

## СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 539.194

**В.П. Лопасов**

### **АБСОРБЦИОННАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ В КОРОТКОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

Изложены физические идеи, приведены приоритетные результаты исследования обертоновых и составных молекулярных переходов, отмечены перспективные направления исследования.

#### **Введение**

В коротковолновой области спектра 300–1250 нм ( $8000\text{--}33000\text{ см}^{-1}$ ) расположены обертоны и составные колебательные тоны большинства молекул естественной атмосферы [1, 2]. Соответствующие им колебательно-вращательные (КВ) переходы запрещены в приближении гармонического осциллятора и жесткого волчка (далее – запрещенные), но формируются за счет эффектов ангармонизма, парного кориолисова взаимодействия колебаний во вращающейся молекуле и КВ-взаимодействия [1, 3].

К середине 60-х г. имелись лишь результаты измерения положений сравнительно сильных запрещенных КВ-переходов линейных молекул, полученные Мекке [4] и Герцбергом [5] на классических спектрометрах с низким разрешением. Теоретический анализ запрещенных КВ-переходов молекул сводился к подгонке расчетных и наблюдаемых в эксперименте частот методом комбинационных разностей. Перестраиваемые лазеры в видимой и ближней ИК-областях отсутствовали, но к тому времени уже был получен режим свипирования частоты в течение импульса свободной генерации лазера на неодимовом стекле и отмечены общие черты, указывающие на перспективность использования свип-лазеров в спектроскопии [6].

Идея исследования запрещенных молекулярных переходов с помощью лазеров возникла в 1966 г. как следствие развиваемых В.Е. Зуевым направлений по изучению оптических свойств атмосферы лазерными средствами [2]. Было хорошо известно, что поля лазерных потоков значительно уступают по величине внутримолекулярным, но их действие сравнимо, а в резонансных случаях превосходит межмолекулярные взаимодействия, отвечающие за процессы релаксации и «перемешивание» состояний. Поэтому особый интерес представляли «неравновесные» условия, при которых возможны близкие по величине влияния внутри- и межмолекулярных взаимодействий, релаксационных процессов и поля возбуждающего излучения на вероятность молекулярных переходов. Открывалась возможность «кооперировать» различные механизмы формирования переходов молекулы так, чтобы нарушались условия марковости процессов релаксации и молекула «помнила» действие предыдущих при новых возмущениях. В этом смысле обертоны и составные КВ-переходы молекул являются благоприятным объектом исследования.

Проблема теоретической спектроскопии в коротковолновой области состояла в разработке такого метода обработки экспериментальных данных, который позволил бы учитывать резонансные взаимодействия большого числа (4–20) высоколежащих КВ-состояний молекулы. В эксперименте основная проблема была связана с получением таких режимов генерации лазеров, чтобы разработанные на их основе методы и средства спектроскопии приобрели чувствительность, точность и спектральное разрешение, достаточные как для регистрации запрещенных КВ-переходов молекулы, так и для исследования их особенностей.

#### **1. Особенности запрещенных КВ молекулярных переходов**

##### ***1.1. Большое влияние внутримолекулярных, межмолекулярных взаимодействий и доплеровского уширения на параметры линий поглощения***

Для высоких КВ-состояний молекулы характерны большая плотность энергетического спектра и большая амплитуда колебания ядер, а в формировании контура спектральных линий большую роль играет зависимость от частоты перехода молекулы. Первый фактор приводит к

множественным резонансам и перемешиванию внутримолекулярными взаимодействиями всех состояний с энергией больше некоторой, второй – к сравнимости энергии КВ-взаимодействия с энергией вращательного движения, а третий – к «скрытию» действия первых двух факторов под доплеровским контуром линии [1].

Запрещенный КВ-спектр определяется, в основном, эффектами КВ-взаимодействия и ангармонизма. При этом важное значение имеют локальные КВ-переходы между достаточно высокими состояниями, которые усиливаются за счет очень малых интерференционных эффектов ангармонизма и КВ-взаимодействия, но при строгом совпадении энергетических уровней [3]. Понятно, что резонансы между высоколежащими состояниями приводят к их энергетическому смещению, а увеличение роли КВ-взаимодействия в динамике молекулы разнообразит зависимость уширения и сдвига центра ее отдельных линий давлением, температурой, внешним полем.

