

**Ю.Н. Пономарев**

## **ЛАЗЕРНАЯ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРЫ**

Дан обзор программы развития лазерной оптико-акустической спектроскопии в Институте оптики атмосферы СО РАН в период с 1974 по 1994 г. Рассмотрены физические основы метода и технические характеристики серии оптико-акустических спектрометров с импульсными и непрерывными лазерами видимого и ИК-диапазонов спектра. Приведены основные результаты фундаментальных исследований тонкой структуры спектров поглощения и параметров отдельных спектральных линий молекулярных газов атмосферы, нелинейных спектроскопических эффектов в газах, измерения времени колебательной релаксации высоких колебательных состояний в молекуле  $H_2O$ . Обсуждаются перспективы развития техники оптико-акустической спектроскопии и ее приложений в атмосферных исследованиях.

### **Введение**

Интенсивное использование лазеров в исследованиях физико-химических свойств атмосферы, локальном и дистанционном газоанализе, оптической локации стимулируют развитие высокочувствительных методов абсорбционной лазерной спектроскопии.

В Институте оптики атмосферы СО РАН комплексно развиваются три взаимодополняющих друг друга направления лазерной спектроскопии высокого разрешения: лазерная спектрофотометрия с многоходовыми газовыми кюветами, внутривибрационная лазерная спектроскопия и лазерная оптико-акустическая спектроскопия с непрерывными и импульсными лазерами [1].

Оптико-акустический (ОА) метод в настоящее время очень широко используется для исследования спектров поглощения и комбинационного рассеяния, измерения констант релаксации и скоростей химических реакций, локального газоанализа многокомпонентных газовых сред [1–5]. Применение ОА-метода в сочетании с перестраиваемыми по частоте лазерами открыло новые возможности для создания многофункциональных лазерных спектрометров, характеризующихся высокой чувствительностью и идентичностью процедуры измерений в различных диапазонах оптического спектра. Основными преимуществами ОА-метода с лазерным возбуждением, которые реализуются при исследованиях спектров поглощения атмосферных и примесных газов, являются:

- высокое спектральное разрешение, определяющееся шириной линии лазерного излучения;
- высокая чувствительность по коэффициенту поглощения до  $10^{-9} \text{ см}^{-1}$  при малом объеме исследуемого газа  $\sim 10 \text{ см}^3$ ;
- линейность амплитуды регистрируемого ОА-сигнала при вариациях величины измеряемого коэффициента поглощения в пределах 5 порядков;
- возможность получения на малой длине ОА-ячейки высокой плотности энергии или мощности лазерного излучения (ЛИ) за счет фокусировки;
- простота включения ОА-канала регистрации в другие конструкции спектрометров.

Программа развития метода лазерной ОА-спектроскопии была начата учеными ИОА СО РАН в 1969 г. При ее реализации получены новые фундаментальные результаты, имеющие важное значение для физики взаимодействия оптического излучения с молекулами, спектроскопии молекул и межмолекулярных взаимодействий, оптики молекулярной атмосферы. К ним относятся, в первую очередь, следующие:

- регистрация спектроскопического эффекта насыщения на колебательно-вращательных переходах  $H_2O$  и  $CO_2$  [6–8];
- экспериментальные исследования трансформации контура линий поглощения  $H_2O$  в сильном поле резонансного оптического излучения линейной и круговой поляризации [9,10];

- обнаружение и интерпретация эффекта <просветления> далекого крыла спектральной линии  $\text{H}_2\text{O}$  под действием интенсивного нерезонансного ЛИ [11–12];
- исследование тонкой структуры спектра поглощения воздуха,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  с разрешением  $7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  в интервале 587–597 нм [13];
- реализация новых методов измерения времени колебательной релаксации быстрорелаксирующих переходов в молекулах [14,15];
- разработка двухканальных ОА-спектрометров и проведение цикла исследований уширения и сдвигов спектральных линий  $\text{H}_2\text{O}$  давлением воздуха, атомарных и молекулярных газов в видимом диапазоне спектра [16,19];
- достижение рекордной чувствительности в ОА-спектрометре с непрерывным лазером на красителе и внутрирезонаторным расположением ОА-ячейки [20];
- разработка аппаратного комплекса для исследования динамики газообмена растений ОА-методом при стрессовых воздействиях окружающей среды [21];
- развитие аппаратуры, измерительных методов и программных средств лазерного и нелазерного ОА-газоанализа [22,23];

В настоящей статье дан обзор основных результатов фундаментальных исследований, полученных в ИОА СО РАН в период с 1974 по 1994 г. на лазерных ОА-спектрометрах видимого и ИК-диапазонов с непрерывными и импульсными лазерами. Последовательно рассмотрены физические основы метода ОА-спектроскопии и характеристики серии ОА-спектрометров, разработанных и эксплуатируемых в ИОА СО РАН, приведены результаты исследований тонкой структуры спектров поглощения и параметров отдельных спектральных линий и нелинейных спектроскопических эффектов при резонансном и нерезонансном взаимодействии ЛИ с молекулярными газами. Рассмотрены методы измерения времен колебательной релаксации и результаты исследования колебательной релаксации высоких колебательных состояний  $\text{H}_2\text{O}$ . В заключении освещены вопросы развития техники ОА-спектроскопии и ее приложений в атмосферных исследованиях.

## 1. Физические основы метода ОА-спектроскопии

Оптико-акустический эффект, состоящий в генерации акустических волн в веществе в результате поглощения им оптического излучения, был обнаружен Беллом, Тиндалем и Рентгеном в 1881 г. ОА-метод, основанный на использовании этого эффекта, относится к калориметрическим. При прохождении оптического излучения через ячейку с поглощающим газом последний нагревается. Тепло, которое выделяется в замкнутом объеме ячейки, является причиной генерации импульса давления. Амплитуда и форма импульса давления регистрируются чувствительным микрофоном. Электрический сигнал с микрофона обычно усиливается, а затем измеряется стандартными способами измерения импульсных или периодических электрических сигналов.

В случае, когда оптическое излучение резонансно колебательно-вращательному переходу в исследуемом молекулярном газе, процесс преобразования энергии оптического излучения в электрический сигнал состоит из следующих этапов: возбуждение молекул – неупругая релаксация возбужденных молекул – нагрев газа – генерация импульса давления – вынужденные колебания мембраны микрофона – генерация электрического сигнала.

