 10,6 мкм, где генерирует лазер на СО₂, характерные пороговые значения интенсивности таких эффектов невелики (табл. 8.2) и их проявления в атмосферных условиях следует ожидать при легко достижимых значениях $I \geq 0,5$ МВт/см⁻². Численные оценки и расчеты влияния нелинейного поглощения в центре линий атмосферного СО₂ и крыльях линий атмосферного Н₂О на распространение коротких импульсов излучения с длиной волны 10,6 мкм выполнены в [16, 22]. Зависимость коэффициента резонансного поглощения в линиях СО₂ от интенсивности и длительности прямоугольного импульса квазимонохроматического излучения определялась из кинетических уравнений [16]. Типичные значения длительности моноимпульсной генерации СО₂-лазеров $\tau \leq 10^{-6}$ с удовлетворяют условию $\tau_R \ll \tau < \tau_V$, при выполнении которого

$$\kappa_p(\nu, I) = \kappa_p^0(\nu) \{C_1 e^{-b_1 t} + C_2 e^{-b_2 t}\}, \quad (8.40)$$

где

$$c_1 = \frac{b_2 - 2\sigma I}{b_2 - b_1}, \quad c_2 = \frac{2\sigma I - b_1}{b_2 - b_1},$$

$$b_{1,2} = \frac{1}{2} (2\sigma I + \tau_R^{-1}) \pm \left\{ \frac{1}{4} (2\sigma I + \tau_R^{-1})^2 - 2\sigma I q \tau_R^{-1} \right\}^{1/2},$$

σ — сечение резонансного поглощения для данного колебательно-вращательного перехода, q — фактор заселенности вращательного подуровня.

Анализ экспериментального материала [1] и теоретических оценок [1, 25] позволяют представить зависимость $\kappa_K(I)$ в виде

$$\kappa_K(I) = \kappa_K^0 \exp(-I/I_K). \quad (8.41)$$

Выражения для $\kappa_p^0(v)$, κ_R^0 , q , τ_R и σ от термодинамических характеристик воздуха таковы:

$$\kappa_p^0(v, \Theta) = \kappa_p^0(v) \left(\frac{\Theta_0}{\Theta}\right)^{1,5} \exp \left[2233 \left(\frac{1}{\Theta_0} - \frac{1}{\Theta} \right) \right], \quad (8.42)$$

$$\begin{aligned} \kappa_R^0(P, \Theta, \rho_{\text{H}_2\text{O}}) = & 0,22 \cdot 10^{-6} \Theta^{1,5} \rho_{\text{H}_2\text{O}} (1 + 1,97 \cdot 10^{-3} P) + \\ & + 0,82 \cdot 10^{-6} \rho_{\text{H}_2\text{O}}^2 \exp(2066/\Theta), \end{aligned} \quad (8.43)$$

$$q = q_0 \left(\frac{\Theta_0}{\Theta}\right) \exp \left[235,3 \left(\frac{1}{\Theta_0} - \frac{1}{\Theta} \right) \right], \quad (8.44)$$

$$\tau_R \simeq \tau_R^0 \frac{P_0}{P}, \quad (8.45)$$

$$\sigma = \sigma_0 \frac{P_0}{P} \left(\frac{\Theta}{\Theta_0}\right)^{0,5}. \quad (8.46)$$

Формула (8.42) получена для линии P(20) CO₂-лазера с длиной волны 10,6 мкм и справедлива в области высот 0...15 км при постоянстве объемного содержания CO₂; κ_p^0 — коэффициент поглощения CO₂ при P_0 и Θ_0 . Выражение для κ_R^0 заимствовано из [5], $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — абсолютная влажность, г/м³; P — давление. В (8.44) — (8.46) q_0 , τ_R^0 и σ_0 — соответствуют стандартным условиям (P_0 , Θ_0).

Анализ нелинейного пропускания проводится на основе решения уравнения переноса для интенсивности [19], позволяющем учесть угловую расходимость пучка и неоднородность пространственного распределения интенсивности в поперечном сечении

$$\frac{\partial I}{\partial z} + \frac{r}{z+R} \frac{\partial I}{\partial r} + \frac{2I}{z+R} + \{\kappa_p(I) + \kappa_R(I)\} I = 0, \quad (8.47)$$

где r — радиальная координата в плоскости поперечного сечения пучка, R — фактор, учитывающий угловую расходимость. Световой пучок на входе в атмосферный канал характеризовался гауссовским распределением интенсивности в поперечном сечении

$$I(r, z=0) = I_0 \exp(-r^2/a_0^2),$$

где a_0 — начальный радиус пучка. Уравнение (8.47) решается [22] методом конечных разностей, начиная с оси пучка. При этом используется четырехточечный шаблон, позволяющий найти решение в любой точке сечения пучка и для любого z при существенном сокращении объема вычислений и сохранении достаточной точности ($\sim 1\%$).

Приведем примеры расчетов пропускания нелинейно поглощающей атмосферы.

Нелинейные эффекты приводят к уменьшению энергетических потерь лазерного излучения при прохождении по атмосферной

трассе. На рис. 8.6 *a, б* даны графики отношения $T_{нл}/T_{л}$ (нелинейного пропускания к линейному) для хорошо ($R=50$ км) и слабо-коллимированных ($R=1$ км) световых пучков на оси и на краю. Видно, что выигрыш в энергетических потерях зависит от радиуса расхожимости R , метеорологической ситуации, высоты трассы, а варьирование этих параметров дает возможность оптимизировать условия распространения.

На основе использованного в [19, 22] уравнения переноса можно проводить анализ энергетических потерь оптического пучка и изменений пространственного распределения в поперечном сече-

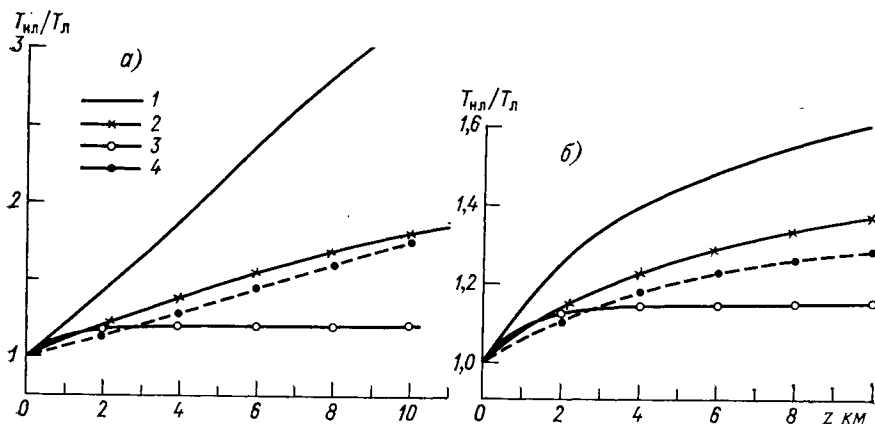


Рис. 8.6. Отношение нелинейного пропускания к линейному $I_0=5$ МВт/см²; $\tau=5 \cdot 10^{-8}$ с.

a) горизонтальная трасса, $H=0$ км; *б)* вертикальная трасса; 1) $r/r_0=0$; $R=50$ км; 2) $r/r_0=1$, $R=50$ км, лето; 3) $r/r_0=0$; $R=1$ км, лето, 4) $r/r_0=0$; $R=50$ км, зима.

нии при распространении в нелинейно поглощающей среде в пренебрежении нелинейными тепловыми эффектами, обусловленными нагревом газа за счет вторичных процессов столкновительной релаксации. Это накладывает ограничения на длительность импульсов τ , а именно, расчет на основе (8.47) справедлив при резонансном поглощении на КВ-переходах при $\tau \ll \tau_{VT}$, где τ_{VT} — время колебательно-поступательной релаксации.

Нелинейные спектроскопические эффекты существенным образом могут влиять также на спектральные, поляризационные и временные характеристики квазимонохроматического импульсного излучения [4]. Анализ этих эффектов, а тем более разработка расчетных методов для практических оценок, для реальных атмосферных условий и неоднородных трасс выполнен на уровне качественных оценок. Причиной этого является сложность задачи о нестационарном взаимодействии квазимонохроматического излучения с многоуровневыми квантовыми системами, особенно когда характер взаимодействия вдоль трассы меняется. Такой может быть ситуация при распространении излучения по вертикальным трассам

высотой свыше 20 км. На нижних участках трассы квазимонохроматическое ЛИ взаимодействует с однородно уширенной лоренцевской линией, а на высотах ~ 15 км характер уширения линии, а следовательно, и характер взаимодействия ее с ЛИ меняются, так как доплеровский контур линии поглощения уширен неоднородно.

8.3. Оптические модели молекулярной атмосферы

8.3.1. Общие принципы построения оптической модели

Под оптической моделью обычно понимают статистически обеспеченные данные по характеристикам молекулярного поглощения вдоль трассы распространения с учетом профилей термодинамических параметров (P , Θ) и концентраций (ρ_i) молекулярных составляющих атмосферы. Характеристики поглощения представляются в виде таблиц, графиков, аналитических выражений. Основные требования, которым должна удовлетворять оптическая модель, таковы: во-первых, она должна правильно отражать физические закономерности взаимодействия излучения с молекулярными газами; во-вторых (что особенно важно при разработке модели для случая узкополосного лазерного излучения), она должна базироваться на количественных данных, полученных методами спектроскопии высокого разрешения и, наконец, она должна учитывать данные о профилях $P(z)$, $\Theta(z)$ и $\rho_i(z)$ (по итогам многолетних наблюдений), а также по их временным вариациям.

В зависимости от поставленной задачи данные о распределении метеопараметров и концентраций могут быть:

а) известны на момент расчета параметров поглощающей атмосферы;

б) заданы в виде средних за многолетний период моделей, адекватно описывающих данный географический район и сезон года.

Рассчитанные по таким моделям характеристики поглощения или пропускания атмосферы описывают некую усредненную оптическую ситуацию над данным географическим районом для данного времени года. В связи с этим возникает задача о точности соответствующего оптического прогноза, которая определяется временной нестабильностью значений метеопараметров и концентрации поглощающего газа. Для повышения точности оптического прогноза, как показано в [21], необходимо использовать метеомодели, включающие в себя не только средние профили метеопараметров и концентраций, но и их ковариации по высоте. Следует отметить, что наибольшим изменениям подвержены Θ , $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$, ρ_{O_3} . Концентрации таких газов, как CO_2 , CH_4 и ряд других, также могут меняться случайным образом. Однако наблюдения за их изменениями являются единичными и при построении оптических моделей молекулярной атмосферы эти газы полагают равномерно

перемешанными. Наиболее детально [13] изучены к настоящему времени поля температуры и влажности. Именно для них выделены квазиоднородные районы для всего северного полушария и вычислены для каждого из этих районов средние профили и корреляционные матрицы по результатам многолетних наблюдений.

Спектроскопическая часть задачи, а именно выбор совокупности учитываемых спектральных линий, основных расчетных формул, метода расчета определяется характеристиками оптического излучения (в первую очередь спектральными и энергетическими). Все стороны этой задачи обсуждались выше и сейчас рассмотрим некоторые конкретные оптические модели молекулярной атмосферы.

8.3.2. Оптическая модель атмосферы в области 10,6 мкм. Случай малых интенсивностей

Приведем примеры использования результатов спектроскопии молекул и методов учета влияния молекулярного поглощения на характеристики оптического (лазерного) излучения, распространяющегося в атмосфере, для построения оптической модели молекулярной атмосферы в хорошо изученной области спектра около 10,6 мкм. В эту область попадают длины волн отдельных КВ-линий P -ветви генерации CO_2 -лазера. Основной вклад в поглощение дают атмосферные H_2O и CO_2 . Континуальное поглощение H_2O является сравнительно сильным. Для летних условий среднеширотного пояса коэффициент поглощения H_2O в приземном слое в 2,5 раза превышает величину коэффициента поглощения в центре линии атмосферного CO_2 . При переходе к зимним условиям вклады в коэффициент поглощения от H_2O и CO_2 примерно одинаковы. В целом, вклад в поглощение всей толщи вертикального столба атмосферы за счет CO_2 приблизительно вдвое больше вклада континуального поглощения H_2O для лета и почти в пять раз больше для зимы.

В табл. 8.5—8.8 показан высотный ход коэффициентов объемного поглощения воздуха κ для монохроматического излучения с длиной волны 10,6 мкм; соответствующие значения оптической толщи τ и пропускания T вертикальной трассы для четырех типов среднеширотных моделей газовой атмосферы, разработанных в ИОА СО АН СССР [13]. Здесь же приведены данные по величине среднеквадратических отклонений для κ , τ , T , обозначенные σ_κ , σ_τ , σ_T и обусловленные вариациями температуры, влажности и концентрации CO_2 . Эти отклонения (а следовательно, и возможный разброс значений κ) наиболее существенны в зимних условиях. Так значение коэффициента вариации σ_κ/κ для приземного слоя ($H=0$ км) и среднеширотных зимних условий достигает 1,5. В деталях вопрос о влиянии вариации метеопараметров на величину τ , T для лазерных длин волн в области 9... 11 мкм обсуждается в [21], где показано, что привлечение дополнительной эмпирической информации о значении κ в двух точках приземного

Модель атмосферного поглощения для монохроматического излучения с длиной волны 10,591 мкм. Зима, полярные широты

Высота, км	κ км ⁻¹	σ_{κ} км ⁻¹	τ	σ_{τ}	T	σ_T
0,00	0,298—01	0,195—01	0,0	0,0	0,100+01	0,0
1,000	0,333—01	0,111—01	0,321—01	0,127—01	0,968—00	0,123—01
2,000	0,301—01	0,675—02	0,641—01	0,197—01	0,938—00	0,184—01
3,000	0,253—01	0,515—02	0,918—01	0,242—01	0,913—00	0,219—01
4,000	0,206—01	0,396—02	0,115—01	0,276—01	0,892—00	0,243—01
5,000	0,159—01	0,315—02	0,133—00	0,302—01	0,876—00	0,263—01
6,000	0,127—01	0,233—02	0,147—00	0,322—01	0,864—00	0,277—01
7,000	0,103—01	0,179—02	0,159—00	0,335—01	0,854—00	0,284—01
8,000	0,876—02	0,157—02	0,169—00	0,342—01	0,845—00	0,286—01
9,000	0,815—02	0,166—02	0,177—00	0,345—01	0,838—00	0,287—01
10,000	0,815—02	0,180—02	0,185—00	0,345—01	0,831—00	0,286—01
11,000	0,831—02	0,180—02	0,194—00	0,346—01	0,824—00	0,282—01
12,000	0,845—02	0,186—02	0,202—00	0,347—01	0,818—00	0,281—01
13,000	0,834—02	0,196—02	0,210—00	0,350—01	0,811—00	0,282—01
14,000	0,807—02	0,207—02	0,219—00	0,355—01	0,804—00	0,284—01
15,000	0,779—02	0,219—02	0,227—00	0,369—01	0,798—00	0,288—01
16,000	0,745—02	0,230—02	0,234—00	0,373—01	0,792—00	0,294—01
17,000	0,707—02	0,242—02	0,241—00	0,385—01	0,786—00	0,301—01
18,000	0,678—02	0,255—02	0,248—00	0,399—01	0,781—00	0,309—01
19,000	0,657—02	0,269—02	0,255—00	0,415—01	0,775—00	0,319—01
20,000	0,645—02	0,284—02	0,262—00	0,432—01	0,770—00	0,330—01
21,000	0,658—02	0,302—02	0,269—00	0,452—01	0,765—00	0,343—01
22,000	0,665—02	0,321—02	0,275—00	0,474—01	0,760—00	0,357—01
23,000	0,666—02	0,338—02	0,282—00	0,496—01	0,755—00	0,372—01
24,000	0,661—02	0,358—02	0,289—00	0,521—01	0,750—00	0,388—01
25,000	0,651—02	0,376—02	0,295—00	0,547—01	0,746—00	0,404—01
26,000	0,634—02	0,390—02	0,301—00	0,577—01	0,741—00	0,423—01
27,000	0,605—02	0,402—02	0,307—00	0,614—01	0,737—00	0,447—01
28,000	0,579—02	0,410—02	0,313—00	0,646—01	0,732—00	0,467—01
29,000	0,556—02	0,413—02	0,319—00	0,671—01	0,728—00	0,482—01
30,000	0,537—02	0,412—02	0,325—00	0,690—01	0,724—00	0,493—01