Особый интерес представляют спектроскопические исследования в «неравновесных» условиях, т.е. тогда, когда частота упругих столкновений молекул превышает доплеровскую ширину линии  $\nu'_{ст} \geq D_d$  и эти столкновения изменяют скорость излучающей молекулы, уменьшая ширину контура линии с возрастанием ее интенсивности в центре – эффект Дике [7]. Поскольку в сильном поле проявляются спектральная и поляризационная неоднородности среды, то при «неравновесных» условиях, кроме механизма Дике, в формировании контура линии могут участвовать другие факторы, в частности, соотношение импульсов центра масс взаимодействующих молекул, сбой фазы осциллятора на переходе и эффекты, учитывающие корреляцию между шириной, сдвигом и интенсивностью компонент перехода, – фазовые эффекты [8]. При частоте упругих и неупругих столкновений  $\nu'_{ст} \geq D_d$  и штарковском расщеплении уровней перехода на величину  $\Delta$ , не превышающую  $1/T_{ст}$ , столкновения могут оставлять после себя «фазовую память» в виде суперпозиции определенных стационарных состояний, возникающей в процессе взаимодействия. Наведенная полем «фазовая память» способствует спектральному обмену между компонентами перехода [8, 9], и зарегистрированный контур линии зависит от поляризации излучения [10], взаимодействующего с молекулой на длине свободного пробега и считывающего информацию о результате межмолекулярного взаимодействия.

Внешнее поле может усиливать эффект Дике [11], т.е. играть ту же роль, что и увеличение частоты упругих столкновений. Из физических соображений понятно, что эффект Дике в коротковолновой области спектра должен проявляться в меньшей степени, чем сбой фазы осциллятора на переходе и ориентации молекулы столкновениями. Возможность проявления других эффектов межмолекулярного взаимодействия на контуре линий запрещенных КВ-переходов, особенно в присутствии внешнего поля, зависит от многих факторов и требует специальных экспериментальных и теоретических исследований.

## 1.2. Сильное проявление эффектов Штарка и Зеемана

Структура КВ-перехода молекул может быть обусловлена как внутримолекулярными взаимодействиями, так и электрическим  $E$  и магнитным  $H$  полями внешних источников. Запрещенные молекулярные переходы обладают малыми силами осцилляторов. Здесь невелика роль эффектов, связанных с изменением населенности уровней; большее значение имеют их смещение и расщепление.

Внешнее электростатическое поле влияет на электронное движение молекулы (эффект Штарка), нарушая ее симметрию относительно инверсии в центре масс, и имеет квадратичную зависимость от напряженности поля. Линейный эффект Штарка возникает только тогда, когда напряженность внешнего поля достаточна для заметного изменения собственных состояний молекулы, существующих в отсутствие поля [12]. Величина квадратичного эффекта Штарка обратно пропорциональна расстоянию между уровнями и, следовательно, возрастает с понижением вращательного состояния молекулы  $J$ .

Причиной зеемановского расщепления уровней энергии является то, что магнитные моменты молекулы  $\mathbf{M}$  могут ориентироваться различными способами по отношению к внешнему магнитному полю [1]. Дополнительная энергия молекул с ненулевым магнитным моментом в магнитном поле  $H$  зависит от величины проекции этого момента на направление поля  $\mathbf{M}_z$ . Возможно  $g_j = 2J + 1$  значений проекции  $\mathbf{J}_z$  механического момента  $\mathbf{J}$ . Кратность пространственного вырождения вращательного уровня молекулы  $g_j$  определяет число подуровней в магнитном поле и, соответственно, предельные размеры потенциального «резервуара» для момента количества движения молекулы.

Вклад в дополнительную энергию дают линейный и квадратичный эффекты Зеемана, т.е. взаимодействие орбитального электронного тока молекулы с внешним полем (зеемановская

энергия) и магнитный поток, связанный с наведенным током (диамагнитная или потенциальная магнитная энергия) [12]. Диамагнитная энергия пропорциональна средней площади, занимаемой электронной плотностью, и, следовательно, роль квадратичного эффекта Зеемана возрастает для высоких электронных, КВ- и вращательных состояний молекулы.

### 1.3. Сильное проявление поляризуемости молекулы во внешнем поле

Поляризуемость молекулы во внешнем электрическом поле складывается из статической (электронной и атомной) и ориентационной [12]. Ориентационная поляризуемость связана с изменением вращения молекулы, и ее вклад  $D_{\text{tot}}$  в суммарную поляризуемость полярной молекулы превышает в  $\Delta E_{ij}/B_e \approx 1000$  раз вклад, обусловленный возмущением электронного движения. Здесь  $\Delta E_{ij}$  и  $B_e$  – разность энергий электронных уровней и вращательная постоянная молекулы. Однако при усреднении по ориентациям выясняется, что результирующее значение  $\langle D_{\text{tot}} \rangle$  не обращается в нуль только для молекул, находящихся в состоянии с нулевым моментом [12]. Следовательно, эффект ориентации молекул, попавших в нижайшее состояние  $|J=0, M=0\rangle$ , внешним электрическим полем достигает максимального значения.

В линейно поляризованном оптическом поле, интенсивность которого удовлетворяет соотношению  $I \geq cB_e/\pi(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ , где  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  – продольная и поперечная поляризуемость молекулы, происходит ориентация вращающейся молекулы в плоскости, перпендикулярной направлению поля  $E$ . При этом перестраиваются вращательные уровни [13], расстояние между ними возрастает и уменьшается сечение вращательной релаксации. Пространственная ориентация молекул, индуцированная резонансным светом, связывается в [14] с резким увеличением статической поляризуемости газа и зависит от отстройки частоты возбуждающего излучения от оптического перехода. В работе [15] механизм вынужденной ориентации молекул резонансным полем связан со столкновениями и объясняется разностью скоростей релаксации поляризационных моментов для рабочих уровней перехода.