Как показано в [3], для излучения умеренной интенсивности, при которой коэффициент поглощения газа  $k(\nu)$  не зависит от интенсивности излучения  $I$ , амплитуда импульса давления  $p(t)$  и связанная с ним линейным образом амплитуда регистрируемого электрического импульса  $U(t)$  описываются выражением:

$$p(t) \approx U(t) \approx k(\nu)W, \quad (1)$$

где  $W$  – энергия лазерного (оптического) импульса на входе в ОА-ячейку.

Выражение (1) получено для случая слабопоглощающей среды, когда ее оптическая толщина  $k(\nu)l \ll 1$  ( $l$  – длина ОА-ячейки). Выражение (1) иллюстрирует одно из основных достоинств методов ОА лазерной спектроскопии, отличающее его от спектрофотометрического или внутрирезонаторного, а именно, линейную зависимость регистрируемого сигнала от коэффициентов поглощения исследуемого вещества и входной энергии или мощности (для непрерывного излучения).

Полное рассмотрение вопроса о зависимости характеристик генерируемого в ОА-ячейке импульса давления от параметров возбуждающего импульса лазерного излучения (ЛИ) и от скоростей релаксационных процессов в газовой среде проведено в [3,8]. Рассмотрим здесь общее выражение, которое описывает связь между спектральной разверткой регистрируемого электрического сигнала  $U(\nu)$ , интенсивностью ЛИ  $I(\nu, t)$  и спектральным коэффициентом поглощения исследуемого газа  $k(\nu_0 - \nu)$ , где  $\nu_0$  – частота центра спектральной линии. В наиболее общем случае, когда поглощение газа нелинейно, т.е.  $k(\nu_0 - \nu) = k(\nu_0 - \nu, I)$ , а излучение немонохроматично,  $I = I(t, \nu_{\text{л}} - \nu)$  ( $\nu_{\text{л}}$  – частота центра линии генерации лазера), связь регистрируемых в эксперименте величин  $U(t)$  и  $W = \int_0^{\tau} I(t) dt$  дается выражением

$$A(I) = U/W = \frac{\int_0^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} k(\nu_0 - \nu', I) I(\nu_{\text{л}} - \nu', t) dt d\nu'}{\int_0^{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu_{\text{л}} - \nu', t) dt d\nu'} \quad (2)$$

где  $\tau$  – длительность импульса ЛИ;  $\alpha(P)$  – зависящая от давления газа чувствительность ОА-ячейки, определяемая при калибровке. В случае линейного поглощения, когда  $k(\nu, I) = k(\nu)$ , и узкого спектра ЛИ, когда ширина лазерной линии  $\gamma_{\text{л}} \ll \gamma$  – ширины линии поглощения, из (2) получается основное соотношение

$$A(\nu) = U(\nu)/W = \alpha(P) k(\nu) \quad (3)$$

для определения  $k(\nu)$  по измеренным значениям  $U(\nu)$ ,  $W$  и  $\alpha(P)$  методом лазерной ОА-спектроскопии высокого разрешения.

Принципиальная схема лазерного ОА-спектрометра приведена на рис. 1. Ключевым элементом является узкополосный перестраиваемый по частоте лазер и система измерения длины волны и ширины спектра излучения. В спектрометре используются одна (или несколько, как правило, две) ОА-ячейка со встроенным в стенку ячейки высокочувствительным конденсаторным микрофоном. В ОА-спектрометрах, разработанных и эксплуатируемых в ИОА СО РАН, используются микрофоны собственного производства. Сигналы с микрофонов усиливаются широкополосными (в случае возбуждения газа одиночными лазерными импульсами) или селективными (при работе с модулированным по амплитуде непрерывным излучением) усилителями и далее регистрируются стандартными методами.

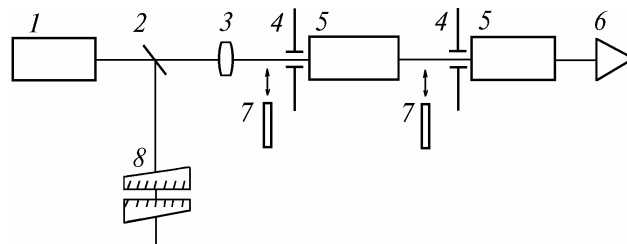


Рис. 1. Типовая схема лазерного оптико-акустического (ОА) спектрометра: лазер (1), светоделительная пластина (2), линза (3), диафрагмы (4), ОА-ячейки (5), измеритель энергии (или мощности) лазерного излучения (6), нейтральные ослабители излучения (7), измеритель длины волны и ширины спектра лазерного излучения (8)

К числу принципиальных особенностей ОА-метода следует, в первую очередь, отнести необходимость его калибровки для получения абсолютных значений  $k(\nu)$ . В табл. 1 приведены источники погрешности ОА-измерений спектров поглощения с импульсными и непрерывными лазерами. Видно, что в обоих случаях процедура калибровки дает основной вклад в величину погрешности измерений. Это обстоятельство стимулировало развитие двухканальной ОА-спектроскопии для измерения физических зависимостей, например, трансформации контура спектральной линии давлением и температурой, а также действием сильного электромагнитного поля и т.д. [24].

**Основные источники погрешностей ОА-измерений коэффициента поглощения с импульсными и непрерывными лазерами**

Вид погрешности	Величина относительной погрешности, %	
	импульсный лазер	непрерывный лазер
Погрешности измерения: амплитуды электрического сигнала.*	≤ 2	≤ 1,5
энергии (имп. режим)	≤ 4 серийные калориметры	≤ 1,5
мощности (непр. режим)	≤ 1,5 прецизионные калориметры	
Погрешность калибровки	10 ... 20	5 ... 10
Суммарная погрешность измерений:		
абсолютных	15 – 25	8 – 12
относительных	3,5 – 6	≤ 3

\* Определяется классом точности осциллографа или вольтметра.

Наиболее важной характеристикой любого метода спектроскопии является его чувствительность. В спектроскопии поглощения чувствительность характеризуют минимально регистрируемой величиной коэффициента поглощения  $k_{\min}$  в  $\text{см}^{-1}$ .