Модель атмосферного поглощения для монохроматического излучения с длиной волны 10,591 мкм. Лето, полярные широты

Высота, км	κ км ⁻¹	σ_{κ} км ⁻¹	τ	σ_{τ}	T	σ_T
0,00	0,127—00	0,157—01	0,0	0,0	0,100+1	0,0
1,000	0,999—01	0,205—01	0,113—00	0,172—01	0,839—00	0,150—01
2,000	0,759—01	0,167—01	0,201—00	0,339—01	0,819—00	0,275—01
3,000	0,582—01	0,114—01	0,267—00	0,439—01	0,766—00	0,334—01
4,000	0,440—01	0,728—02	0,318—00	0,497—01	0,728—00	0,359—01
5,000	0,346—01	0,503—02	0,357—00	0,532—01	0,701—00	0,370—01
6,000	0,272—01	0,380—02	0,388—00	0,554—01	0,679—00	0,374—01
7,000	0,213—01	0,306—02	0,413—00	0,569—01	0,663—00	0,375—01
8,000	0,165—01	0,211—02	0,432—00	0,580—01	0,651—00	0,374—01
9,000	0,134—01	0,172—02	0,447—00	0,586—01	0,640—00	0,372—01
10,000	0,120—01	0,228—02	0,460—00	0,587—01	0,632—00	0,368—01
11,000	0,125—01	0,268—02	0,473—00	0,582—01	0,624—00	0,361—01
12,000	0,139—01	0,206—02	0,486—00	0,577—01	0,616—00	0,353—01
13,000	0,139—01	0,143—02	0,500—00	0,574—01	0,608—00	0,347—01
14,000	0,141—01	0,128—02	0,514—00	0,572—01	0,599—00	0,341—01
15,000	0,140—01	0,113—02	0,528—00	0,570—01	0,591—00	0,335—01
16,000	0,139—01	0,101—02	0,542—00	0,569—01	0,583—00	0,330—01
17,000	0,139—01	0,953—03	0,556—00	0,569—01	0,575—00	0,325—01
18,000	0,139—01	0,937—03	0,570—00	0,568—01	0,567—00	0,320—01
19,000	0,140—01	0,935—03	0,584—00	0,568—01	0,559—00	0,316—01
20,000	0,141—01	0,946—03	0,598—00	0,568—01	0,551—00	0,312—01
21,000	0,142—01	0,971—03	0,612—00	0,569—01	0,543—00	0,308—01
22,000	0,143—01	0,101—02	0,626—00	0,570—01	0,536—00	0,304—01
23,000	0,143—01	0,106—02	0,640—00	0,570—01	0,528—00	0,300—01
24,000	0,144—01	0,113—02	0,655—00	0,572—01	0,520—00	0,296—01
25,000	0,145—01	0,122—02	0,669—00	0,573—01	0,513—00	0,293—01
26,000	0,145—01	0,132—02	0,684—00	0,574—01	0,506—00	0,289—01
27,000	0,145—01	0,142—02	0,698—00	0,576—01	0,498—00	0,286—01
28,000	0,144—01	0,152—02	0,712—00	0,579—01	0,491—00	0,283—01
29,000	0,144—01	0,165—02	0,727—00	0,583—01	0,484—00	0,281—01
30,000	0,143—01	0,176—02	0,741—00	0,585—01	0,477—00	0,278—01

Модель атмосферного поглощения для монохроматического излучения
с длиной волны 10,591 мкм. Зима, средние широты

Высота, км	κ км ⁻¹	σ_{κ} км ⁻¹	τ	σ_{τ}	T	σ_T
0,0	0,118—00	0,179—00	0,0	0,0	0,100—04	0,0
1,000	0,837—01	0,723—01	0,100—00	0,107—00	0,910—00	0,875—01
2,000	0,612—01	0,330—01	0,171—00	0,144—00	0,851—00	0,110—00
3,000	0,484—01	0,208—01	0,226—00	0,162—00	0,808—00	0,118—00
4,000	0,374—01	0,124—01	0,269—00	0,171—00	0,775—00	0,121—00
5,000	0,295—01	0,100—01	0,302—00	0,177—00	0,750—00	0,121—00
6,000	0,230—01	0,816—02	0,328—00	0,180—00	0,731—00	0,121—00
7,000	0,177—01	0,642—02	0,349—00	0,183—00	0,717—00	0,121—00
8,000	0,137—01	0,438—02	0,365—00	0,185—00	0,706—00	0,120—00
9,000	0,110—01	0,296—02	0,378—00	0,186—00	0,697—00	0,120—00
10,000	0,957—02	0,216—02	0,388—00	0,186—00	0,690—00	0,119—00
11,000	0,868—02	0,214—02	0,397—00	0,186—00	0,683—00	0,118—00
12,000	0,850—02	0,235—02	0,406—00	0,186—00	0,677—00	0,117—00
13,000	0,831—02	0,218—02	0,414—00	0,186—00	0,672—00	0,116—00
14,000	0,788—02	0,219—02	0,422—00	0,186—00	0,667—00	0,116—00
15,000	0,745—02	0,233—02	0,430—00	0,186—00	0,661—00	0,115—00
16,000	0,716—02	0,243—02	0,437—00	0,186—00	0,656—00	0,114—00
17,000	0,719—02	0,237—02	0,445—00	0,186—00	0,652—00	0,114—00
18,000	0,726—02	0,232—02	0,452—00	0,186—00	0,647—00	0,113—00
19,000	0,735—02	0,229—02	0,459—00	0,186—00	0,642—00	0,112—00
20,000	0,747—02	0,229—02	0,467—00	0,187—00	0,638—00	0,112—00
21,000	0,763—02	0,231—02	0,474—00	0,187—00	0,633—00	0,111—00
22,000	0,780—02	0,236—02	0,482—00	0,187—00	0,628—00	0,110—00
23,000	0,799—02	0,243—02	0,490—00	0,187—00	0,623—00	0,110—00
24,000	0,820—02	0,251—02	0,498—00	0,187—00	0,618—00	0,109—00
25,000	0,842—02	0,260—02	0,506—00	0,187—00	0,613—00	0,108—00
26,000	0,859—02	0,269—02	0,515—00	0,187—00	0,608—00	0,107—00
27,000	0,861—02	0,275—02	0,523—00	0,187—00	0,603—00	0,106—00
28,000	0,860—02	0,281—02	0,532—00	0,187—00	0,597—00	0,106—00
29,000	0,861—02	0,286—02	0,540—00	0,187—00	0,592—00	0,105—00
30,000	0,863—02	0,291—02	0,549—00	0,187—00	0,587—00	0,104—00

Модель атмосферного поглощения для монохроматического излучения с длиной волны 10,591 мкм. Лето, средние широты

Высота, км	κ км ⁻¹	σ_{κ} км ⁻¹	τ	σ_{τ}	T	σ_T
0,0	0,288—00	0,140—00	0,0	0,0	0,100—01	0,0
1,000	0,188—00	0,789—01	0,235—00	0,984—01	0,794—00	0,753—01
2,000	0,125—00	0,509—01	0,389—00	0,154—00	0,685—00	0,299—01
3,000	0,878—01	0,336—01	0,495—00	0,186—00	0,620—00	0,109—00
4,000	0,647—01	0,195—01	0,570—00	0,204—00	0,577—00	0,111—00
5,000	0,497—01	0,137—01	0,627—00	0,214—00	0,546—00	0,110—00
6,000	0,385—01	0,105—01	0,671—00	0,221—00	0,523—00	0,109—00
7,000	0,302—01	0,870—02	0,706—00	0,225—00	0,506—00	0,107—00
8,000	0,239—01	0,672—02	0,733—00	0,228—00	0,492—00	0,106—00
9,000	0,192—01	0,497—02	0,755—00	0,230—00	0,482—00	0,105—00
10,000	0,158—01	0,396—02	0,773—00	0,231—00	0,473—00	0,104—00
11,000	0,132—01	0,284—02	0,788—00	0,231—00	0,467—00	0,102—00
12,000	0,112—01	0,231—02	0,800—00	0,231—00	0,461—00	0,101—00
13,000	0,984—02	0,247—02	0,810—00	0,231—00	0,456—00	0,100—00
14,000	0,902—02	0,313—01	0,820—00	0,230—00	0,452—00	0,991—01
15,000	0,847—02	0,342—02	0,828—00	0,230—00	0,448—00	0,982—01
16,000	0,813—02	0,356—02	0,837—00	0,230—00	0,444—00	0,973—01
17,000	0,815—02	0,347—02	0,845—00	0,230—00	0,440—00	0,964—01
18,000	0,853—02	0,316—02	0,853—00	0,229—00	0,437—00	0,956—01
19,000	0,892—02	0,288—02	0,862—00	0,229—00	0,433—00	0,948—01
20,000	0,934—02	0,264—02	0,871—00	0,229—00	0,429—00	0,939—01
21,000	0,977—02	0,242—02	0,881—00	0,229—00	0,425—00	0,931—01
22,000	0,102—01	0,222—02	0,891—00	0,229—00	0,421—00	0,923—01
23,000	0,107—01	0,207—02	0,902—00	0,229—00	0,416—00	0,914—01
24,000	0,112—01	0,197—02	0,912—00	0,229—00	0,412—00	0,905—01
25,000	0,117—01	0,196—02	0,924—00	0,230—00	0,407—00	0,896—01
26,000	0,122—01	0,198—02	0,936—00	0,230—00	0,402—00	0,886—01
27,000	0,126—01	0,202—02	0,948—00	0,230—00	0,397—00	0,876—01
28,000	0,129—01	0,203—02	0,961—00	0,230—00	0,392—00	0,866—01
29,000	0,132—01	0,207—02	0,974—00	0,230—00	0,387—00	0,856—01
30,000	0,134—01	0,213—02	0,987—00	0,230—00	0,382—00	0,848—01

слоя 0... 1 км позволяет повысить точность прогноза прозрачности всей толщи атмосферы для излучения CO₂-лазера почти в 1,5 раза.

В табл. 8.9, 8.10 приведены результаты расчетов атмосферного пропускания для узкополосного излучения CO₂-лазера с гауссовским спектром, ширина которого $\delta\nu \sim \gamma_{CO_2}^0$, где $\gamma_{CO_2}^0$ — ширина линии поглощения атмосферного CO₂ при $H=0$. Расчеты, выполненные для зимних и летних среднеширотных условий, показывают, что энергетические потери для излучения с конечной шириной спектра меньше потерь энергии монохроматического излучения в 1,5 раза для летних и 1,3 раза для зимних условий.

Таблица 8.9

Модель атмосферного поглощения для узкополосного излучения,
 $\nu = 945,976 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu \sim \gamma$

H км	Зенитный угол					
	0°		30°		60°	
	зима	лето	зима	лето	зима	лето
2	0,849	0,691	0,828	0,652	0,721	0,477
4	0,777	0,585	0,747	0,539	0,604	0,343
6	0,739	0,537	0,705	0,488	0,547	0,289
8	0,718	0,513	0,683	0,462	0,517	0,264
10	0,707	0,499	0,671	0,448	0,502	0,250
20	0,686	0,479	0,647	0,428	0,473	0,232
30	0,678	0,471	0,639	0,420	0,464	0,226
100	0,665	0,469	0,626	0,418	0,459	0,226

Таблица 8.10

Модель атмосферного поглощения для узкополосного излучения $\nu = 944,19 \text{ см}^{-1}$

H км	Зенитный угол					
	0°		30°		60°	
	зима	лето	зима	лето	зима	лето
2	0,850	0,688	0,829	0,649	0,723	0,474
4	0,780	0,584	0,751	0,537	0,609	0,341
6	0,743	0,537	0,710	0,488	0,553	0,289
8	0,724	0,513	0,689	0,463	0,525	0,265
10	0,714	0,500	0,677	0,450	0,511	0,252
20	0,694	0,482	0,656	0,431	0,483	0,234
30	0,687	0,475	0,648	0,424	0,475	0,229
100	0,676	0,469	0,638	0,419	0,466	0,227

Аналогичным образом строятся оптические модели молекулярной атмосферы для любых спектральных участков оптического диапазона длин волн. Огромная практическая потребность в таких моделях, вызванная бурным развитием оптических и лазерных средств для исследования атмосферы, поставила вопрос о создании автоматизированных систем для проведения оперативных расчетов характеристик атмосферного поглощения. Принципы построения таких систем и примеры их конкретной реализации являются темой следующего параграфа. Здесь необходимо отметить некоторые направления дальнейших исследований, преследующих цель повышения точности оптических моделей молекулярной атмосферы.

Первое из них связано с учетом достаточно тонких и пока еще недостаточно изученных в количественном плане эффектов трансформации контуров отдельных и перекрывающихся спектральных линий давлением воздуха (сдвиг, интерференция перекрывающихся линий, специфика уширения при переходе от столкновительного к доплеровскому контуру). Второе направление связано с накоплением и статистической обработкой информации о временных флуктуациях метеопараметров и концентраций поглощающих газов по вертикальной и наклонным трассам, а также с уточнением профилей концентраций малых газовых примесей и короткоживущих компонентов молекулярной атмосферы (например, продукты химических реакций в озоновом слое). Успешное решение этого вопроса требует накопления данных лидарных измерений газового состава атмосферы и расширения арсенала спектроскопических методов атмосферной оптики, использующих лазеры с управляемыми спектральными характеристиками. И, наконец, новым, практически не затронутым в научной литературе вопросом является вопрос разработки оптических моделей нелинейно поглощающей атмосферы. Его возникновение связано с увеличением энергии и мощности современных лазеров, применяющихся для исследований атмосферы, до уровней появления нелинейных спектроскопических эффектов.

8.3.3. Оптическая модель атмосферы в области 10,6 мкм. Случай нелинейного поглощения

При разработке оптической модели нелинейно поглощающей атмосферы для коротких ($\tau_R < \tau < \tau_V$) импульсов ЛИ следует учитывать, что коэффициент нелинейного поглощения $\kappa(I(t))$ является в течение действия импульса величиной нестационарной [16]. В [3] предложено для характеристики нелинейной поглощательной способности единичного объема воздуха использовать среднее за время действия импульса значение коэффициента поглощения

$$\bar{\kappa} = \int_0^{\tau} \kappa(I(t)) I(t) dt / \int_0^{\tau} I(t) dt,$$

представляющее собой отношение поглощенной в единице объема за время τ энергии лазерного излучения, к энергии, прошедшей через этот объем. Для случая прямоугольного импульса излучения CO_2 -лазера с длиной волны 10,6 мкм

$$\kappa(I(t)) = \kappa_p(I) + \kappa_k(I), \quad (8.48)$$

где слагаемые в (8.48) определены в (8.40), (8.41).