В [16] показано, что нелинейная поляризация молекул, обусловленная квадратичным эффектом Штарка и влиянием изменения разности заселенностей уровней на нерезонансную поляризацию, может достигать больших величин. Эта нелинейная поляризация особенно велика для слабых линий в условиях, когда разность тензоров штарковского сдвига уровней  $|\delta_i - \delta_j|$  сравнима с поляризуемостью резонансного перехода  $|D_{ij}|^2/\gamma_{ij}\hbar$  или когда разность штарковских сдвигов рабочих уровней сравнима с разностью частот возбуждающего излучения (бигармоники);  $D_{ij}$  и  $\gamma_{ij}$  – дипольный момент молекулярного перехода и ширина молекулярной линии.

Оптическая бигармоника при распространении через среду индуцирует в ней не только волны поляризации  $n=0$  порядка на частотах  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , но и волны поляризации  $n$  порядка на частотах  $\omega_j = \omega_1 \pm n\delta$ ,  $\omega_i = \omega_2 \pm n\delta$ , где  $\delta = (\omega_1 - \omega_2)/2$  [16]. Наличие в молекулярной среде волн поляризации  $n=1$  порядка вызывает целый ряд когерентных и нелинейных эффектов. На основе некоторых из них, обусловленных резонансом молекулы и наведенной поляризации на разности частот бигармоники  $\delta = (\omega_1 - \omega_2)/2$ , были развиты новые направления молекулярной спектроскопии, в частности методы КАРС [17] и амплитудно-фазовой модуляционной спектроскопии [18]. Напротив, эффекты штарковской бистабильности [19] и штарковского набега фазы AS-сигнала при переходе разности частот через КР-переход [16], параметрического взаимодействия волн [20] и вихревые комбинационные явления [21] развиты слабо.

Для возникновения эффектов последнего типа требуется более одного резонанса волн поляризации  $n=1$  порядка бигармоники с молекулами среды. Эти эффекты характеризуются не только вероятностью заполнения какого-либо уровня (основной механизм для рабочих уровней длинноволнового диапазона), но также мультипольными моментами более высокого ранга [22]. Они чувствительны к полевым сдвигам рабочих уровней, их распаду по магнитным подуровням и релаксации в системе магнитных подуровней, а также к естественной и наведенной анизотропии молекул, к векторному характеру излучения и состоянию его поляризации. Следовательно, именно эти эффекты могут проявиться на запрещенных КВ-переходах, оставляя после себя «фазовую память» в виде суперпозиции невырожденных магнитных подуровней и трансформировать регистрируемый контур молекулярных линий.

Кроме того, поскольку эффекты центробежного искажения структуры уровней молекулы зависят от четного количества (четырех, шести, восьми и т.д.) вращательных возмущений [3], то нельзя исключать возможность активации отдельных запрещенных КВ-переходов через ее резо-

нансные параметрические взаимодействия 2л порядка с полем оптической бигармоники. При этом вероятность внутренних переходов квантовой системы может усиливаться внешним полем [23].

## 2. Результаты исследований

### 2.1. Спектр атмосферы

Интенсивность запрещенных КВ-полос поглощения молекулы на 5–6 порядков слабее основных КВ-полос, расположенных в ИК-диапазоне. На классических абсорбционных спектрометрах зарегистрировать такие слабые полосы с высоким разрешением ( $\leq 1$  нм) можно было только при больших атмосферных трассах. Поэтому пионерные экспериментальные исследования здесь представлены атласами солнечного спектра [24–26] и спектром поглощения атмосферы, полученным с помощью внутрирезонаторного лазерного спектрометра (ВРЛС) [27]. Большинство зарегистрированных в этих работах линий отнесено к спектру поглощения молекулы воды.

Созданный в 70-е гг. банк спектроскопических данных атмосферы охватывал только основные запрещенные КВ-переходы молекул, расположенные в ближнем ИК-диапазоне. К настоящему времени разработаны автоматизированные банки данных, обеспечивающие хранение, поиск, выборку и расчет различных спектроскопических характеристик молекул, в том числе в коротковолновой области спектра [28].

### 2.2. Спектроскопия внутримолекулярных взаимодействий

Первые массовые измерения спектра поглощения молекулы воды в коротковолновой области были выполнены с помощью оптико-акустического лазерного спектрометра (ОАЛС) с разрешением  $5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup> и чувствительностью  $10^{-9}$  Вт/см. Были обнаружены 282 линии поглощения H<sub>2</sub>O в области 16500–16900 см<sup>-1</sup> (рис. 1) [30].