Метод лазерной ОА-спектроскопии является одним из наиболее чувствительных методов абсорбционной спектроскопии. При малых размерах ОА-ячеек (длина  $\sim 10 \div 30$  см, объем  $\sim 10 \text{ см}^3$ ) удается достичь чувствительности  $\sim 10^{-9} \div 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ .

Так, в двухканальном ОА-спектрометре с дифференциальной схемой регистрации [25] при измерении поглощения  $\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}$  на линиях генерации DF-лазера получено  $k_{\min} \sim 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ . Минимально обнаруживаемый коэффициент поглощения  $k_{\min}$ , как это следует из (3), уменьшается с увеличением мощности (или энергии) ЛЛ. Мощность излучения, проходящего через ОА-ячейку, можно увеличить в 10–100 раз, помещая ячейку в резонатор лазера. В таких схемах получены рекордные значения  $k_{\min}$ . В [26] при измерениях поглощения  $\text{C}_2\text{H}_4$  с помощью резонансной ОА-ячейки внутри резонатора  $\text{CO}_2$ -лазера получено  $k_{\min} = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ .

Для видимого диапазона спектра при исследовании очень слабых линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  с помощью непрерывного лазера на красителях и нерезонансной ОА-ячейки, также расположенной внутри лазерного резонатора, получено значение  $k_{\min} \sim 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$  [20], что не является предельным, т.к. в работе не принималось никаких специальных мер по ограничению механических вибраций.

В заключение этого раздела приведем табл. 2, которая иллюстрирует технические характеристики серии лабораторных ОА-спектрометров видимого и ИК-диапазонов, разработанных в ИОА СО РАН в период с 1975 года и использованных при реализации программ фундаментальных и прикладных исследований по оптике атмосферы.

## **II. Исследование спектров поглощения, уширения и сдвига спектральных линий $\text{H}_2\text{O}$ в видимой области спектра с высоким разрешением**

Оптико-акустические спектрометры видимого диапазона, характеристики которых содержатся в табл. 2, были успешно использованы для получения надежных количественных данных о тонкой структуре спектра поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  и ее изотопов, а также для исследования уширения и сдвигов тех линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ , которые попадают в полосу генерации рубинового лазера и являются реперными при лидарных измерениях концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере.

Первые измерения слабого спектра поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  с разрешением  $7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  были выполнены на ОА-спектрометре с непрерывным жидкостным лазером и внрезонаторным расположением ОА-ячейки [13,27]. В спектре поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в интервале 586,9–596,6 нм зарегистрировано 282 линии. Это дает более детальную информацию, чем атлас солнечного спектра [28]. Экспериментальный спектр поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  регистрировался при малом давлении (несколько Торр), что позволило исключить перекрытие соседних линий из-за столкновительного уширения.

Повышение чувствительности ОА-спектрометра с непрерывным лазером на красителе до  $k \sim 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ , достигнутое при помещении ОА-ячейки внутрь резонатора лазера [20], позво-

лило провести измерения еще более слабых линий поглощения H<sub>2</sub>O и HDO [29]. Применение для измерений спектра поглощения метода частотной модуляции с регистрацией первой производной ОА-сигнала по частоте привело и к увеличению спектрального разрешения. Из зарегистрированных в диапазоне 16746 – 17012 см<sup>-1</sup> 251 линий HDO, были идентифицированы 222 линии, определены 86 уровней энергии с вращательными квантовыми числами  $J \geq 11$  и  $K \leq 7$  в колебательном состоянии  $5\nu_3$ . Все эти данные значительно дополнили существовавшие характеристики спектров поглощения H<sub>2</sub>O и ее изотопов в коротковолновой области спектра.

Т а б л и ц а 2

Характеристика	Тип лазера, режим работы					
	R6G непрерывный с ОА-ячейкой		Рубин, импульсный	Nd:YAG, Nd-glass импульсный	CO <sub>2</sub> , непрерывный и импульсный	YAG:TmCrHo, импульсный
	вне резонатора	внутри резонатора				
Спектральный диапазон, мкм	0,58 – 0,59	0,58 – 0,59	0,69	1,06	10,6	2,08 – 2,09
Интервал перестройки длины волны, нм	~ 10	~ 10	~ 0,4	~ 2,0	Дискретная перестройка по линиям P- и R-ветви	~ 1
Спектральное разрешение, см <sup>-1</sup>	$7 \cdot 10^{-4}$	$\sim 1 \cdot 10^{-3}$	$\sim 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2}$	$\sim 5 \cdot 10^{-2}$
Пороговая чувствительность по коэффициенту поглощения, см <sup>-1</sup>	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^{-8}$	$\sim 3 \cdot 10^{-8}$	$\sim 10^{-8}$
Мощность непрерывного излучения, мВт	15	130	–	–	–	–
Интенсивность импульсного излучения, Вт/см <sup>2</sup>	–	–	$\leq 5 \cdot 10^8$	$\leq 10^8$	$\leq 2 \cdot 10^7$	$10^6 - 10^7$
Длительность лазерного импульса, нс	–	–	20 – 30	2 – 15	100 – 1000	~ 100
Объекты исследования	Спектры поглощения H <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , уширение и сдвиги спектральных линий давлением буферных газов, форма контура линии во внешнем электромагнитном поле, измерения времен колебательной релаксации H <sub>2</sub> O		Линейная и нелинейная спектроскопия колебательно-вращательных переходов в молекуле H <sub>2</sub> O, уширение и сдвиги линий давлением, искажение контура в сильном поле резонансного излучения, измерения времен колебательной релаксации в H <sub>2</sub> O	Спектры поглощения воздуха и их зависимость от интенсивности лазерного излучения.	Резонансное поглощение CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> континуальное поглощение H <sub>2</sub> O и их зависимости от интенсивности лазерного излучения, измерения времен колебательной релаксации в CO <sub>2</sub>	Спектры поглощения воздуха, H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , форма контура отдельных спектральных линий

Примером эффективности применения двухканальных ОА-спектрометров являются первые измерения больших сдвигов линий поглощения H<sub>2</sub>O полосы 103 давлением воздуха [16], которые показали, что величина коэффициента сдвига для изолированной линии поглощения H<sub>2</sub>O с центром 694,380 нм равна  $(-0,76 \pm 0,04)$  МГц/Торр. Это дает значение сдвига (при перепаде давления 750 Торр), равное  $0,019$  см<sup>-1</sup>, что сравнимо с доплеровской шириной линии. На основе полученных результатов в [17] было впервые показано, какое большое значение

имеет учет сдвига реперных линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  при решении обратной задачи лидарного зондирования концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ , на высотах свыше 10 км. Расчеты, проведенные для длины волны излучения рубинового лазера 694,38 нм, которая совпадает с максимумом соответствующей линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  при нормальном атмосферном давлении и стандартной температуре, показали, что при высоте зондирования  $H \geq 10$  км систематическая погрешность, обусловленная неучетом сдвига линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  давлением воздуха, составляет 10–12%. При обработке лидарных сигналов, полученных с высоты  $H = 20$  км, систематическая погрешность возрастает до 32%.