В табл. 8.11 даны результаты расчета $\bar{\kappa}$ как функции высоты для заданного уровня интенсивности лазерного излучения, позво-

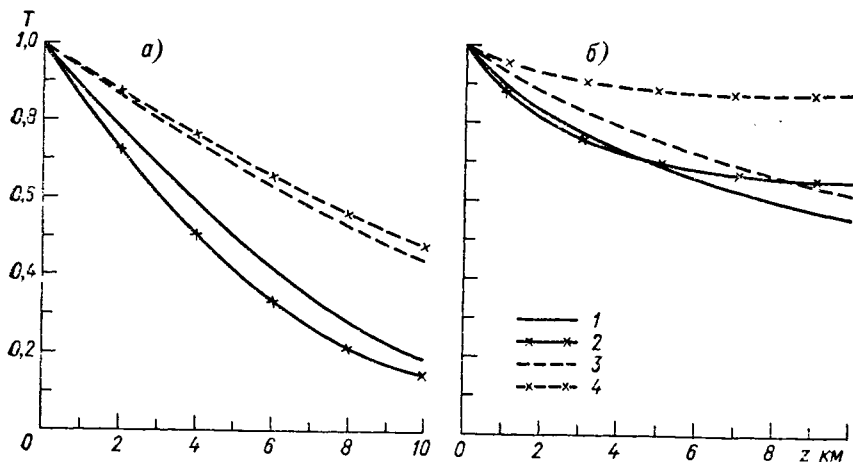


Рис. 8.7. Пропускание на оси (1, 3) и на краю (2, 4) пучка при $R=50$ км для летней (1, 2) и зимней (3, 4) среднеширотной модели атмосферы.

а) горизонтальная трасса, $H=0$; б) вертикальная трасса.

ляющие оценивать роль нелинейности коэффициентов резонансного и континуального поглощения при распространении излучения в атмосфере. На рис. 8.7 дано графическое представление модели нелинейной поглощающей атмосферы для двух типов трасс: однородной горизонтальной и неоднородной вертикальной. Рассмотренные в [22, 26] модели нелинейно поглощающей атмосферы можно рассматривать лишь как оценочные, поскольку в них заложена наиболее простая схема взаимодействия мощного лазерного излучения с КВ-переходом и первые эмпирические данные по нелинейной зависимости континуального поглощения H_2O в окне 9—11 мкм от I . Дальнейшее совершенствование такой модели требует учета реальной формы временной и спектральной развертки импульса, его поляризационных и угловых характеристик, учета всей совокупности нелинейных атмосферных эффектов, что представляет собой сложную и долговременную задачу.

Зависимость объемного коэффициента поглощения воздуха от интенсивности излучения CO_2 -лазера

H км	$B_0=0,01$		$B_0=1$		$B_0=5$		$B_0=10$	
	зима	лето	зима	лето	зима	лето	зима	лето
0	0,118	0,288	0,980—1	0,244	0,853—1	0,214	0,724—1	0,182
1	0,837—1	0,188	0,708—1	0,159	0,603—1	0,137	0,503—1	0,116
2	0,612—1	0,125	0,527—1	0,106	0,436—1	0,897—1	0,354—1	0,741—1
3	0,484—1	0,878—1	0,428—1	0,757—1	0,343—1	0,618—1	0,271—1	0,497—1
4	0,374—1	0,647—1	0,335—1	0,564—1	0,258—1	0,443—1	0,198—1	0,346—1
5	0,295—1	0,497—1	0,268—1	0,440—1	0,198—1	0,331—1	0,147—1	0,250—1
6	0,230—1	0,385—1	0,209—1	0,347—1	0,147—1	0,248—1	0,105—1	0,181—1
7	0,177—1	0,302—1	0,161—1	0,271—1	0,107—1	0,184—1	0,746—2	0,130—1
8	0,138—1	0,239—1	0,126—1	0,213—1	0,791—2	0,137—1	0,533—2	0,937—2
9	0,110—1	0,192—1	0,946—2	0,164—1	0,555—2	0,996—2	0,363—2	0,661—2
10	0,957—2	0,158—1	0,778—2	0,129—1	0,424—2	0,732—2	0,269—2	0,472—2

8.4. Автоматизированная система для исследования взаимодействия оптического излучения с молекулярной атмосферой

8.4.1. Общие принципы построения и структура системы

Одним из основных эффектов ослабления радиации в атмосфере является поглощение атмосферными газами, отличительной особенностью которого является резко выраженная частотная зависимость характеристик поглощения. Молекула каждого газа имеет свой индивидуальный спектр поглощения (свой «паспорт»). Основным элементом спектра является спектральная линия поглощения. Каждая линия, в свою очередь, определяется параметрами, зависящими от термодинамических характеристик среды (давления, температуры, концентрации поглощающих газов), которые изменяются в весьма широких пределах. Разнообразие метеорологических условий трасс распространения луча, а также специфические особенности поглощения в конкретно заданных спектральных участках требуют огромного объема как исходной спектроскопической и метеорологической информации, так и соответствующих вычислений. Таким образом, успешное численное решение задачи энергетических потерь оптических волн, обусловленных поглощением атмосферными газами, требует широкого использования автоматизации. Примером такого подхода является работа [30], в которой описывается автоматизированная система расчета функций поглощения с разрешением 20 см^{-1} .

В [14] описана автоматизированная диалоговая система, обеспечивающая решение численными методами широкого круга задач по энергетическому ослаблению оптического излучения при его распространении в поглощающей газовой атмосфере. Дадим краткую характеристику этой системы, созданной и находящейся в эксплуатации в ИОА СО АН СССР.

Описываемая система представляет собой пакет программ, позволяющих в диалоговом режиме общения с ЭВМ БЭСМ-6 проводить расчеты не только характеристик поглощения атмосферными газами, но и ослабления, обусловленного атмосферными аэрозолями и молекулярным рассеянием, а следовательно, расчет общего ослабления атмосферой. Результаты могут быть выведены на экран терминала, на цифropечать и записаны в архив.

Реализация диалогового режима работы системы потребовала решения следующих задач: 1) разработки архивов исходной информации; 2) разработки алгоритмов поиска и отбора спектральных линий, дающих вклад в ослабление излучения с заданной частотой; 3) разработки алгоритмов быстрого счета; примеры таких алгоритмов были рассмотрены в одном из предыдущих параграфов настоящей главы.

Архивы исходной информации включают в себя сведения о параметрах линий поглощения атмосферных газов (центрах, интенсивностях, полуширинах, форме контура, энергии нижних уровней молекулярных переходов; метеорологические модели и модели газового состава атмосферы (высотные профили давления, температуры, концентраций поглощающих газов); эмпирические и полуэмпирические данные о характеристиках непрерывного поглощения; модели аэрозольной атмосферы.

Архив линий поглощения. Количественное описание эффекта поглощения газами методом полинейного счета требует учета большого числа линий поглощения. Так, например, при расчете поглощения даже монохроматического излучения в области полосы озона 9,6 мкм требуется учесть около 150 линий.

В системе [14] спектральная информация находится на магнитном носителе. Архив включает в себя более 10^5 линий поглощения семи атмосферных газов: H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O , CO , CH_4 , O_2 . Для работы с этим архивом созданы специальные программные средства.

Архив метеомоделей. Множество различных метеорологических ситуаций над разными географическими районами требует каждый раз выполнять новые расчеты характеристик поглощения. Поэтому получение количественных данных о поглощении излучения в реальном масштабе времени становится делом затруднительным даже для современных ЭВМ. Однако функциональная зависимость характеристик поглощения от метеорологических параметров для многих спектральных участков видимого и инфракрасного диапазона такова, что вариации давления, температуры и концентраций поглощающих газов изменяют оптические параметры незначительно. Кроме того, в поведении самих метеопара-

метров наблюдаются определенные закономерности как во времени, так и в пространстве, отражаемые в метеорологических моделях.

В настоящее время на основе многолетних наблюдений созданы и предложены различные модели высотного распределения таких параметров, как давление, температура, влажность, концентрация озона и других малых газовых примесей. В системе расчета ослабления ЛИ используются среднеширотные модели температуры, концентрации водяного пара и озона, для высот от 0 до 60 км, уточненные, либо полученные в ИОА СО АН СССР [13]. Для высот 60—100 км использованы модели [32]. Указанные модели представлены в виде таблиц для двух сезонов года (зима, лето) и трех широтных поясов (полярного, умеренного и тропического). Для тропиков дается одна среднегодовая модель. Концентрации CO_2 , CH_4 , CO , N_2O представлены одной моделью для умеренного широтного пояса. При необходимости в систему могут быть введены уточненные профили метеопараметров над заданным географическим районом.

Архив континуального поглощения. В архиве континуального поглощения содержатся следующие данные:

по поглощению CO_2 в области далеких крыльев линий полос 1,4; 2,7; 4,3; 12 мкм;

по континуальному поглощению H_2O , районы спектра около 4 и 12 мкм;

по индуцированному давлением поглощению N_2 в области 4 мкм.

Следует отметить, что данные по коэффициентам CO_2 в области далеких крыльев линий полос 1,4, 2,7 и 4,3 мкм получены на основе теории крыльев спектральных линий, позволившей дать ясную интерпретацию и количественное описание спектрального и температурного хода коэффициентов поглощения. Эти данные представлены в виде массивов значений коэффициентов поглощения для шести значений температуры в диапазоне 200—300 К и шагом по частоте 10 см^{-1} (табл. 8.12—8.14).

В табл. 8.12 приведены рассчитанные по теории крыла линии [25] значения κ смеси $\text{CO}_2\text{—N}_2$ для спектральной области 1,4 мкм и диапазона температур Θ от 300 до 200 К. В расчетах учтены две полосы CO_2 : ($00^00\text{—}00^03$) с частотой $\nu_0 = 6972,578 \text{ см}^{-1}$, $S_0 = 20,45 \text{ см}^{-1}/(\text{г} \cdot \text{см}^2)$ и ($01^10\text{—}01^13$) с $\nu_0 = 6935,15 \text{ см}^{-1}$, $S_0 = 1,547 \text{ см}^{-1}/(\text{г} \cdot \text{см}^2)$. В табл. 8.13 включены значения $\kappa_{\text{CO}_2\text{—N}_2}$

для области 2,7 мкм. Учтены четыре полосы CO_2 :

($01^10\text{—}11^11$) с $\nu_0 = 3723,249 \text{ см}^{-1}$, $S_0 = 1795,88 \text{ см}^{-1}/(\text{г} \cdot \text{см}^2)$;

($00^00\text{—}10^01$) с $\nu_0 = 3714,781 \text{ см}^{-1}$, $S_0 = 21850,8 \text{ см}^{-1}/(\text{г} \cdot \text{см}^2)$;

($00^00\text{—}02^01$) с $\nu_0 = 3612,844 \text{ см}^{-1}$, $S_0 = 14289,2 \text{ см}^{-1}/(\text{г} \cdot \text{см}^2)$;

($01^10\text{—}03^11$) с $\nu_0 = 3580,334 \text{ см}^{-1}$, $S_0 = 1089,796 \text{ см}^{-1}/(\text{г} \cdot \text{см}^2)$.

При расчете $\kappa_{\text{CO}_2\text{—N}_2}$ в области 4,3 мкм (табл. 8.14) учитывалась одна наиболее сильная полоса CO_2 ($00^00\text{—}00^01$) — $\nu_0 = 2349,146 \text{ см}^{-1}$, $S_0 = 13138 \text{ см}^{-1}/(\text{г} \cdot \text{см}^2)$. Объемный коэффициент

Таблица 8.12

Коэффициенты поглощения смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2$ ($\text{см}^{-1}\cdot\text{атм}^{-2}$) в области 1,4 мкм,
 $\Delta\nu=8 \text{ см}^{-1}$

$\nu \text{ см}^{-1}$	$\theta \text{ К}$					
	300	280	260	240	220	200
6950	6,08—7	6,94—7	8,01—7	8,14—7	1,07—6	1,36—6
60	1,03—6	1,19—6	1,39—6	1,63—6	1,99—6	2,56—6
70	1,28—6	1,52—6	1,85—6	2,28—6	2,88—6	3,74—6
80	1,14—6	1,28—6	1,46—6	1,67—6	1,94—6	2,33—6
90	1,07—6	1,26—6	1,49—6	1,78—6	2,17—6	2,70—6
7000	2,72—7	2,96—7	3,24—7	3,55—7	3,89—7	4,29—7

Таблица 8.13

Коэффициенты поглощения смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2$ ($\text{см}^{-1}\cdot\text{атм}^{-2}$) в области 2,7 мкм,
 $\Delta\nu=8 \text{ см}^{-1}$

$\nu \text{ см}^{-1}$	$\theta \text{ К}$					
	300	280	260	240	220	200
3500	2,47—6	2,54—6	2,63—6	2,73—6	2,85—6	3,00—6
10	3,58—6	3,70—6	3,86—6	4,06—6	4,32—6	4,63—6
20	5,27—6	5,49—6	5,78—6	6,14—6	6,62—6	7,21—6
30	8,02—6	8,37—6	8,84—6	9,48—6	1,03—5	1,13—5
40	1,27—5	1,32—5	1,40—5	1,50—5	1,64—5	1,83—5
50	2,07—5	2,17—5	2,30—5	2,48—5	2,70—5	3,04—5
60	3,35—5	3,56—5	3,82—5	4,13—5	4,60—5	5,18—5
70	5,32—5	5,79—5	6,37—5	7,07—5	8,00—5	9,22—5
80	9,10—5	1,01—4	1,15—4	1,31—4	1,51—4	1,80—4
90	1,38—4	1,58—4	1,84—4	2,20—4	2,65—4	3,30—4
3600	1,37—4	1,58—4	1,89—4	2,84—4	3,63—4	
10	1,66—4	2,38—4	2,96—4	3,75—5	4,89—4	
20	1,44—4	1,68—4	2,00—4	2,44—4	3,03—4	3,84—4
30	1,55—4	1,82—4	2,16—4	2,61—4	3,22—4	4,11—4
40	1,21—4	1,40—4	1,63—4	1,92—4	2,30—4	2,82—4
50	7,56—5	8,45—5	9,58—5	1,22—4	1,28—4	1,53—4
60	6,23—5	6,95—5	7,81—5	9,03—5	1,04—2	1,25—4
70	7,97—5	8,84—5	9,96—5	1,13—4	1,30—4	1,54—4
80	1,29—4	1,39—4	1,58—4	1,83—4	2,15—4	2,58—4
90	1,94—4	2,23—4	2,61—4	3,11—4	3,77—4	4,66—4
3700	2,01—4	2,36—4	2,80—4	3,40—4	4,21—4	5,38—4
10	2,33—4	2,77—4	3,33—4	4,09—4	5,13—4	6,61—4
20	2,69—4	3,18—4	3,82—4	4,67—4	5,83—4	7,47—4
30	2,53—4	2,95—4	3,49—4	4,22—4	5,21—4	6,63—4
40	2,00—4	2,39—4	2,95—4	3,25—4	3,89—4	4,78—4
50	1,09—4	1,21—4	1,34—4	1,52—4	1,77—4	2,10—4
60	5,35—5	5,91—5	6,09—5	7,57—5	8,81—5	1,05—4
70	3,05—5	3,38—5	3,82—5	4,32—5	5,07—5	6,06—5
80	1,92—5	2,12—5	2,38—5	2,67—5	3,12—5	3,69—5
90	1,27—5	1,40—5	1,54—5	1,72—5	1,99—5	2,32—5

ν cm^{-1}	ӨК					
	300	280	260	240	220	200
3800	7,6—6	8,81—6	9,49—6	1,09—5	1,33—5	1,55—5
10	5,24—6	6,08—6	6,52—6	7,10—5	8,56—6	1,02—5
20	3,63—6	4,21—6	4,45—6	4,92—6	5,92—6	7,68—6
30	2,64—6	2,98—6	3,14—6	3,40—6	3,91—6	4,41—6
40	1,94—6	2,11—6	2,23—6	2,35—6	2,65—6	3,02—6
50	1,34—6	1,49—6	1,51—5	1,59—6	1,79—6	1,93—6
60	9,54—7	1,06—6	1,04—6	1,07—6	1,18—6	1,39—6

Таблица 8.14

Коэффициенты поглощения смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2$ ($\text{cm}^{-1}\cdot\text{атм}^{-2}$) в области 4,3 мкм,
 $\Delta\nu = 8 \text{ cm}^{-1}$