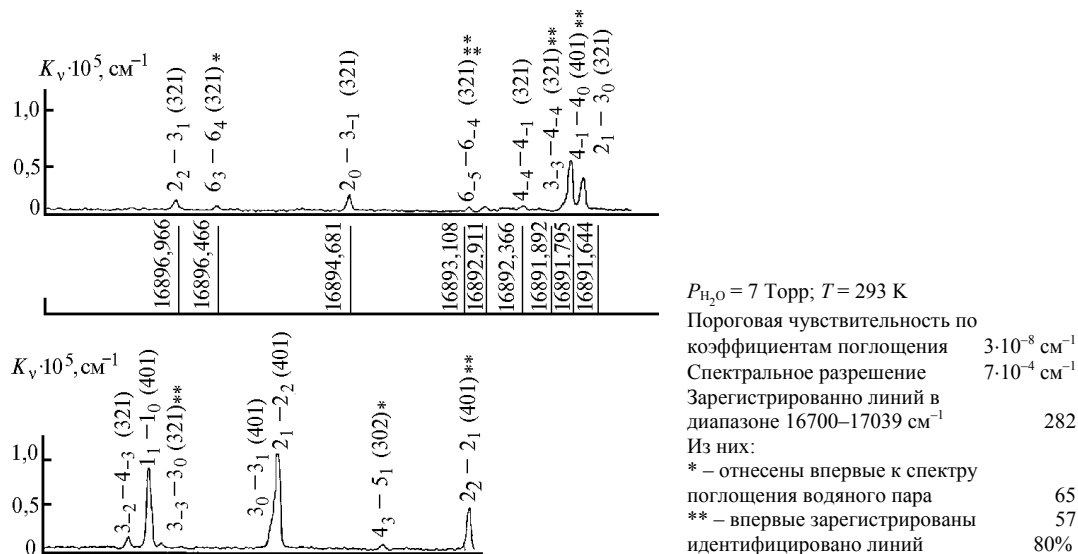


Рис. 1. Спектр поглощения молекулы воды

Для идентификации и теоретической обработки зарегистрированного спектра строилась эффективная вращательная матрица с суперпозицией высоких колебательных состояний (401), (321), (500) и (420). Вращательные, центробежные и резонансные постоянные определялись путем минимизации функционала, включающего экспериментальные и теоретические значения энергии КВ-уровней высоких колебательных состояний, а также число искомым параметров и рабочих уровней молекулы. Были идентифицированы 223 из 282 линий, причем получены КВ-уровни энергии до  $J = 7-9$  для первых трех указанных выше колебательных состояний.

Широкополосные ВРЛС и узкополосный ОАЛС позволили в дальнейшем зарегистрировать десятки новых полос и тысячи отдельных линий поглощения молекул H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O в диапазонах 8000–12000 и 16500–16900 см<sup>-1</sup> [31–33]. При теоретической обработке спектра асимметричных молекул были интерпретированы спектры и определены уровни энергии, вращательные, цен-

требные и резонансные постоянные высоколежащих колебательных состояний, в том числе (230), (032), (041), (070)  $\text{H}_2\text{O}$ , (030), (130), (031)  $\text{D}_2\text{O}$ , (050), (051), (005)  $\text{HDO}$ . Было обнаружено систематическое перемешивание внутримолекулярными взаимодействиями состояний, формально принадлежащих различным полиадам, и объяснены возмущения в энергетическом спектре этих молекул. Результаты теоретического решения обратных спектроскопических задач и развития методик обработки запрещенных КВ-спектров молекулы воды и ее изотопов обобщены в [34].

Абсолютное значение интенсивности ряда линий поглощения молекулы воды определялось путем калибровки ОАЛС и ВРЛС по сравнению результатов измерения отдельных линий, полученных на этих спектрометрах и на лазерном спектрометре при идентичных условиях.

Совместные экспериментальные и теоретические исследования запрещенных КВ-переходов молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  привели к обнаружению проявления в ней эффекта изгибно-вращательного взаимодействия [35]. Этот эффект в  $\text{H}_2\text{O}$  состоит во взаимном возмущении высоких КВ-состояний, принадлежащих к различным резонансным полиадам, и объединяет колебательные состояния с энергией более  $8000\text{ см}^{-1}$  в единую полиаду взаимодействующих состояний. Между высоколежащими КВ-состояниями возникает «локальный» резонанс (HEL-резонанс), который «преобразует» два кванта валентных колебаний в пять квантов изгибного колебания. Возбуждение в молекуле воды «мягкого» изгибного колебания приводит к изменению центробежных постоянных в сотни раз, поэтому их традиционное представление в виде линейных и квадратичных функций колебательных квантовых чисел недостаточно. Учет HEL-резонанса при теоретической обработке зарегистрированного спектра поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  позволил повысить точность идентификации КВ-переходов и определения молекулярных постоянных.