Исследования уширения и сдвига спектральных линий малых молекул, таких как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  давлением других газов представляют большой практический интерес, потому что эти газы определяют поглощение оптического излучения в планетарных атмосферах. Экспериментальные данные о коэффициентах сдвига и уширения дают информацию о параметрах потенциала межмолекулярного взаимодействия, динамике столкновений молекул. По величине сдвига линий различных колебательных состояний можно определить поляризуемость молекулы в возбужденном колебательном состоянии и соответствующие поправки к сечению столкновения возбужденной молекулы с частицами буферного газа. В совместной работе сотрудников ИОА СО РАН и Отделения атмосферных наук исследовательского центра НАСА США [30] проанализированы экспериментальные данные, полученные методами двухканальной лазерной ОА-спектроскопии и двухканальной лазерной спектро-фотометрии для ряда линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра (полосы 201, 221, 202, 301, 103, 402). Из этих данных получены значения поляризуемости  $\alpha$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  для ряда высоких колебательных состояний, табл. 3. Анализ значений  $\alpha$ , приведенных в табл. 3, показывает, что колебательное возбуждение приводит к почти линейному по  $V$  (колебательному квантовому числу) росту  $\alpha$ . Для описания зависимости  $\alpha$  от  $V$  в [30] предложено простое выражение

$$\alpha(V_1, V_2, V_3) = (14,96 + \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 + \alpha_3 V_3) 10^{-25} \text{ см}^3, \quad (4)$$

где  $\alpha(V_1, V_2, V_3)$  – поляризуемость молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в колебательном состоянии  $(V_1, V_2, V_3)$ ;  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  – коэффициенты, описывающие колебательную зависимость от каждого из квантовых чисел. Эти коэффициенты определяются из полученных экспериментальных результатов по сдвигам линий путем подгонки по методу наименьших квадратов. Их значения таковы:

$$\alpha_1 = 0,2700 \pm 0,0273;$$

$$\alpha_2 = 0,1780 \pm 0,0360;$$

$$\alpha_3 = 0,3900 \pm 0,0250.$$

Таблица 3

Поляризуемость молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha$ ) в возбужденных колебательных состояниях

Тип колебания ( $V_1 V_2 V_3$ )	$E_V, \text{ см}^{-1}$	$\alpha \times 10^{-25} \text{ см}^3$
0 0 0	0	14,69
3 0 1	13831	15,92
1 0 3	14319	16,07
4 0 1	16899	16,17

Отметим, что данные по сдвигам линий позволяют наиболее просто определить  $\alpha(V)$  для различных молекул.

Простота эксперимента по определению коэффициентов уширения и сдвига методом двухканальной ОА-спектроскопии с поглощающими ячейками малого объема позволила выполнить детальные измерения коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ , попадающих в полосу генерации лазеров на рубине и красителе R6G [30,31] для смесей  $\text{H}_2\text{O}$  с воздухом и различными атомарными и молекулярными газами. Результаты измерений для линий  $\text{H}_2\text{O}$  полосы 103 приведены в табл. 4.

Коэффициенты уширения ( $\gamma$ ) и сдвигов ( $\Gamma_{\text{сдв}}$ ) линий поглощения полосы  $\nu_1 + 3\nu_3$   $\text{H}_2\text{O}$ 

Центр линии, $\text{см}^{-1}$	Уширяющий газ	$\Gamma_{\text{сдв}}$ , $\text{см}^{-1}/\text{атм}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$\gamma$ , $\text{см}^{-1}/\text{атм}$ ( $\times 10^{-3}$ )
1	2	3	4
14397,364	воздух	$-19,3 \pm 1,5$	$182,4 \pm 4,5$
	$\text{O}_2$	$-26,9 \pm 2,0$	$131,7 \pm 5,1$
	$\text{CO}_2$	$-8,1 \pm 1,5$	$205,2 \pm 4,7$
	$\text{N}_2$	$-17,0 \pm 1,5$	$190,0 \pm 4,5$
	He	$0 \pm 1,5$	$48,1 \pm 4,0$
	Ne	$-4,6 \pm 1,5$	$53,2 \pm 4,0$
	Ar	$-35,2 \pm 1,8$	$106,4 \pm 5,0$
	Kr	$-42,6 \pm 1,9$	$149,5 \pm 5,6$
	Xe	$-42,6 \pm 1,9$	$184,9 \pm 5,7$
	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$	$-13,7 \pm 2,0$	$293,9 \pm 5,8$
14400,328	воздух	$-13,2 \pm 1,5$	$174,8 \pm 4,6$
	$\text{O}_2$	$-26,6 \pm 2,0$	$144,4 \pm 5,1$
	$\text{CO}_2$	$-1,1 \pm 1,5$	$225,5 \pm 4,8$
	$\text{N}_2$	$-9,1 \pm 1,5$	$182,4 \pm 4,3$
	He	$0 \pm 1,5$	$27,9 \pm 4,1$
	Xe	$-38,0 \pm 1,9$	$222,9 \pm 5,7$
		$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$	$+77,0 \pm 2,0$
14400,782	воздух	$-16,5 \pm 1,5$	$174,8 \pm 4,0$
	$\text{O}_2$	$-26,4 \pm 2,0$	$134,3 \pm 5,1$
	$\text{CO}_2$	$-12,9 \pm 1,5$	$276,1 \pm 5,1$
	$\text{N}_2$	$-13,4 \pm 1,5$	$184,9 \pm 4,3$
	He	$0 \pm 1,5$	$30,4 \pm 4,1$
	Xe	$-42,1 \pm 1,9$	$205,2 \pm 5,7$
		$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$	$0 \pm 1,5$

Результаты по уширению и сдвигам линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ , индуцированных давлением благородных газов, представляют большой интерес для дальнейшего совершенствования теории формы столкновительного контура. Так, экспериментальные данные по сдвигам линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  полосы 103 давлением He, Ne, Ar, Kr, Xe были использованы для анализа вклада искривления траекторий относительного движения молекул в величину сдвига при столкновениях  $\text{H}_2\text{O}$  с He и Ne [32,33]. С помощью простого изменения конструкции ОА-ячеек все разработанные спектрометры могут быть использованы для исследования зависимости спектров молекулярного поглощения от температуры. Результаты таких исследований описаны в [34].