ν cm^{-1}	ӨК					
	300	280	260	240	220	200
2100	9,03—7	7,68—7	6,32—7	4,98—7	3,80—7	2,78—7
10	1,28—6	1,11—6	9,31—7	7,55—7	5,93—7	4,50—7
20	1,82—6	1,60—6	1,39—6	1,14—6	9,25—7	7,22—7
30	2,58—6	2,33—6	2,04—6	1,73—6	1,43—6	1,16—6
40	3,66—6	3,35—6	3,01—6	2,61—6	2,22—6	1,84—6
50	5,18—6	4,83—6	4,42—6	3,93—6	3,43—6	2,95—6
60	7,34—6	6,96—6	6,50—6	5,92—6	5,30—6	4,68—6
70	1,04—5	1,00—5	9,49—6	8,88—6	8,16—6	7,40—6
80	1,47—5	1,44—5	1,39—5	1,33—5	1,25—5	1,17—5
90	2,08—5	2,07—5	2,05—5	2,00—5	1,92—5	1,82—5
3200	2,95—5	2,99—5	3,01—5	2,99—5	2,94—5	2,86—5
10	4,20—5	4,31—5	4,42—5	4,50—5	4,52—5	4,49—5
20	6,00—5	6,25—5	6,51—5	6,74—5	6,92—5	7,01—5
30	8,60—5	9,08—5	9,68—5	1,01—4	1,06—4	1,09—4
40	1,24—4	1,32—4	1,42—4	1,53—4	1,63—4	1,71—4
50	1,84—4	1,95—4	2,12—4	2,32—4	2,54—4	2,76—4
60	2,71—4	2,93—4	3,21—4	3,56—4	3,79—4	4,40—4
70	4,44—4	4,68—4	5,05—4	5,61—4	6,23—4	7,05—4
80	1,06—3	9,57—4	9,49—4	9,84—4	1,07—3	1,17—3
90	2,59—3	2,38—3	2,23—3	2,15—3	2,16—3	2,20—3
2300	1,33—2	1,25—2	1,15—2	1,05—2	9,50—3	8,41—3
10	4,56—2	4,63—2	4,65—2	4,63—2	4,55—2	4,42—2
20	1,40—1	1,53—1	1,69—1	1,86—1	2,05—1	1,24—1
30	3,17—1	3,72—1	4,42—1	4,93—1	6,58—1	7,86—1
40	3,39—1	4,10—1	5,05—1	6,39—1	8,19—1	1,01—0
50	3,26—1	4,00—1	5,01—1	6,50—1	8,54—1	1,08—0
60	4,61—1	5,52—1	6,71—1	8,34—1	1,05—0	1,29—0
70	2,78—1	3,18—1	3,68—1	4,33—1	5,14—1	5,98—1
80	9,77—2	1,00—1	1,02—1	1,04—1	1,04—1	1,02—1
90	7,68—3	7,01—3	6,49—3	6,18—3	6,14—3	6,23—3
2400	1,36—3	1,54—3	1,77—3	2,07—3	2,47—3	2,88—3
10	8,22—4	9,31—4	1,06—3	1,24—3	1,47—3	1,70—3
20	5,30—4	5,96—4	6,76—4	7,80—4	9,08—4	1,04—3
30	3,54—4	3,94—4	4,42—4	5,03—4	5,75—4	6,51—4
40	2,41—4	2,65—4	2,94—4	3,30—4	3,72—4	4,13—4

ν см ⁻¹	ЭК					
	300	230	260	240	220	200
50	1,66—4	1,81—4	1,98—4	2,18—4	2,41—4	2,63—4
60	1,16—4	1,25—4	1,35—4	1,46—4	1,57—4	1,69—4
70	8,17—5	8,67—5	9,21—5	9,75—5	1,04—4	1,08—4
80	5,77—5	6,04—5	6,30—5	6,56—5	6,79—5	6,97—5
90	4,09—5	4,22—5	4,33—5	4,42—5	4,47—5	4,47—5
2500	2,91—5	2,95—5	2,98—5	2,97—5	2,93—5	2,86—5
10	2,07—5	2,06—5	2,05—5	1,99—5	1,93—5	1,84—5
20	1,47—5	1,45—5	1,40—5	1,34—5	1,26—5	1,16—5
30	1,05—5	1,01—5	9,68—6	9,03—6	8,26—6	7,40—6
40	7,49—6	7,11—6	6,65—6	6,07—6	5,39—6	4,67—6

поглощения CO_2 вычисляется через табличные значения $\kappa_{\text{CO}_2-\text{N}_2}$ (км⁻¹) по формуле

$$\kappa_{\text{CO}_2} = 32,142 \cdot 10^{-6} \kappa_{\text{CO}_2-\text{N}_2} P^2, \quad (8.49)$$

где P — давление воздуха. В (8.49) значение объемной концентрации CO_2 взято постоянным и равным 0,033 %.

Для расчета объемного коэффициента CO_2 в области 12 мкм, обусловленного крыльями полос CO_2 с центрами в области 15 мкм используется приближенная формула Берча [29]

$$\kappa_{\text{CO}_2} = 23,6 \cdot 10^{-10} K_{\text{CO}_2}(\nu, \Theta) \frac{P}{\Theta}, \quad (8.50)$$

где

$$K_{\text{CO}_2}(\nu, \Theta) = K_{\text{CO}_2}(\nu) \left[\frac{\Theta}{296} \right]^{-m_\nu}, \quad (8.51)$$

а значения K_{CO_2} и параметра m_ν заданы в табл. 8.15.

Таблица 8.15

Значения параметров $K_{\text{CO}_2}^0$ и m_ν , используемых для расчета коэффициента континуального поглощения CO_2 в области 12 мкм

ν см ⁻¹	$K_{\text{CO}_2}^0(\nu) \cdot 10^{26}$	m_ν	ν см ⁻¹	$K_{\text{CO}_2}^0(\nu) \cdot 10^{26}$	m_ν
780	26,0	1,7	840	6,7	1,2
790	20,0	1,8	850	5,5	1,1
800	15,5	1,8	860	4,52	0,92
810	12,4	1,7	870	3,75	0,76
820	10,0	1,6	880	3,00	0,59
830	8,1	1,4	890	2,59	0,37

Совокупность рассмотренного табличного материала составляет основу архива континуального поглощения CO_2 .

Архив континуального поглощения H_2O включает в себя информацию по области 4 мкм и 8... 12 мкм. Коэффициент континуального поглощения в области 4 мкм определяется из эмпирической формулы [30]

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{H}_2\text{O}}(\nu, \Theta) 0,1 [P_{\text{H}_2\text{O}} + 0,12 (P - P_{\text{H}_2\text{O}})] \rho_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (8.52)$$

где

$$K_{\text{H}_2\text{O}}(\nu, \Theta) = K_{\text{H}_2\text{O}}^0(\nu) \exp \left[4,56 \left(\frac{296}{\Theta} - 1 \right) \right], \quad (8.53)$$

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрация H_2O ($\text{г}/\text{м}^3$); P , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление воздуха и парциальное давление водяного пара в атмосферах. Значения параметра $K_{\text{H}_2\text{O}}^0(\nu)$ при $\Theta = 296$ К для различных частот, заимствованные из [30] и скорректированные по данным работы [36], приведены в табл. 8.16.

Таблица 8.16

Значения параметра $K_{\text{H}_2\text{O}}^0(\nu)$ $\text{см}^2/(\text{г} \cdot \text{атм})$ для области 4 мкм

ν см^{-1}	2350	2400	2450	2500	2550	2600	2650
$K_{\text{H}_2\text{O}}^0$	0,00	0,475	0,375	0,30	0,25	0,225	0,25
ν см^{-1}	2700	2750	2800	2850	2900	2950	3050
$K_{\text{H}_2\text{O}}^0$	0,30	0,375	0,425	0,50	0,60	0,70	0,825

Континуальное поглощение H_2O в области 10 мкм рассчитывается по эмпирической формуле [6] с частотной зависимостью, рекомендованной в [30]:

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}}(\nu, \Theta) = f(\nu) \{ 1,76 \cdot 10^{-3} [1 + 1,78 \cdot 10^{-3} P] \rho_{\text{H}_2\text{O}} + 0,42 \cdot 10^{-6} \rho_{\text{H}_2\text{O}}^2 \exp [2273/\Theta] \}, \quad (8.54)$$

где

$$f(\nu) = 0,558 + 745,1 \exp (-7,87 \cdot 10^{-3} \nu). \quad (8.55)$$

Индукцированное давлением поглощение азота наблюдается для атмосферных условий в области 4 мкм. Расчет коэффициента индуцированного поглощения κ_{N_2} производится на основе данных табл. 8.17 из [30]. Зависимость κ_{N_2} от P , Θ учитывается формулой

$$\kappa_{\text{N}_2} = \kappa_{\text{N}_2}^0 (P/P_0)^2 (\Theta_0/\Theta). \quad (8.56)$$

Значения $\kappa_{\text{N}_2}^0$, соответствующие давлению и температуре Θ_0 , приведены в табл. 8.17 с шагом по частоте $\Delta \nu = 5$ см^{-1} для спектрального диапазона 2080... 2740 см^{-1} .

Коэффициент индуцированного поглощения азота (км^{-1}) для диапазона частот
2080... 2740 см^{-1}

ν см^{-1}	$\kappa_{\text{N}_2}^0$ км^{-1}	ν см^{-1}	$\kappa_{\text{N}_2}^0$ км^{-1}	ν см^{-1}	$\kappa_{\text{N}_2}^0$ км^{-1}
2080	2,93—4	2300	9,56—2	2520	1,95—2
85	3,86—4	05	1,08—1	25	1,75—2
90	5,09—4	10	1,20—1	30	1,60—2
95	6,26—4	15	1,36—1	35	1,40—2
2100	8,85—4	20	1,52—1	40	1,20—2
05	1,06—3	25	1,60—1	45	1,05—2
10	1,31—3	30	1,69—1	50	9,50—2
15	1,73—3	35	1,60—1	55	9,50—2
20	2,27—3	40	1,51—1	60	8,00—3
25	2,73—3	45	1,37—1	65	7,00—3
30	2,73—3	50	1,23—1	70	5,50—3
35	3,36—3	55	1,19—1	75	6,00—3
40	5,46—3	60	1,16—1	80	5,50—3
45	7,19—3	65	1,14—1	85	4,75—3
50	9,00—3	70	1,12—1	90	4,00—3
55	1,13—3	75	1,12—1	95	3,75—3
60	1,56—2	80	1,11—1	2600	3,50—3
65	1,66—2	85	1,11—1	05	3,00—3
70	1,96—2	90	1,12—1	10	2,50—3
75	2,16—2	95	1,14—1	15	2,25—3
80	2,36—2	2400	1,13—1	20	2,00—3
85	2,63—2	05	1,12—1	25	1,85—3
90	2,90—2	10	1,09—1	30	1,70—3
95	3,15—2	15	1,07—1	35	1,60—3
2200	3,40—2	20	1,02—2	40	1,50—3
05	3,66—2	25	9,90—2	45	1,50—3
10	4,26—2	30	9,50—2	50	1,54—3
15	4,60—2	35	9,00—2	55	1,50—3
20	4,95—2	40	8,65—2	60	1,47—3
25	4,95—2	45	8,20—2	65	1,34—3
30	5,30—2	50	7,65—2	70	1,25—3
35	5,65—2	55	7,05—2	75	1,06—3
40	6,00—2	60	6,50—2	80	9,06—4
45	6,30—2	65	6,10—2	85	7,53—4
50	6,60—2	70	5,50—2	90	6,41—4
55	6,89—2	75	4,95—2	95	5,09—4
60	7,18—2	80	4,50—2	2700	4,04—4
65	7,39—2	85	4,00—2	05	3,26—4
70	7,60—2	90	3,75—2	10	2,86—4
75	7,84—2	95	3,50—2	15	2,32—4
80	8,08—2	2500	3,10—2	20	1,94—4
85	8,39—2	05	2,65—2	25	1,57—4
90	8,70—2	10	2,50—2	30	1,31—4
95	9,13—2	15	2,20—2	35	1,02—4
				40	8,07—5

Архив аэрозольных моделей. Наряду с поглощением газами при оценках энергетических потерь оптического излучения необходимо учитывать вклад аэрозольного ослабления. Коэффициенты аэрозольного ослабления существенно зависят от размеров, химического состава и концентрации частиц аэрозоля, которые характеризуются большой изменчивостью во времени и пространстве. Используемый в системе архив аэрозольных моделей содержит две дополняющие друг друга модели для спектрального диапазона высот от 0 до 30 км [20], вторая — от 30 до 100 км [30].

Учет коэффициента молекулярного рассеяния производится на основе формулы

$$\alpha_{\text{мр}}(\nu, \Theta, P) = \alpha_{\text{мр}}(\nu, P_0, \Theta_0) \frac{P}{P_0} \frac{\Theta_0}{\Theta}, \quad (8.57)$$

где

$$\alpha_{\text{мр}}(\nu, \Theta_0, P_0) = 32,585 \cdot 10^{-4} \nu^4 (n^2 - 1)^2, \quad (8.58)$$

— коэффициент молекулярного рассеяния для стандартных атмосферных условий [12], а n — показатель преломления воздуха, частотная зависимость которого хорошо известна [38].

Архив поглощения. Суммарный коэффициент поглощения α и суммарная оптическая толщина с учетом вклада молекулярного поглощения (мп), молекулярного рассеяния (мр) и аэрозоля (а) вычисляются как

$$\alpha(\nu, z) = \alpha_{\text{мп}}(\nu, z) + \alpha_{\text{а}}(\nu, z) + \alpha_{\text{мр}}(\nu, z), \quad (8.59)$$

$$\tau(\nu, z_1, z_2) = \tau_{\text{мп}}(\nu, z_1, z_2) + \tau_{\text{а}}(\nu, z_1, z_2) + \tau_{\text{мр}}(\nu, z_1, z_2), \quad (8.60)$$

где z_1, z_2 — координаты начала и конца трассы.

Результаты расчетов суммарного поглощения и ослабления оптического излучения записываются на магнитный носитель, для чего разработаны специальные программные средства, позволяющие формировать архив результатов расчета коэффициентов поглощения, данных по оптической толщине и пропусканию различных типов трасс.

8.4.2. Анализ исходной спектральной информации

Полосы поглощения большинства атмосферных газов, как правило, перекрываются. Поэтому в окрестность заданной частоты либо в заданный спектральный интервал $\Delta\nu$ могут попадать линии поглощения данного газа, относящиеся к различным полосам. Диапазон значений интенсивностей линий оказывается при этом весьма широк и количество линий поглощения очень велико. Однако среди линий, попадающих в окрестность заданной частоты, могут оказаться такие, вклад в поглощение которых пренебрежимо мал. Вполне естественно не учитывать такие линии при проведении расчетов, что резко сократит время счета. В системе предусмотрены

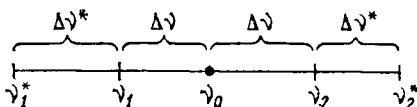
различные алгоритмы селекции линий поглощения; выбор алгоритма селекции зависит от режима работы.

А. Режим расчета поглощения монохроматического излучения. Из заданного интервала $[v - \Delta v, v + \Delta v]$ в окрестности частоты v считаются из архива линий поглощения параметры ν_i, S_i, γ_i всех линий и вычисляется величина

$$K = \sum_{i=1}^N K_i = \sum_{i=1}^N \frac{S_i \gamma_i}{(v - \nu_i)^2 + \gamma_i^2}, \quad (8.61)$$

где N — полное число линий в интервале.

Рис. 8.8. Схема разбиения спектрального интервала при выборе учитываемых линий для расчета поглощения узкополосного излучения.