В настоящее время приведенные выше результаты существенно дополнены измерениями спектра поглощения изотопов  $\text{H}_2\text{O}$  и молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  до частот  $25000\text{ см}^{-1}$ , выполненными на Фурье-спектрометрах в США, Франции [36] и на ВРЛС в России (ИОА СО РАН). В ИОА СО РАН проводятся идентификация спектра с использованием методик изотопического замещения [37] и глобальное описание высоколежащих КВ-состояний этих молекул на основе экспериментальной информации о переходах между низколежащими КВ-состояниями.

Экспериментальные исследования спектра поглощения линейных молекул начаты в 30-е гг. Герцбергом на классическом спектрометре с низким разрешением и чувствительностью [5]. Эти исследования продолжены в ИОА СО АН СССР в середине 70-х гг. В диапазоне  $9190\text{--}9500\text{ см}^{-1}$  на широкополосном и узкополосном ВРЛС зарегистрированы новые полосы поглощения линейных молекул  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  [38, 39]. В частности, зарегистрированы линии поглощения составных полос  $12^0_3$ ,  $04^0_3$  с высокими значениями вращательного квантового числа  $J$ . Впервые в лабораторных условиях измерены положения линий до  $J = 44$  «горячей» полосы  $13^1_3\text{--}01^1_0$ . В спектре  $\text{C}_2\text{H}_2$  обнаружены перпендикулярная полоса  $12003^1$  с центром  $9407,74\text{ см}^{-1}$  и линии всех трех ветвей полосы  $21001^1$  с центром  $9366,61\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность наиболее сильных линий поглощения  $S_J$  составляет  $10^{-6}\text{ см}^2\text{·атм}$ . Пример стыковки широкополосного и высокого разрешения узкополосного ВРЛС, использующих лазер на стекле с неодимом, приведен на рис. 2 [39].

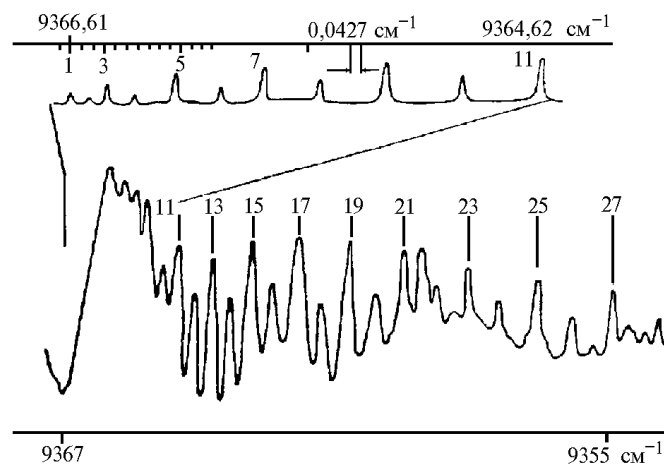


Рис. 2. Спектр поглощения  $\text{C}_2\text{H}_2$ , зарегистрированный на широкополосном и узкополосном лазерных спектрометрах [39]

Ширина спектра излучения узкополосного лазера составляла менее 2 МГц; для измерения ширины спектра излучения использовался интерферометр Фабри – Перо длиной 129 см [29].

Вращательная структура полос поглощения линейных молекул слабо перемешана внутримолекулярными взаимодействиями. Поэтому анализ зарегистрированного спектра поглощения молекул  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  проводился с помощью метода комбинационных разностей, который позволяет разделить верхние и нижние состояния переходов, определить вращательные, центробежные и резонансные постоянные, а также определить энергии высоких колебательных состояний.

За последние 10 лет на ВРЛС и Фурье-спектрометрах был зарегистрирован на участке  $8000\text{--}18000\text{ см}^{-1}$  спектр поглощения совокупности изотопов молекул воды, углекислого газа, молекул  $\text{C}_2\text{D}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HD}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2$  [40–42]. Зарегистрировано большое число ранее неизвестных полос, в том числе «горячих» полос поглощения; часть зарегистрированных полос поглощения приведена на рис. 3.