### III. Исследование эффектов нелинейного взаимодействия ЛИ с молекулярными газами

На ОА-спектрометрах с мощными импульсными лазерами видимого и ИК-диапазонов был выполнен ряд экспериментов по исследованию нелинейности поглощения лазерного излучения на колебательно-вращательных переходах  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Детальное описание этого цикла экспериментов содержится в [6–10,35]. В этом разделе приводится ряд результатов, представляющих интерес для проблемы передачи мощного ЛИ через атмосферу.

Уменьшение коэффициента резонансного поглощения среды при возрастании интенсивности оптического излучения, в первую очередь обусловлено спектроскопическим эффектом насыщения. Пороговая интенсивность излучения  $I_s$ , характеризующая этот эффект для колебательно-вращательных переходов в молекулярных газах, зависит от характеристик перехода, длительности, ширины спектра и поляризации ЛИ.

Наблюдения эффекта насыщения на колебательно-вращательных переходах в атмосферных  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  были выполнены на одноканальных и двухканальных ОА-спектрометрах. В экспериментах измерялась зависимость амплитуды электрического сигнала, снимаемого с выхода микрофона ОА-ячейки, от энергии импульса ЛИ при фиксированной длительности и ширине спектра. Далее анализировалось поведение  $k(I)$  на фиксированной длине волны генерации или при ее перестройке в пределах контура линии поглощения [8]. При перестройке длины волны генерации лазера на рубине в [8–10] было изучено поведение контура линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в сильном поле резонансного ЛИ и установлено, что поляризация ЛИ существенно влияет на трансформацию контура линии поглощения при возрастании интенсивности ЛИ. Результаты измерений для ЛИ с линейной и круговой поляризацией представлены на рис. 2 и 3. Они демонстрируют, что в случае ЛИ линейной поляризации, взаимодействующего с колебательно-вращательным переходом в дипольной молекуле, насыщение перехода наблюдается при значительно меньших значениях интенсивности излучения. Кроме того, в этих экспериментах впервые установлен эффект отсутствия полевого уширения линии поглощения, которым должен сопровождаться эффект насыщения в классической двухуровневой модели поглощающей среды. Результаты экспериментов [8–10] используются для оценок нелинейного пропускания коротких лазерных импульсов в поглощающей молекулярной атмосфере [35,36].

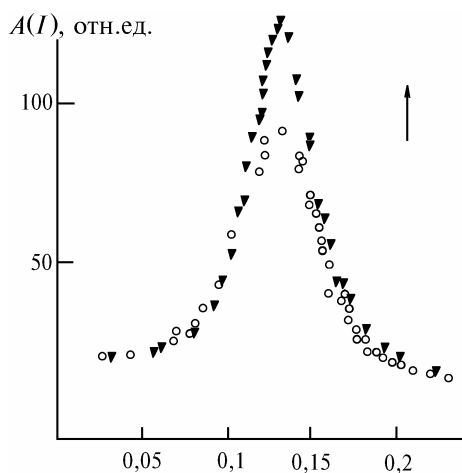


Рис. 2. Спектральная зависимость поглощенной в линии 694,38 нм  $\text{H}_2\text{O}$  энергии линейно поляризованного излучения рубинового лазера:  $\blacktriangledown$  –  $I = 5 \text{ МВт/см}^2$ ,  $\circ$  –  $I = 35 \text{ МВт/см}^2$

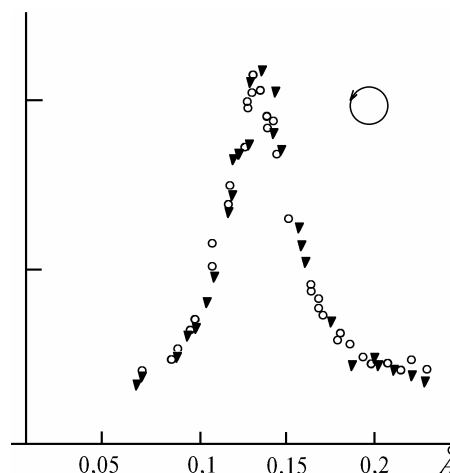


Рис. 3. То же для излучения с круговой поляризацией

Нелинейная зависимость коэффициента поглощения от  $I$  на колебательно-вращательных переходах молекулы  $\text{CO}_2$  исследовалась на фиксированных длинах волн импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера [7]. Измеренное значение  $I_s \sim 0,25 \text{ МВт/см}^2$  для линии P(20) полосы  $10^0\text{--}00^0_1$   $\text{CO}_2$  в воздухе при давлении  $\sim 100$  Торр хорошо согласуется с теоретическими оценками. Значение  $I = I_s$  легко достижимо для пучков импульсных  $\text{CO}_2$ -лазеров на атмосферных трассах, и эффект насыщения в линиях поглощения атмосферного  $\text{CO}_2$  должен учитываться при работе в атмосфере с импульсными  $\text{CO}_2$ -лазерами.

Исследования воздействия поля мощного ЛИ на потенциал межмолекулярного взаимодействия и релаксацию в газах, выполненные также методами ОА-спектроскопии, описаны в [11,12,37]. В этих работах был обнаружен и исследован эффект <просветления> далекого крыла линии поглощения, не связанный с нарушением равновесного распределения населенностей по колебательно-вращательным состояниям облучаемого молекулярного газа.

Теория эффекта [11] базируется на том, что в линейном по полю приближении коэффициент поглощения света газом на частоте  $\omega$  определяется классическим потенциалом межмолекулярного взаимодействия  $V(R)$ , где  $R$  – расстояние между центрами масс сталкивающихся молекул.