Для расчета поглощения отбирают те линии, для которых выполняется неравенство:

$$\frac{\tilde{K}}{K} \geq 1 - \delta, \quad \text{где } \tilde{K} = \sum_{i=1}^{N_0} \tilde{K}_i. \quad (8.62)$$

Здесь N_0 — число линий, имеющих наибольшие значения \tilde{K}_i в интервале отбора Δv на частоте v ; δ — параметр, характеризующий погрешность расчетов вследствие «отбрасывания» слабых линий. \tilde{K}_i представляет собой упорядоченные в порядке убывания коэффициенты.

Этот критерий позволяет исключить из расчетов поглощения те линии, вкладом которых на заданной частоте с погрешностью δ можно пренебречь ($2\Delta v \leq 10 \text{ см}^{-1}$).

Б. Режим расчета поглощения широкополосного излучения. Под широкополосным излучением будем понимать излучение с шириной спектра $2\Delta v > 10 \text{ см}^{-1}$. Для расчета пропускания отбор линий ведется по критерию

$$\frac{\tilde{S}}{S} \geq 1 - \delta, \quad (8.63)$$

где $S = \sum_{i=1}^N S_i$ — общая интенсивность всех линий в интервале $2\Delta v$;

$\tilde{S} = \sum_{i=1}^{N_0} S_i$ — интенсивность отобранных для расчета линий поглощения. Здесь S_i представляют собой расположенные в порядке убывания интенсивности прочитанных линий в интервале $2\Delta v$.

В. Режим расчета поглощения для узкополосного излучения. Это промежуточный режим, для которого $\Delta v \leq 5 \text{ см}^{-1}$. Пусть задан интервал $\nu_2 - \nu_1 = 2\Delta v$ (рис. 8.8) с центральной частотой ν_0 .

Отбор линии ведется по следующему правилу. Считываются все линии из интервалов $[v_1^*, v_1]$, $[v_2, v_2^*]$ и рассчитываются коэффициенты:

$$K_1 = \sum_{v_i \in [v_1^*, v_1]} \frac{S_i \gamma_i}{(v_1 - v_i)^2 + \gamma_i^2};$$

$$K_2 = \sum_{v_i \in [v_2, v_2^*]} \frac{S_i \gamma_i}{(v_2 - v_i)^2 + \gamma_i^2};$$

$$K_{i1}^* = \frac{S_i \gamma_i}{(v_1 - v_i)^2 + \gamma_i^2}; \quad K_{i2}^* = \frac{S_i \gamma_i}{(v_2 - v_i)^2 + \gamma_i^2};$$

$$v_i \in [v_1^*, v_1]; \quad v_i \in [v_2, v_2^*].$$

Критерии отбора для линий слева от частоты v_1 и справа от частоты v_2 имеют вид:

$$\frac{\sum \tilde{K}_{i1}^*}{K_1} \geq 1 - \delta, \quad \frac{\sum \tilde{K}_{i2}^*}{K_2} \geq 1 - \delta, \quad (8.64)$$

где \tilde{K}_{i1}^* , \tilde{K}_{i2}^* — упорядоченные в порядке убывания коэффициенты K_{i1}^* , K_{i2}^* , вычисленные по линиям слева от v_1 и справа от v_2 соответственно.

Отбор линий, расположенных внутри интервале $[v_1, v_2]$, ведется по критерию (8.63). Селекция линий по описанным критериям позволяет значительно сократить число линий, используемых для расчета поглощения, а значит, сэкономить время счета. Так, при расчете поглощения в области 9—11 мкм для некоторых спектральных участков число отобранных линий отличалось от числа прочитанных линий в 5...10 раз.

8.4.3. Функциональная схема диалоговой системы

Функциональная схема диалоговой системы для расчета энергетических потерь оптического излучения в атмосфере приведена на рис. 8.9. Диалог работает по принципу «меню», предоставляя

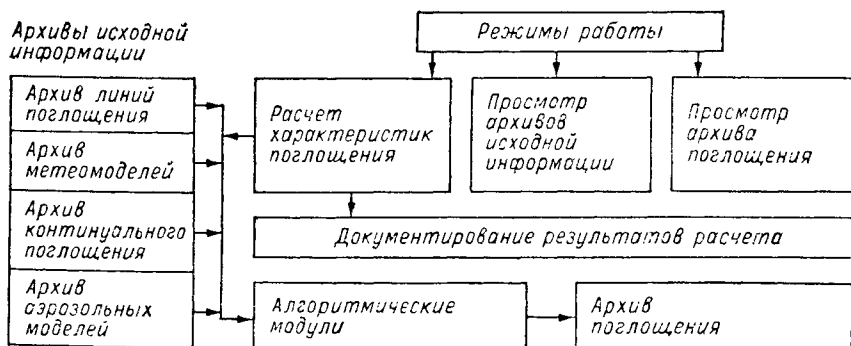


Рис. 8.9. Функциональная схема диалоговой системы для расчета энергетических потерь оптического излучения в атмосфере.

пользователю информацию о входных данных в виде вопросов. Физику-пользователю необходимо отвечать «да», «нет», либо вводить цифровую информацию.

В системе предусмотрено три режима работы: расчет характеристик поглощения, рассеяния и общего ослабления; просмотр архивов исходной информации и просмотр архива поглощения. Программы расчета характеристик поглощения созданы на основе алгоритмических языков фортран-IV и фортран-Дубна, они обеспечивают следующие режимы работы: расчет для монохроматического излучения, узкополосного излучения с прямоугольным и гауссовским спектром и широкополосного излучения по прямым и локационным однородным и неоднородным трассам.

Описанная диалоговая система имеет ряд преимуществ по сравнению с известными пакетами программ для решения подобных задач, одним из которых является диалоговое взаимодействие физика с ЭВМ. Это позволяет работать с пакетом программ без специальной подготовки в области программирования. Кроме того, система обеспечивает значительное сокращение времени получения конечного результата и возможность его использования для решения других задач.

Описанная версия системы получит дальнейшее развитие в следующих трех направлениях. Первое из них связано с расширением и уточнением архива линий поглощения атмосферных газов и созданием архива линий поглощения примесных газов. В связи с этим начата работа по созданию автоматизированной системы поиска микроокон прозрачности и информативных спектральных участков для лазерного газоанализа. Второе направление имеет отношение к подготовке и расширению архива метеорологических моделей и включению в него наряду со средними профилями метеорологических параметров также и их ковариационных матриц, что даст возможность строить статистически обеспеченные модели поглощения. Третье направление включает в себя расширение архива моделей атмосферного аэрозоля с целью увеличения диапазона изменения входных данных при расчете энергетических потерь оптического излучения в атмосфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К главе 1

1. Антипов А. Б., Капитанов В. А., Пономарев Ю. Н. и др. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов.—Новосибирск: Наука, 1984.—128 с.
2. Войцеховская О. К., Зуев В. Е., Макушкин Ю. С. и др. Комплекс программ для создания и эксплуатации базы ПСЛ.—Изв. вузов, сер. Физика, 1985, № 4582—85 Деп.—59 с.
3. Войцеховская О. К., Макушкин Ю. С., Попков А. И. и др. Организация диалога в автоматизированной системе для изучения взаимодействия излучения с атмосферой.—Изв. вузов, сер. Физика, 1984, № 1329—84 Деп.—16 с.
4. Дианов-Клоков В. И. Спектр поглощения кислорода при давлениях 2—35 атм в области 12600—3600 Å.—Оптика и спектроскопия, 1964, т. 16, вып. 3, с. 409—416.
5. Зуев В. Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере.—М.: Сов. радио, 1970.—496 с.
6. Зуев В. Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере.—М.: Радио и связь, 1981.—288 с.
7. Лукьяненко С. Ф., Макогон М. М., Синица Л. Н. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия. Основы метода и применения.—Новосибирск: Наука, 1985.—120 с.
8. Макушкин Ю. С., Тютюрев Вл. Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии.—Новосибирск: Наука, 1984.—240 с.
9. Несмелова Л. И., Творогов С. Д., Фомин В. В. Спектроскопия крыльев линий.—Новосибирск: Наука, 1977.—142 с.
10. Розина А. В. Комплекс процедур по формированию и управлению базой ПСЛ.—ГосФАП, № 50850000575, 1985.
11. Саму-Peyret C., Flaud J. M., Mandin J. Y. et al. The High-Resolution Spectrum of Water Vapor between 16 500 and 25 250 cm^{-1} .—J. Mol. Spectrosc., 1985, v. 113, p. 208—228.
12. Drayson S. R. Atmospheric transmission in the CO_2 bands between 12 μm and 18 μm .—Appl. Opt., 1966, v. 5, p. 385—392.
13. Fox K. Theory of microwave transitions in the vibronic ground state of tetrahedral molecules.—Phys. Rev. A., 1972, v. 6, p. 907—919.
14. Hardwick J. C., Brand J. C. D. Anharmonic potential and the large amplitude bending vibration in nitrogen dioxide.—Can. J. Phys., 1976, v. 54, N 1, p. 80—91.
15. McClatchey R. A., Benedict W. S., Clough S. A. et al. Atmospheric absorption line parameters compilation.—AFCRL—73—0096, 1973.

16. Ramaswamy K., Jayaraman S. Molecular constants of some XY_2 molecules through Green's function procedure.— *Z. Phys. Chem.*, 1972. Bd. 249, p. 188—194.
17. Rothman L. S., Gamache R. R., Barbe A. et al. AFGL atmospheric absorption line parameters compilation: 1982 edition.— *Appl. Opt.*, 1983, v. 22, N 15, p. 2247—2256.
18. Rothman L. S., Goldman A., Gillis J. R. et al. AFGL trace gas compilation: 1982 version.— *Appl. Opt.*, 1983, v. 22, N 11, p. 1616—1627.

К главе 2

1. Алиев М. Р., Алексанян В. Т. Вычисление колебательно-вращательной энергии молекул.— *Оптика и спектроскопия*, т. 24, вып. 4, с. 520—529.
2. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия.— М.: Мир, 1981, 451 с.
3. Быков А. Д., Макушкин Ю. С., Улеников О. Н. и др. О методе определения вращательных и центробежных постоянных из спектра молекулы типа асимметричного волчка.— *Оптика и спектроскопия*, 1983, т. 55, вып. 4, с. 644—647.
4. Быков А. Д., Макушкин Ю. С., Улеников О. Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах.— Новосибирск: Наука, 1985.— 159 с.
5. Величко Т. И., Галин В. Я., Макушкин Ю. С. и др. Аналитические вычисления на ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Двухатомные молекулы.— Новосибирск: Наука, 1986.
6. Вильсон Е., Дешюс Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул.— М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
7. Войцеховская О. К., Макушкин Ю. С., Сулакшина О. Н. К вопросу определения электрооптических параметров молекул водяного пара.— *Изв. вузов, Физика*, 1976, № 11, с. 152—155.
8. Войцеховская О. К., Макушкин Ю. С., Сулакшина О. Н. Анализ различных наборов электрооптических параметров молекулы водяного пара.— В кн.: Внутримолекулярные взаимодействия и инфракрасные спектры атмосферных газов.— Томск, Изд-во ИОА СО АН СССР, 1975, с. 78—87.
9. Гантмахер Ф. Р. Теория матриц.— М.: Наука, 1967.
10. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.— М.: Изд-во иностр. лит., 1949.— 648 с.
11. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ.— М.: Статистика, 1973.
12. Ельяшевич М. А. Вращательно-колебательная энергия молекул.— *Труды ГОИ*, 1938, т. 12, № 106, с. 3—134.
13. Землянухина И. Я., Свердлов Л. М., Финкель А. Г. Исследование полярных свойств связей в молекулах с гидроксильной группой методом ИК-спектров.— *Теорет. и эксперим. химия*, 1974, т. 10, № 2, с. 193—200.
14. Зуев В. Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере.— М.: Радио и связь, 1981.— 288 с.
15. Ипполитов И. И. О постоянных в разложении дипольного момента молекулы H_2O в ряд по нормальным координатам.— *Изв. вузов. Физика*, 1967, № 7, с. 145—149.

16. Макушкин Ю. С., Науменко О. В., Улеников О. Н. О зависимости вида модельного вращательного гамильтониана молекулы типа асимметричного волчка от ее энергетического спектра.— *Оптика и спектроскопия*, 1982, т. 51, № 1, с. 165—168.
17. Макушкин Ю. С., Науменко О. В., Улеников О. Н. и др. К вопросу о решении обратной спектроскопической задачи для многоатомных молекул.— *Изв. вузов. Физика*, 1983, № 9, с. 91—96.
18. Макушкин Ю. С., Тютюрев В. Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии.— Новосибирск: Наука, 1984.— 239 с.
19. Мюллер А. Изотопическое замещение.— В кн.: *Колебательная спектроскопия. Современные воззрения*. М.: Мир, 1981, с. 161—187.
20. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул.— М.: Наука, 1970.
21. Хачкурузов Г. А. Силовые постоянные молекулы воды и частоты нормальных колебаний ее изотопических разновидностей.— *Сб. работ по физ. химии*.— Л.: ГИХЛ, 1959, с. 96—108.
22. Alexandrov A. P., Aliev M. R. Transformation Properties of Centrifugal Distortion Constants of Polyatomic Molecules.— *J. Mol. Spectr.*, 1973, v. 47, N 1, p. 1—21.
23. Amat G., Nielsen H. H., Torrago G. Rotation—vibration spectra of polyatomic molecules.— New York: M. Dekker, Inc., 1979.— 488 p.
24. Amat G. Energy levels of polyatomic molecules. Final report, Contract AF-61(052)-369, Paris, 1966.
25. Brown J. M., Collonin E. A., Watson J. K. G., Wayne F. D. An effective hamiltonian for diatomic molecules.— *J. Mol. Spectr.*, 1979, v. 74, p. 294—318.
26. Braslawsky J., Ben-Aryen Y. First-order intensity perturbations for the vibration-rotation lines of asymmetric rotor: theory and application.— *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, N 5, p. 2233—2241.
27. Camy-Peyret C., Flaud J. M. Vibration-rotation intensities for the $3\nu_3$, $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ bands of $H_2^{16}O$.— *J. Mol. Spectr.*, 1977, v. 67, N 1, p. 117—131.
28. Chedin A., Cihla Z. Potential energy function of polyatomic molecules. Automatic determination of the unitary transformation operator for the perturbation treatment of the Hamiltonian.— *J. Mol. Spectr.*, 1973, v. 145, N 3, p. 475—488.
29. Clough S., Beers Y., Klein P. et al. Dipole moment of water from Stark measurements of H_2O , HDO and D_2O .— *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, N 5, p. 2254—2259.
30. Darling B. T., Dennison D. M. The Water Vapour Molecule.— *Phys. Rev.*, 1940, v. 57, N 1, p. 128—139.
31. Deweins R. E., Wolfram T. Exact Isotopic Rule for Molecules.— *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, N 3, p. 853—859.
32. Dunham J. L. The energy levels of a rotation vibrator.— *Phys. Rev.*, 1932, v. 41, N 6, p. 721—731.
33. Fano U., Racah G. Irreducible Tensorial Sets.— New York: Academic Press, 1959.— 171 p.