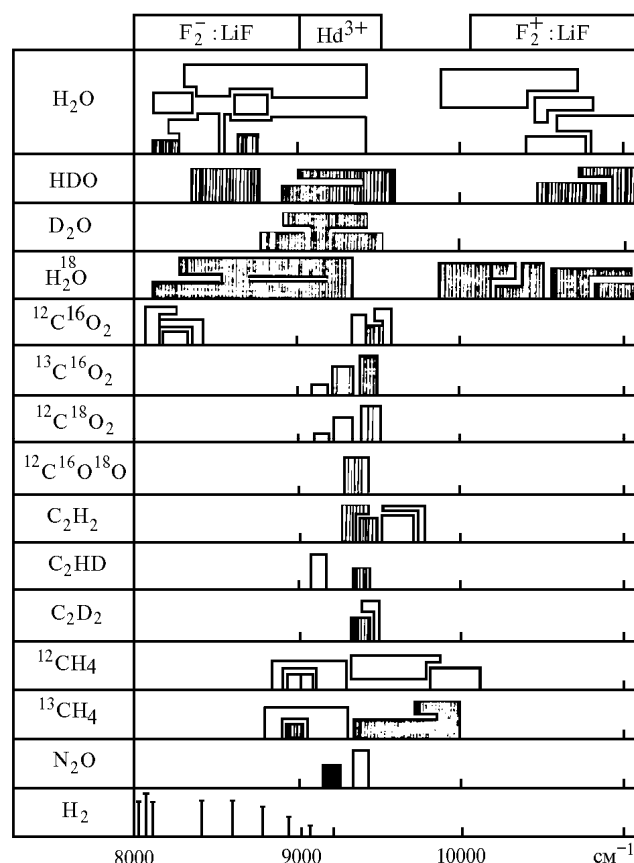


Рис. 3. Молекулярные полосы поглощения в области  $8000\text{--}1110\text{ см}^{-1}$ , зарегистрированные на ВРЛС [40] (заштрихованные области обозначают полосы, зарегистрированные впервые)

В работах [43] реализована идея глобального описания высоких КВ-состояний (до  $15000\text{ см}^{-1}$ ) и спектров 3-атомных линейных молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  на основе экспериментальной информации о переходах между низколежащими КВ-состояниями (табл. 1).

### 2.3. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий

На скоростном спектрофотометре высокого разрешения (30 МГц) с линейно поляризованным зондирующим излучением рубинового лазера изучалось уширение давлением  $\text{N}_2$  контура линии [полоса 000–103, переход  $4_{-3} \rightarrow 5_{-4}$ ,  $694,38\text{ нм}$ ] молекулы воды [44]. В состав спектрофотометра входили также: 30-метровая многоходовая кювета, обеспечивающая длину хода до 4 км, спектрограф ДСФ-8, стабилизированный He–Ne-лазер и набор интерферометров Фабри–Перо с фотографической и фотоэлектронной регистрацией временной развертки спектра излучения [45]. Тщательная отладка электронного тракта измерения интенсивности излучения обеспе-

чивала погрешность измерения пропускания 1 и 2% для непрерывного и импульсного излучения. Обнаружено, что при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3$  Торр и  $P_{\text{общ}} = 20$  Торр доплеровский контур начинает трансформироваться в дисперсионный, но сужения контура за счет эффекта Дике не происходит (рис. 4).

Таблица 1

Предсказанные и экспериментальные [Кампарг и др., 1995] значения спектроскопических постоянных  $G_V$  и  $B_V$  молекулы  $\text{N}_2\text{O}$

Состояние	$G_V^{(\text{эксп})}$	$G_V^{(\text{эксп})} - G_V^{(\text{расч})}$	$B_V$	$B_V^{(\text{эксп})} - B_V^{(\text{расч})}$
00 <sup>0</sup> 4	8714,117	-0,061	0,40518	0,00000
12 <sup>0</sup> 3	8877,028	0,337	0,40800	-0,00001
20 <sup>0</sup> 3	8976,197	-0,004	0,40512	-0,00023
10 <sup>0</sup> 2 a	9219,035	0,323	0,40717	-0,00042
10 <sup>0</sup> 2 b	9294,966	-0,206	0,40618	-0,00066
60 <sup>0</sup> 1	9606,305	-0,623	0,40724	-0,00081
10 <sup>0</sup> 4	9888,579	0,210	0,40333	-0,00008
30 <sup>0</sup> 3 a	10079,560	0,621	0,40616	-0,00013
30 <sup>0</sup> 3 b	10163,614	-0,016	0,40369	-0,00004
50 <sup>0</sup> 2	10429,117	0,366	0,40515	-0,00056
00 <sup>0</sup> 5	10815,274	0,769	0,40424	-0,00052
01 <sup>0</sup> 4	10820,113	-0,282	0,40473	0,00061
02 <sup>0</sup> 5	11844,970	1,130	0,40378	-0,00004
10 <sup>0</sup> 5	11964,252	0,573	0,40009	0,00018
00 <sup>0</sup> 6	12891,153	0,038	0,39838	-0,00044
10 <sup>0</sup> 6	14009,686	1,709	0,39657	0,00005
00 <sup>0</sup> 7	14931,267	1,116	0,39178	0,00013

Примечание. Все величины даны в  $\text{см}^{-1}$ .

Ширина контура в пределах точности эксперимента (1–2%) не изменяется до давления  $P_{\text{общ}} = 50$  Торр при заметном уменьшении (вопреки эффекту Дике) коэффициента поглощения в центре линии. Различие измеренных и рассчитанных данных может быть связано с неучтенным в теоретической модели вкладом столкновений в изменение проекций  $M_i$ ,  $M_j$  угловых моментов  $J_i$ ,  $J_j$  уровней рабочего перехода.