В сильном световом поле потенциал  $V(R)$  связан с напряженностью поля соотношениями



$$V = Sp \rho_1 \rho_2 \hat{C}^{-1} H_{12} \hat{C}; \quad (5)$$

$$i \hbar \frac{\partial \hat{C}}{\partial t} = [H_1 + H_2 + H_{12}(\xi, q(t)) + H_{1R}] \hat{C}; \quad (6)$$

$$m\ddot{q} = -\partial V/\partial q, \quad (7)$$

где  $t$  – время;  $\hbar$  – постоянная Планка;  $\xi$  – ансамбль квантовых переменных;  $H_1, \rho_1$  и  $H_2, \rho_2$  – гамильтонианы и гиббсовские матрицы плотности сталкивающихся молекул;  $H_{12}$  – кулоновская энергия межмолекулярного взаимодействия. Через  $q(t)$  обозначены составляющие вектора движения частиц с приведенной массой  $m$  относительно центра инерции.  $H_{1R}$  – гамильтониан взаимодействия поглощающей молекулы с полем ЛИ; появление  $H_{1R}$  в схеме вычисления  $V$  приводит к зависимости  $V(I)$ .

Решение системы уравнений (5)–(7) с использованием теории возмущений по  $H_{1R}$  в (6) и результатов теории крыльев линий [12] показывает, что в сильном поле

$$V(R) \rightarrow V_0(R) (1 - bI), \quad (8)$$

где параметр  $b$  характеризует пороговое значение интенсивности, при которой начинается просветление крыла линии  $I_k = b^{-1}$ . Теоретические оценки для крыла полосы 010  $H_2O$  и излучения  $CO_2$ -лазера с длиной волны 10,6 мкм дают значение  $I_k \propto (5 - 10) \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>.

Эксперимент по измерению зависимости поглощательной способности паров  $H_2O$  в смеси с  $N_2$  на длине волны излучения  $CO_2$ -лазера 10,6 мкм дал величину  $I_k \propto 2 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (см. рис. 4), что удовлетворительно согласуется с величиной  $I_k$ , полученной при оценке.

Еще одним следствием зависимости потенциала межмолекулярного взаимодействия  $V$  от интенсивности ЛИ должно быть изменение времени  $VT$ -релаксации газа при неселективном возбуждении. Действительно, вероятность колебательно-поступательной релаксации возбужденной молекулы определяется выражением [38]

$$w_{VT} \approx \left| x_{VV'} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{V'(R)}{\hbar} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (E_V - E_{V'}) t \right] dt \right|^2, \quad (9)$$

где  $x_{VV'}$  – матричный элемент величины  $x = r - r_e$ ,  $r$  – отклонение расстояния между колеблющимися атомами в молекуле от равновесного;  $E_V, E_{V'}$  – энергии колебательных состояний  $V$  и  $V'$  соответственно, а  $V'(R) \sim \alpha V(R)$ , где  $1/\alpha$  – ширина потенциальной ямы.

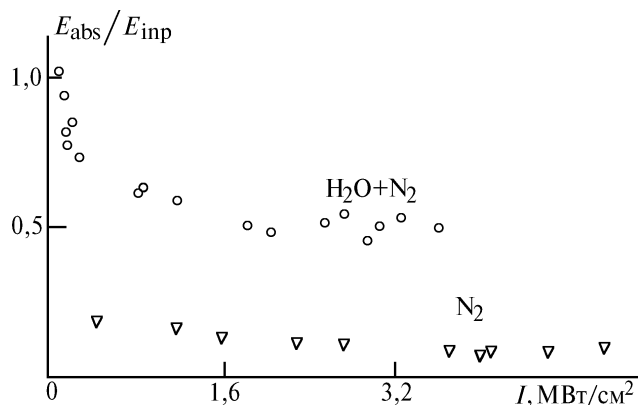


Рис. 4. Зависимость отношения поглощенной ( $E_{abs}$ ) газом энергии лазерного излучения к энергии того же излучения на входе в АО-ячейку ( $E_{inp}$ ) от мощности излучения:  $\circ$  – смесь  $H_2O$  – азот ( $P_{H_2O} \sim 10$  Торр,  $P_{N_2} \sim 750$  Торр),  $\nabla$  – чистый азот ( $P_{N_2} \sim 100$  Торр)

В сильном световом поле, когда  $V(I, R)$  уменьшается согласно (8), следует ожидать уменьшения  $w_{VT}$  и возрастания  $\tau_{VT} \sim w_{VT}^{-1}$ . Обычно, в случае резонансного возбуждения молекул интенсивным ЛИИ наблюдается ускорение  $VT$ -релаксации из-за нагрева газа и включение процессов  $VV$  и  $VV'$  обмена при быстром заселении верхнего колебательного состояния, приводящем к отклонению распределения заселенностей от равновесного [39]. При возбуждении молекулы мощным ЛИИ вдали от резонанса  $VT$ -релаксация должна иметь обратную зависимость от  $I$ .

Результаты эксперимента по определению вида зависимости  $\tau_{VT}$  от  $I$  для  $H_2O$  и  $CO_2$  представлены на рис. 5. Для резонансного возбуждения колебательно-вращательного перехода в молекуле  $CO_2$  излучением  $CO_2$ -лазера с  $I \sim I_s \approx 0,4$  МВт/см<sup>2</sup> заметно уменьшение отношения  $\tau_{VT}(I)/\tau_{VT}^0$ , где  $\tau_{VT}^0$  – время  $VT$ -релаксации в слабом поле. При взаимодействии излучения того же лазера с парами  $H_2O$  наблюдается рост отношения  $\tau_{VT}(I)/\tau_{VT}^0$ . Значение интенсивности, при котором этот эффект заметен, хорошо коррелирует со значением  $I_k$  – пороговой интенсивностью эффекта <просветления> крыла линии поглощения. Отметим, что корреляция поведения спектральных и релаксационных характеристик молекулярного газа в сильном поле ЛИИ наблюдалась впервые в цикле экспериментов, проведенных в ИОА СО РАН.