34. Flaud J. M., Camy-Peyret C. Vibration-rotation intensities in H₂O-type molecules application to the $2\nu_2$, ν_1 and ν_3 bands of H₂¹⁶O.—*J. Mol. Spectr.*, 1975, v. 55, N 1—3, p. 278—310.
35. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. The $2\nu_2$, ν_1 and ν_3 bands of H₂¹⁶O. Rotational study of the (000) and (020) states.—*Mol. Phys.*, 1973, v. 26, p. 811—823.
36. Hanter W. G., Patterson G. W., Paixao F. J. Frame Transformation Rotations and Multipole Transitions in Symmetry Polyatomic molecules.—*Rev. Mod. Phys.*, 1978, v. 50, N 1, p. 37—83.
37. Henning P., Stuy G. Anharmonic Force Field and Isotopic Relation of Ozone.—*Z. Naturforsch.*, 1976, v. 31, Part A, N 2, p. 244—250.
38. Jorgensen F. Effective hamiltonians.—*Mol. Phys.*, 1975, v. 29, N 4, p. 1137—1164.
39. Kirchhoff W. H. On the calculation and interpretation of centrifugal distortion constants: a statistical basis for model testing. The calculation of the force field.—*J. Mol. Spectr.*, 1972, v. 41, p. 333.
40. Kwan Y. Y. The interacting states of an asymmetric-top molecule. XY₂ of the group C_{2v}.—*J. Mo. Spectr.*, 1978, v. 71, p. 260.
41. Loomis F. W. Absorption spectrum of HCl.—*Astrophys. J.*, 1920, v. 52, N 3, p. 248—250.
42. Löwdin P.-O. Studies in perturbation theory. XIII.—*Int. J. Quant. Chem.*, 1968, v. 2, N 6, p. 867—931.
43. Löwdin P.-O., Goschinski O. Studies in perturbation theory XIV.—*Int. J. Quant. Chem.*, 1971, v. 5, p. 685—705.
44. Makushkin Yu. S., Naumenko O. V., Ulenikov O. N. On some New Aspects in the Conventional Theory of Vibration—Rotation States of Molecules.—*J. Mol. Spectr.*, 1984, v. 103, N 2, p. 221—230.
45. Pack R. T., Hirschfelder J. O. Separation of rotational coordinates from the N-electron diatomic Schrödinger equation.—*J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, N 9, 4009—4020.
46. Papousek D., Aliev M. R. Molecular vibration-rotation spectra.—Elsevier-Academia, 1982.—300 p.
47. Pliva J. Molecular constants in nitrous oxide ¹⁴N₂¹⁶O.—*J. Mol. Spectrosc.*, 1968, v. 27, N 1—4, p. 461—488.
48. Primas H. Generalized perturbation theory of operator form. —*Rev. Mod. Phys.*, 1963, v. 35, N 3, p. 710—712.
49. Redlich O. Eine allgemeine Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen isotopen Molekeln.—*Z. Phys. Chem.*, 1935, Bd B28, S. 371—382.
50. Watson J. K. G. Simplification of the Molecular Vibration-Rotation Hamiltonian.—*Mol. Phys.*, 1968, v. 15, N 5, p. 479—490.
51. Watson J. K. G. The vibration-rotation hamiltonian of linear molecules.—*Mol. Phys.*, 1970, v. 19, N 4, p. 465—487.
52. Watson J. K. G. The isotope dependence of the equilibrium rotational constants in states of diatomic molecules.—*J. Mol. Spectr.*, 1973, v. 45, N 1.
53. Wilson R. B. Calculation of Vibrational Isotope Effect in Polyatomic Molecules by a Perturbation Method.—*Phys. Rev.* 1934, v. 45, N 6, p. 427.
54. Wilson E. B., Howard J. B. The vibration-rotation energy levels of polyatomic molecules.—*J. Chem. Phys.*, 1936, v. 4, N 4, p. 260—268.

1. Арайс Е. А., Бикинцев Ш. И., Величко Т. И. и др. Вычисление связи между спектроскопическими параметрами и потенциалом молекулы в аналитическом виде на ЭВМ.— В сб. тезисов XIX Всесоюзного съезда по спектроскопии, ч. I. Томск, ТФ СО АН СССР, 1983.
2. Арайс Е. А., Сибиряков Г. В. Авто-аналитик.— Новосибирск, 1973.— 285 с.
3. Брюханов В. Н., Галин В. Я., Зуев В. Е. и др. Аналитические вычисления с помощью ЭВМ в молекулярной спектроскопии.— ДАН СССР, 1980, т. 254, № 4, с. 842—846.
4. Брюханов В. Н., Галин В. Я., Зуев В. Е. и др. Аналитические вычисления на ЭВМ в теории колебательно-вращательных спектров молекул.— Оптика и спектроскопия, 1981, т. 52, вып. 1, с. 58—63.
5. Величко Т. И., Тютерев Вл. Г. Влияние формы аппроксимирующего потенциала на расчет колебательных уровней двухатомных молекул.— Изв. вузов. Физика, 1983, № 11.— с. 3—7.
6. Галин В. Я., Головкин В. Ф., Макушкин Ю. С. и др. Определение потенциальных функций двухатомных молекул в высоких порядках теории возмущений.— Оптика и спектроскопия, 1983, т. 55, вып. 4, с. 633—637.
7. Галин В. Я., Макушкин Ю. С., Тютерев Вл. Г. и др. Программа аналитических контактных преобразований гамильтониана двухатомной молекулы.— Деп. ВИНТИ № 2013—17, 1977.— 32 с.
8. Галин В. Я., Макушкин Ю. С., Тютерев Вл. Г. Колебательно-вращательные волновые функции двухатомных молекул. Часть 2.— Энергии. Часть 3.— Генераторы преобразований.— г. Томск, Препринт ИОА СО АН СССР, № 13, 14, 1975.
9. Гердт В. П., Тарасов О. В., Ширков Д. В. Аналитические вычисления на ЭВМ в приложении к физике и математике.— УФН, 1980, т. 130, с. 113—147.
10. Жилинский Б. И., Перевалов В. И., Тютерев Вл. Г. Контактные преобразования в тензорном формализме.— Вестник МГУ, 1983, сер. 2, т. 24, с. 43—48.
11. Макушкин Ю. С., Тютерев Вл. Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии.— Новосибирск: Наука, 1984.— 240 с.
12. Макушкин Ю. С., Тютерев Вл. Г. Вероятности КВ-переходов двухатомных молекул.— Оптика и спектроскопия, 1974, т. 37, вып. 1, с. 59—60.
13. Тютерев Вл. Г. Исследование состояний и спектров высокого разрешения молекул на основе новых методов в теории внутримолекулярных взаимодействий.— Автореф. дис. Томск, ИОА СО АН СССР, 1983.— 522 с.
14. Худсон Д. Статистика для физиков.— М.: Мир, 1970.— 296 с.
15. Aliev M. R., Watson J. K. G. Calculated sextic centrifugal distortion constants of polyatomic molecules.— J. Mol. Spectrosc., 1976, v. 61, N 1, p. 29—52.
16. Amat G., Nielsen H. H., Tarrago G. Rotation—Vibration of Polyatomic Molecules.— New York: M. Dekker, 1971.— 519 p.
17. Chedin A., Cihla Z. Rotational energy function of polyatomic molecules.— J. Mol. Spectrosc., 1973, v. 45, p. 475—488.

18. Galin V. I., Golovko V. F., Makushkin Yu. S. et al. Comparative Study of Different Methods for Determination of Diatomic Molecular Potential Functions on the Basis of Analytical Computer Calculations. Convergence of Inverse Problem.— J. Mol. Structure, 1984, v. 115, p. 397—400.
19. Guelachvili G., de Villeneuve D., Farreng et al. Dunham coefficients for seven isotopic species of CO.— J. Mol. Spectrosc., 1983, v. 98, p. 64—79.
20. Lue P., Gerstenkorn S. Atlas du spectra d'absorption de la molecule d'iode.— Paris, 1977.— 811 p.
21. Hunter G., Khandekar S. M., Prokopenko S. M. L. A new form of vibrational expansion of diatomic vibrational energies.— J. Mol. Spectrosc., 1974, v. 53, p. 393—401.

К главе 4

1. Агеев Б. Г., Гордов Е. П., Пономарев Ю. Н. и др. Исследование нелинейных спектроскопических эффектов при взаимодействии излучения CO₂-лазера с атмосферными газами.— Изв. АН СССР. Сер. физическая, 1985, т. 49, № 3, с. 459—465.
2. Адикс Т. Г., Гальцев А. П. Температурная зависимость коэффициента поглощения в канте полосы 4,3 мкм CO₂— Изв. АН СССР, серия физика атмосферы и океана, 1984, т. 20, № 7, с. 653—657.
3. Алексеев В. А., Малюгин А. В. Форма линии поглощения однородно-уширенного вырожденного перехода.— ЖЭТФ, 1978, 74, № 3, с. 911—923.
4. Апанасевич П. А. Основы теории взаимодействия света с веществом.— Минск: Наука и техника, 1977.— 496 с.
5. Браун П. А., Мирошниченко Г. П. Динамический эффект Штарка на молекулах типа симметричного волчка.— Оптика и спектроскопия, 1979, 47, с. 657—662.
6. Булычев В. П., Ладвищенко Ю. М. Измерение и расчет уширения и сдвига колебательно-вращательных линий полос ν_2 и $2\nu_2-\nu_2$ аммиака.— Оптика и спектроскопия, 1985, т. 58, № 1, с. 74—78.
7. Бутылкин В. С., Каплан А. Е., Хронополо Ю. Г. и др. Резонансные взаимодействия света с веществом.— М.: Наука, 1977.— 350 с.
8. Бурштейн А. И., Стрекалов М. Л., Темкин С. И. Спектральный обмен при уширении столкновениями вращательной структуры.— ЖЭТФ, 1974, т. 66, вып. 3, с. 894—906.
9. Вайнштейн Л. А., Собельман И. И., Юков Е. А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий.— М.: Наука, 1979.— 320 с.
10. Витлина Р. З., Чаплик А. В. Столкновения атомов и молекул в сильных световых полях.— Автометрия, 1978, № 2, с. 118.
11. Гайдук В. И. О релаксационных свойствах средней энергии и поглощении ансамбля жестких ротаторов в поле излучения.— Препринт ИРЭ АН СССР, 1972, № 97.— 24 с.
12. Гальцев А. П., Цуканов В. В. Исследование контура линии методом статистического моделирования в полуклассическом приближении.— Оптика и спектроскопия, 1979, т. 47, № 3, с. 463—470.
13. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: Изд-во Иностран. лит., 1961.— 929 с.

14. Голгер А. Л., Летохов В. С., Федосеев С. П. Штарковский сдвиг частоты молекулярных переходов в резонансном световом поле.— Квантовая электроника, 1976, 3, № 7, с. 1457—1470.
15. Гордов Е. П., Творогов С. Д. Метод полуклассического представления квантовой теории.— Новосибирск: Наука, 1984.— 167 с.
16. Зуев В. Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере.— М.: Радио и связь, 1981.— 288 с.
17. Казанцев А. П. Резонансное световое давление.— УФН, 1978, т. 24, № 1, с. 113—145.
18. Карлов Н. В. Лекции по квантовой электронике.— М.: Наука, 1983.— 320 с.
19. Кочанов В. П., Лопасов В. П. Исследование контура линии поглощения молекулярных газов методами лазерной спектроскопии.— В кн.: Спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий в газах.— Новосибирск: Наука, 1982, с. 142—172.
20. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие.— Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
21. Несмелова Л. И., Творогов С. Д., Фомин В. В. Спектроскопия крыльев линий.— Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
22. Папуловский В. Ф. Насыщение в молекулярных системах.— Оптика и спектроскопия, 1974, 37, № 2, с. 246—249.
23. Пестов Э. Г. Нелинейная квантовая теория оптических столкновений и контура спектральных линий.— ЖЭТФ, 1984, т. 86, № 5, с. 1643—1654.
24. Петрова А. И. Форма спектральных линий NH_3 в ударном приближении и аналитические выражения релаксационных параметров.— Изв. вузов. Физика, 1984, № 6, с. 3—7.
25. Петрова А. И., Черкасов М. Р. К теории ударного уширения линий вращательного спектра аммиака.— Оптика и спектроскопия, 1982, т. 53, № 3, с. 429—434.
26. Петрова А. И., Черкасов М. Р. Ударное уширение линий инверсионного спектра аммиака. Уширение собственным газом.— Оптика и спектроскопия, 1980, т. 48, № 5, с. 870—875.
27. Раутиан С. Г., Смирнов Г. И., Шалагин А. М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул.— Новосибирск: Наука, 1979.
28. Телегин Г. В., Фомин В. В. О возможности аналитической аппроксимации формы линий в колебательно-вращательных спектрах молекул. Препринт № 26, Томск, ИОА ТФ СО АН СССР, 1979.— 53 с.
29. Чен Ш., Такео М. Уширение и сдвиг спектральных линий, создаваемые посторонними газами.— УФН, 1958, т. 66, № 3, с. 391—474.
30. Черкасов М. Р. К уширению давлением перекрывающихся спектральных линий. I. Расчет матричных элементов релаксационного оператора.— Оптика и спектроскопия, 1976, т. 40, вып. 1, с. 7—13.
31. Armstrong R. L. Effect of collisions narrowing on atmospheric transmittance.— Appl. Opt., 1975, v. 14, N 1, p. 56—60.
32. Ben-Reuven A. Impact broadening of microwave spectra.— Phys. Rev., 1966, v. 145, N 1, p. 7—22.
33. Ben-Reuven A., Lightman A. Impact broadening of the oxygen microwave spectrum.— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, N 6, p. 2429—2430.

34. Breene R. G., Jr. Theories of Spectral Line Shape.—New York, John Wiley, 1981.—344 p.
35. Dicke R. H. The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines.—Phys. Rev., 1953, v. 89, N 2, p. 472—473.
36. Eng R. S., Galawa A. R., Harman T. C. et al. Collisional narrowing of infrared water-vapor transitions.—Appl. Phys. Lett., 1972, v. 21, p. 303—305.
37. Fano U. Pressure broadening as a prototype of relaxation.—Phys. Rev., 1963, v. 131, N 1, p. 259—268.
38. Lightman A., Ben-Reuven A. Line mixing by collisions in the far-infrared spectrum of ammonia.—J. Chem. Phys., 1969, v. 50, N 1, p. 351—353.
39. Nethersot A. H., Klein J. A., Loubser J. H. N., Townes C. H. Spectroscopy near the boundary between the microwave and infrared regions.—Nuovo Cimento, 1952, v. 9.—358 p.
40. Tsao C. J., Curnutte B. Line-width of pressure-broadened spectral lines.—J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 1962, v. 2, N 1, p. 41—91.

К главе 5

1. Алнев М. Р. Новые направления в оптической спектроскопии.—Вестник АН СССР, 1985, № 3, с. 106—111.
2. Андреев В. Ю., Лукьяненко С. Ф., Сергеев В. Л. Адаптивные оценки спектра и параметров линий поглощения в методе внутрирезонаторной спектроскопии.—ЖПС, 1984, т. 40, № 3, с. 393—399.
3. Антипов А. Б., Капитанов В. А., Пономарев Ю. Н. и др. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов.—Новосибирск: Наука, 1984.—128 с.
4. Беликова Т. П., Свириденков Э. А., Сучков А. Ф. Сверхчувствительная скоростная лазерная спектроскопия радикалов и молекул.—УФН, 1974, т. 113, № 2, с. 327—329.
5. Беликова Т. П., Дорофеев Б. К., Свириденков Э. А. и др. Измерение абсолютных значений коэффициентов поглощения методом внутрирезонаторной спектроскопии.—Квантовая электроника, 1975, т. 2, № 6, с. 1325—1328.
6. Белл Р. Дж. Введение в фурье-спектроскопию.—М.: Мир, 1975.—380 с.
7. Белоконь М. В., Рубинов А. Н., Григорьев И. С. и др. Внутрирезонаторная «изотопная фильтрация» излучения лазера на красителе.—ЖПС, 1977, т. 26, № 3, с. 431—435.
8. Годлевский А. П., Лопасов В. П., Лукьяненко С. Ф. Получение количественной информации о параметрах линий поглощения в методе внутрирезонаторной спектроскопии.—Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 8, с. 1771—1778.
9. Горелик Д. О., Сахаров Б. Б. Оптико-акустический эффект в физико-химических измерениях.—М.: Изд-во стандартов. 1969.—186 с.
10. Гусев Ю. Л., Маренников С. И., Чеботаев В. П. Перестраиваемые лазеры на центрах окраски.—Изв. АН СССР. Сер. физическая, 1980, т. 44, № 10, с. 2018—2028.
11. Демтрёдер В. Лазерная спектроскопия.—М.: Наука, 1985.—608 с.