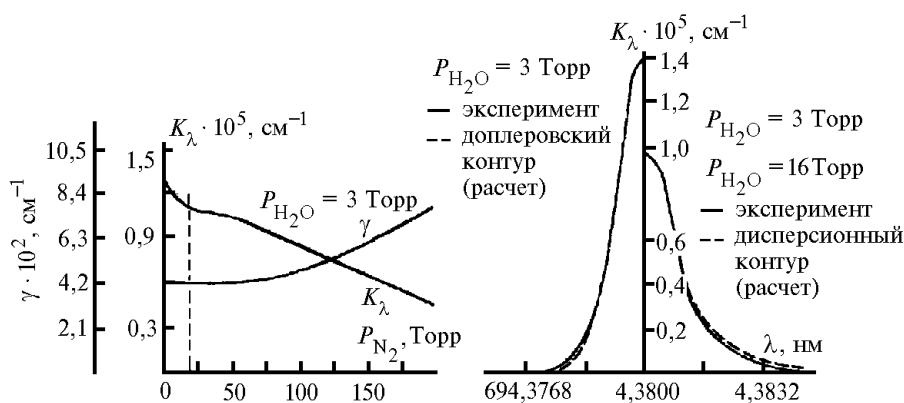


Рис. 4. Измерение параметров линии 694,38 нм молекулы воды в азоте при «неравновесных» условиях

В [46] проведен сравнительный анализ результатов измерения уширения давлением посторонних газов линии поглощения водяного пара 694,38 нм, полученных на лазерном спектрофотометре, ОАЛС и широкополосном ВРЛС (рис. 5).

В области  $P = 0-760$  Торр  $\text{N}_2$  воздуха и  $\text{CO}_2$  получено хорошее согласие результатов измерения уширения  $\gamma(P)$  ли нии этими газами. Коэффициенты ударного уширения линии поглощения молекулы воды этими газами хорошо коррелируют с их квадрупольными моментами, но несколько занижены в области давлений  $P \geq 200$  Торр по сравнению с областью более низких давлений. Возможно, этот экспериментальный факт обязан статистическому перераспределению параметров, характеризующих фазовые эффекты и эффект Дике.

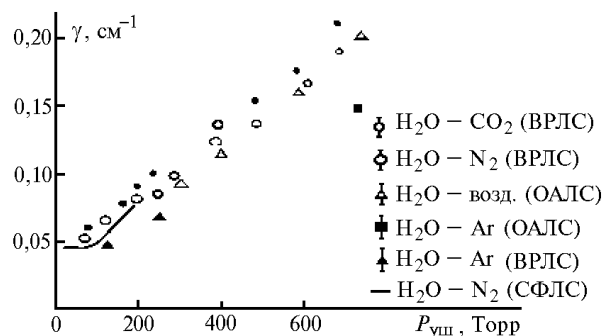


Рис. 5. Уширение контура линии 694,38 нм молекулы воды различными газами, полученное с помощью различных спектрометров

Сдвиг центра линий внутри- и межмолекулярными взаимодействиями имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение [47]. Сдвиг центра линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  694,38 нм давлением воздуха зарегистрирован с помощью двухканального ОАЛС на рубине [48]. При изменении давления воздуха от 50 до 750 Торр положение центра линии 694,38 нм сдвигалось в длинноволновую область со скоростью  $(0,76 \pm 0,04)$  МГц/Торр. Аналогичный результат был получен для линии поглощения молекулы воды 1074,76 нм на узкополосном ВРЛС [49]. При изменении давления воздуха от 0 до 400 Торр положение центра линии 1074,76 нм сдвигалось в длинноволновую область со скоростью  $(0,91 \pm 0,06)$  МГц/Торр. Согласовать экспериментальные и теоретические результаты между собой по сдвигу линий удалось только после учета поляризуемости молекулы как в нижнем, так и верхнем КВ-состояниях.

В настоящее время эти исследования существенно дополнены измерениями спектра поглощения молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  на Фурье-спектрометрах до частоты  $17000 \text{ см}^{-1}$ ; обнаружены зависимости положения уровней от вращательного квантового числа  $J$ ; проводится теоретический анализ сдвига линий давлением с помощью различных физических моделей (частное соображение д. ф.-м. н. Л.Н. Синицы, ИОА СО РАН).

#### 2.4. Спектроскопия нелинейных взаимодействий

ОАЛС позволяет изучать как линейные, так и нелинейно-оптические характеристики газов, поскольку может быть легко создано относительно однородное по длине ячейки оптико-акустического детектора оптическое поле высокой интенсивности. При нелинейном резонансном взаимодействии излучения с газом его поглощательная способность сложным образом зависит от интенсивности и частоты излучения и отношения длительности импульса к временам релаксации  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $t_v$  и  $t_r$  ( $T_1$  и  $T_2$  – времена продольной и поперечной релаксации перехода,  $t_v$  и  $t_r$  – времена колебательной и вращательной релаксации) [50]. Эта зависимость корректно учитывается, если использовать результаты численного анализа [51] амплитуды сигнала оптико-акустического детектора.