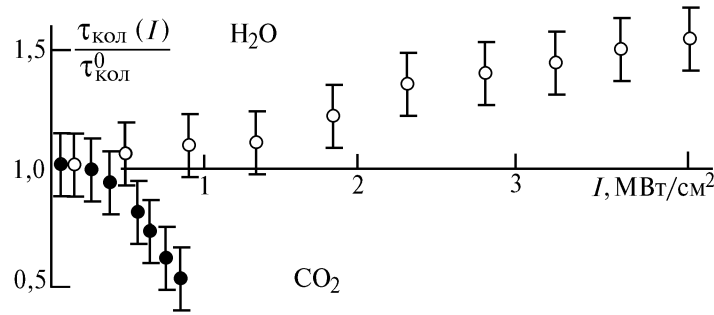


Рис. 5. Зависимость колебательной релаксации в  $H_2O$  и  $CO_2$  от интенсивности излучения  $CO_2$ -лазера при резонансном возбуждении  $CO_2$  и нерезонансном  $H_2O$

#### IV. Измерения времени колебательной релаксации на лазерных ОА-спектрометрах

Изучение релаксации селективно возбужденных колебательных состояний молекул в газах актуально для физики газовых лазеров, физики молекулярных взаимодействий, описания процессов нелинейного взаимодействия лазерного излучения с веществом.

При развитии техники ОА-спектроскопии в [3,8,13,15] были детально изучены особенности генерации акустического сигнала в ОА-ячейке в области низких давлений. По результатам этих исследований было предложено два метода измерения времени релаксации возбужденных колебательно-вращательных состояний.

Идея первого метода [3] основана на использовании того факта, что чувствительность ОА-спектрометра в области малых давлений  $P \leq 5$  Торр определяется  $VT$ -релаксацией в газе и дезактивацией колебательно-возбужденных молекул на стенках ячейки. Это позволяет по зависимости чувствительности ОА-спектрометра  $\alpha$  от давления газа в ячейке определять  $\tau_{VT}$  если известны значения  $\tau_d$  (времени дезактивации возбужденных молекул на стенке) и  $\tau_T$  (времени тепловой релаксации).

Как было показано в [3], чувствительность ОА-ячейки

$$\alpha(P) = \alpha'(P) \varepsilon(P), \quad (10)$$

где  $\varepsilon(P)$  – характеристика упругости мембраны, определяемая при градуировке микрофона, а

$$\alpha'(P) = f(\tau_{VT}, \tau_d, \tau_T). \quad (11)$$

Практическая реализация способа сводится к измерению  $\alpha'(P)$  в области низких давлений, расчету  $\tau_d$  и  $\tau_T$  согласно [3,8] и затем решению уравнения (11) относительно  $\tau_{VT}$ .

Явные выражения функции  $f(\tau_{VT}, \tau_d, \tau_T)$  для различных соотношений между длительностью возбуждающего импульса  $\tau$  и временами  $\tau_{VT}$ ,  $\tau_d$  и  $\tau_T$  приведены в [8].

По описанному выше способу на ОА-спектрометрах видимого и ИК-диапазонов были выполнены измерения времен колебательной релаксации колебания  $\nu_2$  молекулы  $\text{CH}_4$  в смесях с воздухом и Ar, времена релаксации высоких колебательных состояний  $4\nu_1 + \nu_3$ ;  $\nu_1 + 3\nu_3$  в парах  $\text{H}_2\text{O}$  [3,8,14].

Еще один подход к определению  $\tau_{VT}$  предложен в [15]. Он основан на зависимости фазового сдвига собственных колебаний мембраны микрофона при вариации давления исследуемого газа в ячейке в области низких давлений. Этот метод можно реализовать в кюветах большого диаметра, исключая тем самым дополнительные погрешности, связанные с отражением акустических волн от стенок ОА-ячейки. Кроме того, в этом варианте не требуется знания коэффициента диффузии колебательно-возбужденных молекул и вероятности дезактивации при столкновениях молекул со стенками ячейки. Обычно эти параметры известны с невысокой точностью, что ограничивает применение способа определения  $\tau_{VT}$  по виду зависимости  $\alpha(P)$ .

Полученное в [15] выражение для сдвига фазы собственных колебаний мембраны в ОА-ячейке большого объема имеет вид

$$\text{tg } \varphi = \omega \tau_{VT} (3 - \omega^2 \tau_{VT}^2) / (1 - 3 \omega^2 \tau_{VT}^2), \quad (12)$$

где  $\omega = (\omega_0^2 - \beta^2)^{1/2}$ ;  $\omega_0 = \sqrt{K/ms}$  – частота собственных колебаний мембраны микрофона;  $K$  – коэффициент гибкости мембраны;  $m$  – масса, а  $s$  – площадь мембраны. Параметр  $\beta = B/ms$ , где  $B$  – коэффициент демпфирования – обычно удовлетворяет условию  $\beta \ll \omega_0$ , так что  $\omega \approx \omega_0$ .

Таким образом, (12) позволяет определять  $\tau_{VT}$  по измерению  $\text{tg } \varphi$ . В [40] впервые с использованием этого метода выполнены измерения  $\tau_{VT}$  для колебательного состояния  $\nu_1 + 3\nu_3$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  при столкновениях с молекулами  $\text{H}_2$ .

ОА-методы позволяют уверенно измерять полное время столкновительной релаксации возбужденного колебательного состояния молекул в атмосфере (без дифференциации каналов релаксации) даже для очень слабых переходов. Это достигается за счет высокой чувствительности ОА-спектрометров с лазерным возбуждением. Полное время релаксации возбужденного состояния является важным параметром в оптике молекулярных газовых сред, т.к. определяет времена возникновения неоднородностей показателя преломления в канале распространения лазерного пучка.

## Заключение

Все приведенные выше примеры иллюстрируют эффективность использования метода ОА лазерной спектроскопии в программах исследований по оптике атмосферы. Самостоятельным направлением развития ОА-метода является локальный газоанализ с лазерными и нелазерными источниками излучения [2,3,5]. Исследование физических процессов генерации ОА-сигналов и дальнейшее совершенствование техники ОА-спектроскопии привели к появлению в ИОА СО РАН нелазерных ОА-газоанализаторов [22], техники исследования динамики газообмена растений при вариациях внешних условий (давление, газовый состав воздуха, температура) [21], чувствительных измерителей малых энергий ЛИ [8], методов исследования линейного и нелинейного поглощения энергии ЛИ газово-аэрозольными средами [41].