12. Жаров В. П., Летохов В. С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия.— М.: Наука, 1984.— 320 с.
13. Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии.— М.: Наука, 1972.— 329 с.
14. Зуев В. Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере.— М.: Радио и связь, 1981.— 288 с.
15. Зуев В. Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере.— М.: Сов. радио, 1970.— 496 с.
16. Зуев В. Е. Исследования по спектроскопии атмосферы.— ЖПС, 1982, т. 37, № 6, с. 923—941.
17. Каминский А. А. Лазерные кристаллы.— М.: Наука, 1975.— 256 с.
18. Капитанов В. А., Кочанов В. П., Лопасов В. П. и др. Экспериментальное определение сечения линий поглощения в области 590 нм.— ДАН СССР, 1985, т. 277, № 2, с. 351—353.
19. Карлов Н. В. Лекции по квантовой электронике.— М.: Наука, 1983.— 320 с.
20. Косичкин Ю. В., Надеждинский А. Н. Диодная лазерная спектроскопия.— Изв. АН СССР. Сер. физическая, 1983, т. 47, № 10, с. 2037—2045.
21. Кочанов В. П., Лопасов В. П., Лукьяненко С. Ф. Наблюдение оптически-радиочастотного резонанса H_2O с использованием метода широкополосной ВРЛ-спектроскопии.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1985, т. 49, № 3, с. 516—520.
22. Лазеры на красителях/Под ред. Ф. П. Шефера.— М.: Мир, 1976.— 329 с.
23. Лопасов В. П., Тырышкин И. С. Скоростной лазерный спектрометр высокого разрешения.— ЖПС, 1978, т. 28, вып. 2, с. 360—363.
24. Лукьяненко С. Ф., Макогон М. М., Синица Л. Н. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия.— Новосибирск: Наука, 1985.— 120 с.
25. Пахомычева Л. А., Свириденков Э. А., Сучков А. Ф. и др. Линейчатая структура спектров генерации ОКГ с неоднородным уширением линии усиления.— Письма в ЖЭТФ, 1970, т. 12, № 2, с. 60—63.
26. Пономарев Ю. Н. Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия атмосферных газов.— В кн.: Спектрометрические методы зондирования атмосферы/под ред. И. В. Самохвалова.— Новосибирск: Наука, 1985, с. 119—140.
27. Свириденков Э. А., Фролов М. П. О возможности исследования формы линий поглощения методом внутррезонаторной спектроскопии.— Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 5, с. 1028—1033.
28. Хинкли Е. Д., Нилл К. В., Блум Ф. А. Инфракрасная спектроскопия и использование перестраиваемых лазеров.— В кн.: Лазерная спектроскопия атомов и молекул. Под ред. Г. Вальтера.— М.: Мир, 1979, с. 155—235.
29. Уэст Г., Беррет Д., Зиберт Д. и др. Фотоакустическая спектроскопия.— Приборы для научных исследований, 1983, № 7, с. 3—27.
30. Abstracts of the Ninth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy.— Italy, Riccione, 1985.— 235 p.
31. Chackerian C., Weisbach M. F. Amplified laser absorption: detection of nitric oxide.— J. Opt. Soc. Amer., 1973, v. 63, N 3, p. 342—345.
32. Chackerian C., Guelachvili G. Direct Retrieval of Lineshape Parameters: Absolute Line Intensities for the Band of CH_3D .— J. Mol. Spectrosc., 1983, v. 2.— 316 p.

33. Connes P., Michel G. Astronomical Fourier spectrometer.— *Appl. Opt.*, 1975, v. 14, N 9, p. 2067—2084.
34. Eng R. S., Butler J. F., Linden K. J. Tunable diode laser spectroscopy: an invited review.— *Optical Engineering*, 1980, v. 19, N 6, p. 945—960.
35. Guelachvili G., Rao K. N. *Handbook of Infrared Standards*.— New-York, 1986.
36. Guenther B. D., Buser R. D. Tunable lasers. An Overview.— *IEEE, J. Quant. Electron.*, 1982, v. QE-18, N 8, p. 1179—1184.
37. Harris S. J. Power Dependence of continuous wave intracavity spectroscopy.— *Opt. Letters*, 1982, v. 7, N 10, p. 497—499.
38. Крупнов А. Ф., Буренин А. В. New method in submillimeter microwave spectroscopy.— In: *Molecular spectroscopy. Modern research*.— Acad. Press: New-York—San-Francisko—London, 1976, v. 2, p. 93—126.
39. Rosencwaig A. *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*.— New-York: J. Wiley and Sons, 1980.

К главе 6

1. Анализ неорганических газов.— Сб. пленарных докладов I Всесоюзной конференции по анализу неорганических газов.— Л.: Наука, 1983.— 216 с.
2. Ахманов А. С., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света.— М.: Наука, 1981.— 544 с.
3. Ахманов А. С., Коротеев Н. И. Когерентная активная спектроскопия рассеяния света: новые результаты в изучении неравновесных состояний и лазерно-индуцированных фазовых переходов.— В сб. *Актуальные проблемы спектроскопии*.— М.: Изд-во АН СССР, 1985, с. 84—88.
4. Балькин В. П., Беков Г. И., Летохов В. С. и др. Лазерное детектирование единичных атомов.— *УФН*, 1980, т. 132, с. 293—344.
5. Бродниковский А. М., Жаров В. П., Коротеев Н. И. Оптико-акустическая спектроскопия комбинационного рассеяния света в молекулярных газах.— *Квантовая электроника*, 1985, т. 12, № 12, с. 2422—2430.
6. Демтрёдер В. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента.— М.: Наука, 1985.— 607 с.
7. Зуев В. Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере.— М.: Радио и связь, 1981.— 288 с.
8. Инаба Х. Обнаружение атомов и молекул посредством комбинационного рассеяния и резонансной флуоресценции.— В кн.: *Лазерный контроль атмосферы*.— М.: Мир, 1979.— с. 181—274.
9. Лопасов В. П., Лукьяненко С. Ф., Нечаев С. Ю. и др. Возможности контроля атмосферных газовых загрязнений методами лазерной спектроскопии.— В кн.: *Молекулярная спектроскопия высокого и сверхвысокого разрешения*.— Новосибирск: Наука, 1976, с. 121—131.
10. Макогон М. М., Пономарев Ю. Н. Лазерная спектроскопия флуоресценции и комбинационного рассеяния атмосферных газов.— *Изв. вузов. Физика*, 1986, № 4513—87 Деп.
11. Назаров И. М., Николаев А. Н., Фридман Ш. Д. Дистанционные и экспрессные методы определения загрязнения окружающей среды.— М.: Гидрометеоздат, 1977.— 194 с.
12. Нечаев С. Ю., Пономарев Ю. Н. ВКР-спектрометр высокого разрешения.— *Квантовая электроника*, 1975, т. 2, № 7, с. 1400—1402.

13. Окабе Х. Фотохимия малых молекул.— М.: Мир, 1981.— 500 с.
14. Поляков Я. С., Шифферс Л. А. Некоторые новые методы флуоресцентного анализа многокомпонентных смесей (Обзор).— ЖПС, 1984, т. 41, № 2.— с. 181—190.
15. Применение спектров комбинационного рассеяния/Под ред. Андерсона А.— М.: Мир, 1977.— 354 с.
16. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях/Под ред. Вебера А.— М.: Мир, 1982.— 370 с.
17. Berger H., Faivre M., Champion J. P. et al.— J. Mol. Spectrosc. 1973, v. 45.— p. 298.
18. Carlson R. W. Photoionization excitation of the $A^2\Pi_u$ state of O_2^+ — J. Chem. Phys., 1971, v. 54.— p. 1832.
19. Macpherson M. T., Barrow R. F. Gas-phase Molecular Spectroscopy.— Annual Repts. Progr. Chem., 1979, v. 76.— p. 51—58.
20. Macpherson M. T., Barrow R. F. Gas-phase Molecular Spectroscopy.— Annual Repts. Progr. Chem., 1981, v. 78.— p. 221—376.
21. McEfrath T. J. Fluorescence lidar.— Optical Engineering, 1980, v. 19, N 4.— p. 494—502.
22. Lewis W., Wadt W. R. Laser-induced fluorescence in N_2 and N_2^+ by multiple-photon excitation at 266 nm.— Chem. Phys. Lett., 1981, v. 78, N 2.— p. 266—269.
23. Wehry E. L. Molecular Fluorescence, Phosphorescence and Chemiluminescence Spectrometry.— Anal. Chem., 1984, v. 56, N 5.— p. 156—173.
24. Wehry E. L., Conrad V. B., Hammons T. L. et al. Characterization of complex samples by laser-excited matrix-isolation fluorescence spectrometry.— Opt. Engineering, 1983, v. 22, N 5.— p. 558—563.
25. West G. A., Barrett J. J., Siebert D. R. et al. Photoacoustic spectroscopy.— Rev. Sci. Instrum., 1983, v. 54, N 7.— p. 797—817.

К главе 7

1. Агеев Б. Г., Гордов Е. П., Пономарев Ю. Н., Творогов С. Д. Исследование нелинейных спектроскопических эффектов при взаимодействии излучения CO_2 -лазера с атмосферными газами.— Изв. АН СССР. Сер. физическая, 1985, № 3, с. 459—465.
2. Агеев Б. Г., Гордов Е. П., Пономарев Ю. Н. и др. Влияние лазерного излучения на поглощения в далеких крыльях спектральных линий.— ДАН СССР, 1983, т. 268, № 5, с. 1105—1107.
3. Агеев Б. Г., Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия атмосферных газов.— Новосибирск: Наука, 1987.— 120 с.
4. Агеев Б. Г., Пономарев Ю. Н., Чистякова Л. К. Исследование поглощения импульсного излучения CO_2 -лазера воздухом и углекислым газом.— Изв. вузов. Физика, 1982, № 10, с. 49—51.
5. Антипов А. Б., Быков А. Д., Войцеховская О. К. и др. Исследование спектра поглощения водяного пара в районе 0,59 мкм.— ДАН СССР, 1980, т. 251, № 1, с. 67—70.

6. Антипов А. Б., Капитанов В. А., Пономарев Ю. Н. и др. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии атмосферных газов.— Новосибирск: Наука, 1984.— 129 с.
7. Баев В. М., Беликова Т. П., Ипполитов М. Б. и др. Спектр поглощения атмосферы в диапазоне 583—605 нм, полученный внутрирезонаторным методом.— М.: ФИАН СССР, 1978, Препринт, № 31.
8. Баев В. М., Гулов В. Я., Свириденков Э. А. и др. Измерение спектра поглощения атмосферного воздуха в диапазоне 5850—5930 А методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии.— Квантовая электроника, 1974, т. 1, № 4, с. 830—834.
9. Борисова Н. Ф., Василевский К. П., Евстафьев В. В. и др. Молекулярное поглощение атмосферы в области частот рубинового лазера.— В кн.: V Всесоюзный симпозиум по лазерному и акустическому зондированию атмосферы.— Томск, ИОА СО АН СССР, 1978, с. 214—217.
10. Буланин М. О., Булычев В. П., Ладвищенко Ю. М. Определение параметров колебательно-вращательных линий молекул методами лазерной спектроскопии.— В сб. Колебательно-вращательные спектры молекул.— М.: Изд-во АН СССР, 1982, с. 46—89.
11. Вредные вещества промышленности/Под общ. ред. В. Н. Лазарева. Т. 3.— Л.: Химия, 1977.— 607 с.
12. Гайдук В. И. О релаксационных свойствах средней энергии и поглощении ансамбля жестких ротаторов в поле излучения.— Препринт ИРЭ АН СССР, 1972, № 97.— 24 с.
13. Зуев В. Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере.— М.: Радио и связь, 1981.— 288 с.
14. Зуев В. Е., Лопасов В. П., Тырышкин И. С. Экспериментальное исследование уширения контура линии поглощения водяных паров азотом.— Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 6 — с. 1375—1377.
15. Зуев В. Е., Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. Изменение поглощения на колебательно-вращательных переходах дипольных молекул под действием резонансного излучения линейной поляризации.— ДАН СССР, 1984, т. 277, № 2, с. 347—350.
16. Кабашников В. П., Рубанов А. С. Нелинейное поглощение лазерного излучения молекулярными газами.— ЖГПС, 1969, т. 10, № 5, с. 760—764.
17. Капитанов В. А., Кочанов В. П., Лопасов В. П. и др. Экспериментальное определение сечения линий поглощения в области 590 нм.— ДАН СССР, 1984, т. 277, № 2, с. 351—354.
18. Князев И. Н., Саркисян А. А. Контуры линий молекулярного нелинейного поглощения в сильном поле одномодового перестраиваемого CO₂-лазера высокого давления.— Сб. докладов на VIII Вавиловской конференции по нелинейной оптике.— Новосибирск, 1984 г.
19. Кочанов В. П., Лопасов В. П., Тырышкин И. С. Уширение контура линии 694,38 нм полосы 103 Н₂O буферными газами.— В кн.: Всесоюзный симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Тезисы докладов.— Томск, ИОА СО АН СССР, 1982, с. 137—138.
20. Лопасов В. П., Лукьяненко С. Ф. Исследование уширения 4₋₃—5₋₄ линии Н₂O и Р(29) линии O₂ давлением с помощью внутрирезонаторного спектрометра на рубиновом лазере.— ЖПС, 1980, т. 33, № 1, с. 50—55.

21. Лукьяненко С. Ф., Макогон М. М., Синица Л. Н. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия. Основы метода и применения.— Новосибирск: Наука, 1985.— 120 с.
22. Мелфи С. Х. Дистанционное зондирование для управления качеством воздуха.— В кн.: Лазерный контроль атмосферы.— М.: Мир, 1979.— 416 с.
23. Пономарев Ю. Н. Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия атмосферных газов.— В кн.: Спектроскопические методы зондирования атмосферы.— Новосибирск: Наука, 1985, с. 119—140.
24. Пономарев Ю. Н., Солодов А. М., Тихомиров Б. А. Измерение сдвига центра линий поглощения H_2O в видимой и ближней ИК-области спектра.— В сб. докладов VIII Всесоюзного симпозиума по лазерному и акустическому зондированию атмосферы. Ч. 1.— Томск, ТФ СО АН СССР, 1984, с. 262—264.
25. Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. Измерение сдвига центра линии поглощения H_2O давлением на двухканальном оптико-акустическом спектрометре.
26. Рябов Е. А. Метод измерения энергии насыщения слабопоглощающих газов.— Квантовая электроника, 1975, т. 2, № 1, с. 138—140.
27. Тырышкин И. С. Исследование уширения линий атмосферного водяного пара в видимом диапазоне методом лазерной спектрофотометрии высокого разрешения.— Автореф. дис., Томск, ИОА СО АН СССР, 1982.— 127 с.
28. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами.— М.: Мир, 1973.— 457 с.
29. Antipov A. B., Zuev V. E., Lopasov V. P. et al. Saturation effect for H_2O absorption lines at ruby laser wavelengths.— Appl. Opt., 1979, v. 18, N 17, p. 3014, 3017.
30. Rosenberg J. Measurements of the pressure shift of water vapor absorption lines by simultaneous photoacoustic spectroscopy.— Appl. Opt., 1985, v. 24, N 21, p. 3531—3534.
31. Bykov A. D., Makushkin Yu. S., Serdinkov V. I. et al. The vibration-rotation HDO absorption spectrum between 8558 and 8774 cm^{-1} .— J. Mol. Spectrosc., 1984, v. 105, N 2, p. 397—409.
32. Hsu D. K., Monts D. L., Zare R. N. Spectral Atlas of nitrogen dioxide 5530—6480 Å.— N. Y.—London: Academic Press, 1978.— 634 p.
33. Johnson M. M., La Gione A. H. Determination of atmospheric water vapor densities from measurement of the 6943 Å absorption line strength.— Radio Science, 1973, v. 8, N 5, p. 907—910.
34. McClatchey R. A., Benedict W. S., Clough S. A. et al. AFCRL atmospheric absorption line parameters compilation— Env. Res. Papers, Massachusetts (USA), 1973, N 434.
35. Moore C. E., Minnaert M. G. J., Houtgast J. Tables of spectral lines of the atmosphere from 2950— to 8770 Å.— Washington: Govt. Print. off., 1966.— 276 p.
36. Swenson J. W., Benedict W. S., Delbouille L. et al. The solar spectrum from 7498 to 12016 Å. A. Table of Measures and Identification.— Liege, 1970.— 165 p.
37. Zuev V. E., Antipov A. B., Sapozhnikova V. A. et al. Optoacoustic laser measurement of $^{13}CH_4$ and $^{12}CH_4$ absorption spectra at 3.39 μm .— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, N 3.— p. 1315—1317.
38. Zuev V. V., Zuev V. E., Makushkin Yu. S., Mitsel A. A. et al. Laser sounding of atmospheric humidity: experiment.— Appl. Opt., 1983, v. 22, N 23,— p. 3742—3746.