Программа дальнейшего развития метода ОА-спектроскопии и его приложений, реализуемая в ИОА СО РАН, включает следующие направления:

- разработка методов повышения чувствительности и селективности измерений на ОА-спектрометрах;
- продвижение техники ОА-спектроскопии в УФ-диапазон;
- развитие техники ОА-измерений при многочастотном воздействии ЛИ на исследуемую газовую среду;
- совершенствование ОА-метода исследования поглощения в многофазных средах;
- совершенствование методов и программных средств для решения обратных задач ОА-спектроскопии и ОА-газоанализа.

В реализации комплексной программы развития лазерной ОА-спектроскопии принимает активное участие творческий коллектив сотрудников ИОА СО РАН. Основными исполнителями программы являются А.Б. Антипов, В.А. Капитанов, В.А. Сапожникова, Б.Г. Агеев, Б.А. Тихомиров, В.В. Лазарев, О.Ю. Никифорова, Ю.Н. Пономарев и ряд других. Автор от своего имени и имени своих коллег, принимающих участие в программе, выражает глубокую благодарность академику В.Е. Зуеву. При личном творческом участии академика В.Е. Зуева были проведены исследования [1,10], давшие принципиально новые результаты в спектроскопии атмосферы. С первого дня программа развития лазерной ОА-спектроскопии в ИОА СО РАН реализуется при его постоянной и активной поддержке.

1. Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н. Спектроскопия атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1987. 247 с.
2. Горелик О.Д., Сахаров Б.Б. Оптико-акустический эффект в физико-химических измерениях. М.: Изд-во Комитета стандартов, 1969. 186 с.
3. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1987. 129 с.
4. West G.A., Barrett J.J., Siebert D.R., Reddy K.V. // Rev. Sci. Instrum. 1983. V. 54. P. 797–817.
5. Air Monitoring by Spectroscopic Techniques. Ed. Sigrist M.W. J. Wiley and Sons, Inc. New York Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore. 1994. 531 p.
6. Антипов А.Б., Пономарев Ю.Н. // Квантовая электроника. 1974. N 6. С. 1345–1349.
7. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Чистякова Л.К. // Изв. вузов. Сер. Физика. 1982. N 10. С. 49–51.
8. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1987. 128 с.
9. Лопасов В.П., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9, N 8. С. 1724–1727.
10. Зуев В.Е., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // ДАН СССР. 1984. Т. 277. N 2. С. 347–350.
11. Агеев Б.Г., Гордов Е.П., Пономарев Ю.Н., и др. // ДАН СССР. 1983. Т. 268. N 5. С. 1105–1107.
12. Агеев Б.Г., Гордов Е.П., Пономарев Ю.Н., Творогов С.Д. // Изв. АН СССР. Сер. Физическая. 1985. Т. 49. N 3. С. 459–465.
13. Капитанов В.А. Оптико-акустическая спектроскопия атмосферных и загрязняющих атмосферу газов в районе 590 мкм. Канд. дис. ТГУ. Томск, 1982. 173 с.
14. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. С. 563–565.
15. Капитанов В.А., Тихомиров Б.А. // Proceedings SPIE. 1993. V. 2205. P. 509–514.
16. Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. N 4. С. 947–948.
17. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., et al. // Opt. Lett. 1985. N 7. P. 318–320.
18. Lazarev V.V., Ponomarev Yu.N. // Opt. Lett. 1992. V. 17. N 18. P. 1283–1285.
19. Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 9. С. 900–906.
20. Бондарев Б.В., Капитанов В.А., Кобцев С.М., Пономарев Ю.Н. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 10. С. 18–24.
21. Агеев Б.Г., Астафурова Т.П., Пономарев Ю.Н. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 7. С. 986–990.
22. Оптико-акустический анализатор многокомпонентных газовых смесей. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 9. С. 1006–1007.
23. Капитанов В.А., Катаев М.Ю., Мицель А.А. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 4. С. 378–387.
24. Ponomarev Yu.N. // Infrared Phys. 1989. V. 29. N 2–4. P. 525–533.
25. Deaton T.E., Depatie P.A., Walker T.W. // Appl. Phys. Lett. 1975. V. 26. P. 300–310.
26. Harren F.J.M., Bijnen F.G.C., Reuss J., et al. // Appl. Phys. B. 1990. V. 50. P. 137–145.
27. Antipov A.B., Bykov A.D., Kapitanov V.A., et al. // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 89. P. 449–459.
28. 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.
29. Быков А.Д., Капитанов В.А., Кобцев С.М., Науменко О.В. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 2. С. 151–163.
30. Гроссман Б.Э., Броуэлл Э.В., Быков А.Д. и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 7. С. 675–690.
31. Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 11. С. 1186–1189.
32. Быков А.Д., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 9. С. 1207–1219.
33. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Синица Л.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 9. С. 907–917.
34. Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. N 8. С. 921–926.
35. Ponomarev Yu.N. // Infrared Phys. 1991. V. 32. P. 377–384.
36. Мицель А.А., Пономарев Ю.Н. Оптические модели молекулярной атмосферы. Новосибирск: Наука, 1988. 128 с.

37. Агеев Б.Г., Никифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н. и др. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. N 1. С. 49–54.
38. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газозных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
39. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. 544 с.
40. Капитанов В.А., Никифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 11. С. 1463–1470.
41. Агеев Б.Г., Землянов А.А., Кабанов А.М., Пономарев Ю.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 2. С. 138–143.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
28 июля 1994 г.

Yu. N. Ponomarev. **Laser Photoacoustic Spectroscopy of the Atmosphere.**

The review of the laser photoacoustic spectroscopy development at the Institute of Atmospheric Optics of SB RAS from 1974 to 1994 is described in the paper. A physical basis of the method as well as constructional characteristics of a number of photoacoustic spectrometers with pulsed and continuous lasers of visible and IR ranges are observed. Main results of sophisticated study of absorptional spectra fine structure and individual lines' parameters of atmospheric molecular gases, nonlinear spectroscopic phenomena in the gases, and variations of vibration relaxation times of H<sub>2</sub>O molecule high relaxation states are also presented. The prospects of development of the photoacoustic spectroscopy instrumentation and its application to atmospheric investigations are discussed.