1. Агеев Б. Г., Гордов Е. П., Пономарев Ю. Н., Творогов С. Д. Исследование нелинейных спектроскопических эффектов при взаимодействии излучения CO₂-лазера с атмосферными газами.—Изв. АН СССР, сер. физическая, 1985, т. 49, № 3, с. 459—465.
2. Антипов Б. А., Пырскова П. Д., Сапожникова В. А. Исследование влияния температуры и давления на контур линии поглощения метана с центром $\nu_0=2947,9$ см⁻¹.—Оптика и спектроскопия, 1976, т. 40, № 5, с. 795—798.
3. Антипов А. Б., Капитанов В. А., Пономарев Ю. Н. и др. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов.—Новосибирск: Наука, 1984.—128 с.
4. Апанасевич П. А. Основы теории взаимодействия света с веществом.—Минск: Наука и техника, 1977.—496 с.
5. Арёфьев В. Н. Пропускание тропосферой излучения лазеров на молекулах различных изотопов углекислого газа.—Квантовая электроника, 1985, т. 12, № 3, с. 631—634.
6. Арёфьев В. Н. Ослабление излучения в окне относительной прозрачности атмосферы 8—13 мкм.—Метеорология и гидрология, 1980, с. 97—112.
7. Арёфьев В. Н., Вишератин К. Н. Поглощение излучения перестраиваемого CO₂-лазера аммиаком.—В кн.: Тезисы докладов VII Всесоюзного симпозиума по распространению лазерного излучения в атмосфере.—Томск, ТФ СО АН СССР, 1983, с. 6—8.
8. Баранов Ю. И., Буланин М. О., Тонков М. В. Исследование крыльев линий колебательно-вращательной полосы 3ν₃ CO₂.—Оптика и спектроскопия, 1981, т. 50, с. 613—616.
9. Буланин М. О., Булычев В. П., Ладвищенко Ю. М. Определение параметров колебательно-вращательных линий молекул методами лазерной спектроскопии.—В кн.: Колебательно-вращательные спектры молекул.—М.: Изд. АН СССР, 1982, с. 46—90.
10. Гуди Р. Атмосферная радиация.—М.: Мир, 1966.—417 с.
11. Зуев В. В. Лидарное зондирование газовых составляющих атмосферы методом дифференциального поглощения.—В кн.: Спектроскопические методы зондирования атмосферы.—Новосибирск: Наука, 1985, с. 57—75.
12. Зуев В. Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере.—М.: Советское радио, 1970.—496 с.
13. Зуев В. Е., Комаров В. С. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы.—Л.: Гидрометеониздат, 1986.—265 с.
14. Зуев В. Е., Макушкин Ю. С., Мицель А. А. и др. Диалоговая система для численного моделирования энергетических потерь оптических волн в атмосфере.—ДАН СССР, 1985, т. 283, № 2, с. 345—348.
15. Ипполитов И. И., Комаров В. С., Мицель А. А. Оптико-метеорологическая модель атмосферы для моделирования лидарных измерений и расчета распространения радиации.—В сб.: Спектроскопические методы зондирования атмосферы.—Новосибирск: Наука, 1985, с. 4—44.
16. Кабашников В. П., Рубанов А. С. Нелинейное поглощение лазерного излучения молекулярными газами.—ЖПС, 1969, т. 10, № 5, с. 760—764.

17. Киселева М. С., Непорент Б. С., Федорова Е. О. Поглощение инфракрасной радиации при неразрешенной структуре спектра для наклонных путей в атмосфере (действие H_2O и CO_2)—Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1967, т. 3, № 6, с. 640—649.
18. Комаров В. С., Ломакина Н. Я., Михайлов С. А. Оценочная модель высотного распределения малых газовых составляющих атмосферы.— Метеорология и гидрология, 1985, № 1, с. 56—61.
19. Копылова И. М., Сухоруков А. П. Лазерная фотохимия озона и дистанционная спектроскопия.— Изв. вузов. Физика, 1977, № 11, с. 154—176.
20. Креков Г. М., Рахимов Р. Ф. Оптико-локационная модель континентального аэрозоля.— Новосибирск: Наука, 1982.— 197 с.
21. Макушкин Ю. С., Мицель А. А., Фирсов К. М. Статистический метод расчета молекулярного поглощения.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1983, т. 19, № 8, с. 824—830.
22. Мицель А. А., Пономарев Ю. Н., Фирсов К. М. Поглощение в атмосфере интенсивного лазерного излучения с длиной волны 10,6 мкм.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1987, т. 23, № 2, с. 165—169.
23. Осипов В. М. Быстрый метод расчета спектральных функций пропускания для неоднородных атмосферных трасс.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1987, т. 23, № 20, с. 140—147.
24. Мицель А. А., Пономарев Ю. Н., Фирсов К. М. Резонансное поглощение атмосферными газами узкополосного лазерного излучения.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1984, т. 20, № 3, с. 327—329.
25. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие.— Новосибирск: Наука, 1986.— 215 с.
26. Пономарев Ю. Н., Пономарева С. Б. Оптическая модель атмосферы для интенсивного импульсного излучения CO_2 -лазера с $\lambda=10,6$ мкм.— Изв. вузов. Физика, 1984, № 6779-84. Деп.— 20 с.
27. Справочник по лазерам/Под ред. А. М. Прохорова. Т. 1.— М.: Сов. радио, 1978.— 504 с.
28. Филиппов В. Л. Спектральное пропускание инфракрасной радиации атмосферными газами по данным лабораторных и натуральных исследований.— ЖПС, 1983, Деп. в ВИНТИ, рег. № 1045-83.
29. Burch D. E. Investigation of the absorption of infrared radiation by atmospheric gases.— AFCRL, U-4784, 19 628-69-C-0263, 1970.
30. Kneizys F. X., Shettle E. P., Gallery W. O. et al. Atmospheric Transmittance/Radiance: Computer Code Lowtran 5, Air Force Geophysics Laboratory, AFCRL-RT-80-0067. Environmental Research Papers, 1980, N 697.
31. McMillin L. M., Fleming H. E., Hill M. L. Atmospheric transmittance of an absorbing gas. 3. A computationally fast and accurate transmittance model for absorbing gases with variable mixing ratios.— Appl. Opt., 1979, v. 18, N 10, p. 1600—1606.
32. McClatchey R. A., Fenn R. W., Selby J. E. A. et al. Optical Properties of the Atmosphere.— AFCRL-71-0279, AFCRL, Bedford, Mass., 1971.— 88 p.
33. Robertson D. C., Bernstein L. S., Heimes R. et al. 5 cm^{-1} band model option to Lowtran 5.— Appl. Opt., 1981, v. 20, N 18, p. 3218—3226.

34. Scott N. A., Chedin A. A fast line-by-line method for atmospheric absorption computations: The automatized atmospheric absorption atlas.—*J. Appl. Meteorol.*, 1981, v. 20, N 7, p. 802—812.
35. Spencer D. J., Denault G. G., Takimoto H. H. Atmospheric Gas Absorption at DF Laser Wavelengths.—*Appl. Opt.*, v. 13, N 12, p. 2855—2868.
36. White K. O., Wathins R. W., Bruce C. W. et al. Water vapor continuum absorption in the 3.5—4.0 μm region.—*Appl. Opt.*, 1978, v. 17, N 17, p. 2711—2720.
37. Wolfe W. L., Zissis C. J. *The Infrared Handbook*. Chapter 5.—Washington, 1978, p. 5—1—5—132.
38. Zuev V. E. *Laser beams in the atmosphere*.—New York: Consultants Bureau, Plenum Publishing Corporation, 1982.—504 p.
39. Zuev V. V., Ponomarev Yu. N., Solodov A. M., Tikhomirov B. A. et al. The Influence of the H_2O Absorption Line Center Shift by the Air Pressure on the Profile Restitution Accuracy of the Atmosphere Humidity Using the Differential Absorption Method.—*Opt. Lett.*, 1985, v. 10, N 7, p. 318—320.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоматизированная система** 22, 66, 216
— — аналитических вычислений 66
— — информационная 22
- Архив аэрозольных моделей** 224
— континуального поглощения 218
— линий поглощения 217
— метеомоделей 217
- База данных** 22, 25
Бугера закон 111, 185
- Взаимодействие внутримолекулярное** 8, 37
— межмолекулярное 86, 95, 105
Вращательная постоянная 9, 19, 165
- Гамильтоnian молекулы** 28, 33, 48, 55
— колебательно-вращательный 28, 33, 37
— эффективный 30, 37
- Данхэма формула** 37
Дифференциальное сечение комбинационного рассеяния 156
— — флуоресценции 147, 149
- Изотопические соотношения** 44, 46
Изотопический эффект 44
Интенсивность излучения 111, 119
Интенсивность линии поглощения 43, 65, 163
Интерференция линий 92
- Контур спектральной линии** 85, 87, 94, 102
— — — дисперсионный 86, 88, 98
— — — доплеровский 88
— — — Фойгта 94
- Коэффициент поглощения** 85, 111, 121, 185
— — нелинейный 179, 204
— сдвига линий давлением 91, 175, 198
— уширения линий давлением 91, 173
- Лазерная спектроскопия** 110, 111, 119, 133, 146
— — абсорбционная 110, 119, 133
— — комбинационного рассеяния 155
— — флуоресценции 146
— — внутррезонаторная 119
— — оптико-акустическая 133, 178
— спектрофотометрия 111, 177
- Метод контактных преобразований** 31
Молекула линейная 9, 38
— типа симметричного волчка 9, 38
— — асимметричного волчка 9, 41
— — сферического волчка 9, 40

Модель атмосферного поглощения 209, 213
— атмосферы оптическая 207

Потенциал адиабатический 84

— Леннарда—Джонса 97

— межмолекулярного взаимодействия 95, 106

Поглощение лазерного излучения 161, 165, 179, 194

— — —, наклонные трассы 197

— — — узкополосного 202

— — — нелинейное 204

Полуширина спектральной линии 87, 92, 171

Сдвиг линий давлением 88, 174

Сечение резонансного поглощения 103, 204

Спектр поглощения 8, 10, 44

— — водяного пара 12, 163, 165, 173

— — двуокиси азота 15

— — закиси азота 16

— — индуцированный 17

— — кислорода 14

— — озона 14

— — окиси азота 17

— — окиси углерода 17

— — озона 14

— — углекислого газа 13, 164

Спектроскопические постоянные молекул 52, 53, 165

Супероператоры 34, 36

Спектральное поглощение 186

Спектральное пропускание 186

Теория возмущения 30

Функция молекулы потенциальная 48

— пропускания 185, 187

— — методы расчета 187, 189

Фурье-спектроскопия 143

Центр спектральной линии 123, 161

Шредингера уравнение 28

Электрооптические постоянные 63

Эффект насыщения поглощения 102, 179, 181

— «просветления» крыла 106, 184

— Штарка 102, 105

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Список основных обозначений и сокращений	7
Глава 1. Происхождение и общая характеристика спектров поглощения атмосферных газов	8
1.1. Происхождение спектров поглощения атмосферных газов	—
1.2. Общая характеристика спектров поглощения атмосферных газов в оптическом диапазоне	11
1.3. Таблицы параметров спектральных линий поглощения атмосферных газов	18
1.4. Автоматизированная информационная система по параметрам спектральных линий поглощения атмосферных газов	22
Глава 2. Количественные методы расчета структуры колебательно-вращательных спектров и электрооптических параметров молекул	28
2.1. Колебательно-вращательное уравнение Шредингера и методы его решения	—
2.2. Количественные методы и результаты расчета структуры КВ-спектров молекул с учетом внутримолекулярных взаимодействий	37
2.3. Количественные методы и результаты расчета структуры КВ-спектров изотопозамещенных молекул	44
2.4. Методы решения обратных задач молекулярной спектроскопии	52
Глава 3. Системы аналитических вычислений в колебательно-вращательной спектроскопии молекул	66
3.1. Принципы построения САВ для решения задач теории КВ-спектров молекул	67
3.2. САВ в теории спектров двухатомных молекул	75
3.3. Системы аналитических вычислений в теории спектров многоатомных молекул	80
3.4. Методы решения обратной задачи молекулярной спектроскопии на основе САВ	82
Глава 4. Теоретические исследования формы контура спектральной линии в газах	85
4.1. Постановка задачи о контуре спектральной линии	—
4.2. Форма контура спектральной линии вблизи резонанса	87
4.3. Форма контура спектральной линии при произвольных отстройках от резонанса. Крылья линий	94
4.4. Форма контура линии молекулярного поглощения в поле мощного лазерного излучения	102
Глава 5. Современные методы и аппаратура для исследования спектров поглощения атмосферных газов	109
5.1. Лазерная спектрофотометрия	111
5.2. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия	119

5.3. Конструкция и технические характеристики ВРЛ-спектрометров	124
5.4. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия	133
5.5. Фурье-спектроскопия	143
5.6. Сравнение методов абсорбционной лазерной спектроскопии	145
Глава 6. Лазерная спектроскопия флуоресценции и комбинационного рассеяния	146
6.1. Флуоресцентная лазерная спектроскопия	—
6.2. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния света	155
Глава 7. Некоторые результаты экспериментальных исследований по спектроскопии атмосферы	161
7.1. Исследования структуры КВ-полос поглощения атмосферных газов в видимом и ИК-диапазонах	—
7.2. Исследования формы контура и параметров отдельных спектральных линий	172
7.3. Исследования нелинейных спектроскопических эффектов в атмосфере	179
Глава 8. Применение результатов спектроскопических исследований в задачах атмосферной оптики	185
8.1. Методы и результаты расчетов функций пропускания атмосферы	—
8.2. Расчет атмосферного пропускания для узкополосных лазерных источников	194
8.3. Оптические модели молекулярной атмосферы	207
8.4. Автоматизированная система для исследования взаимодействия оптического излучения с молекулярной атмосферой	216
Список литературы	229
Предметный указатель	244

Монография

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ АТМОСФЕРНОЙ ОПТИКИ, ТОМ 3

Владимир Евсеевич Зуев,
Юрий Семенович Макушкин
Юрий Николаевич Пономарев

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРЫ

Редактор Е. И. Ильиных. Художник Е. Е. Городная. Художественный редактор Б. А. Денисовский. Технические редакторы Т. В. Павлова, Л. М. Шишкова. Корректор А. В. Хюркес. ИБ № 1752. Сдано в набор 09.01.87. Подписано в печать 17.04.87. М-20504. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Печ. л. 15,5. Кр.-отт. 15,5. Уч.-изд. л. 17,5. Тираж 1500 экз. Индекс МОЛ-32. Заказ № 12. Цена 3 р. 10 к. Гидрометеиздат, 199226, Ленинград, ул. Беринга, д. 38.

Ленинградская типография № 8 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 190000, Ленинград, Прачечный переулок, 6