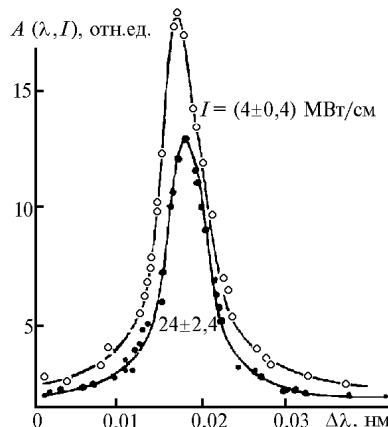
Нелинейная зависимость спектрального распределения поглощения в контуре линии 694,38 нм, соответствующей вырожденному переходу  $4_{-3} \rightarrow 5_{-4}$  полосы  $000 \rightarrow 103$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , от интенсивности квазимонохроматического ( $0,03 \text{ см}^{-1}$ ) лазерного излучения при различных давлениях воздуха наблюдалась с помощью ОАЛС на рубине (рис. 6) [52–54]. Величина  $A(I, \lambda) \sim E_{\text{погл}}/E_0$  характеризует сигнал в условиях квазистационарного нелинейного поглощения ( $T_{\text{и}} = 30\text{--}40$  нс).

Обнаружено насыщение поглощения в центре линии тем больше, чем меньше давление исследуемой среды. При этом, однако, отсутствует уширение контура линии, как это должно быть при эффекте насыщения в монохроматическом поле излучения. В эксперименте обнаружена даже тенденция к сужению контура в сильном поле; разница между расчетным и экспериментально измеренным значениями ширины линии достигает  $0,3\gamma_0$  ( $\gamma_0 = 0,15 \text{ см}^{-1}$ ), что существенно выходит за пределы ошибок измерения. Параметр насыщения  $E_s$ , установленный из зависимости  $A(I, \lambda)$  в центре линии поглощения по методике [55] для давления воздуха  $P = 270$  Торр, имеет значение  $(3,2 \pm 0,5)$  Дж/см<sup>2</sup>. Это почти на порядок выше значения, вычисленного по величине дипольного момента.



Зависимость параметров контура  $A(\lambda, I)$  от интенсивности излучения при поглощении в линии 694,38 нм  $H_2O$

Уширяющий газ	$P$ , Торр	$I_{\text{лаз}}$ , МВт/см	$A^{\text{max}}(I)$ ; отн.ед.*	$\gamma_{\text{изм}}^{\text{cm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}$ ( $\pm 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ )
Воздух	750	5±0,5	6,5	0,20
	500	35±3,5	5,1	0,21
		3±0,3	9,5	0,16
	270	8,5±0,8	8,5	0,17
		25±2,5	7,6	0,17
		5±0,5	10,7	0,11
Азот	470	6±0,6	6,5	0,14
		23±2,3	5,5	0,13
	300	4±0,4	8,0	0,11
		24±2,4	5,6	0,10
Аргон	470	4±0,4	6,8	0,09
		20±0,2	5,8	0,11
	300	4±0,4	12,2	0,06
		21±2,1	7,0	0,08



\* Погрешность измерения  $A^{\text{max}}$  в относительных единицах не превышает 5 %.

\*\* Под  $\gamma_{\text{изм}}$  понимается полная ширина распределения  $A(\Delta\lambda)$  на уровне  $0,5 A^{\text{max}}$ .

Рис. 6. Нелинейное поглощение в линии 694,38 нм молекулы воды в азоте;  $P_{\text{общ}} = 300$  Торр [53]

В табл. 2 приведены оценки физических механизмов, объясняющих сужение столкновительного контура линии 634,38 нм молекулы воды в сильном поле. Оценки по порядку величины показывают, что при  $I = 35$  МВт/см<sup>2</sup> и  $P_{\text{общ}} = 300$  Торр время, требующееся для взаимной ориентации молекул  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  и изменения вклада упругих столкновений в уширение контура линии, вполне сравнимо со временем свободного пробега молекул  $\tau_{\text{пр}} = 10^{-10}$  с. Реализуемые условия эксперимента дают основание предполагать также вклад механизма многофотонных процессов на вырожденном переходе в ширину контура линии.

Таблица 2

**Физические факторы, приводящие к сужению столкновительного контура линии поглощения**

Механизм	Условия реализации, характерные параметры	Величина параметров для $I = 35$ МВт/см <sup>2</sup> , $P_{\text{общ}} = 300$ Торр
1. Изменение сечения взаимодействия молекул из-за их вынужденной ориентации сильным полем.	$\frac{\tau_{\text{оп}}}{\tau_{\text{пр}}} \approx N \bar{s} \bar{v} \sqrt{\frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) E_n^2}{M a_0^2}} < 1$	0,1 ÷ 1
2. Усиление эффекта Дике [11].	$\gamma_{12}/k \bar{v} \leq 1$	1
3. Немонохроматичность излучения и многофотонные процессы.	$V_{ij}/\delta\omega_n \geq 1$ $\delta\omega_n/\gamma_{12} \geq 1$	2 1
4. Изменение сечения перехода в результате перестройки уровней ротатора сильным полем.	$\frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) E_n^2}{chB_e}$	$10^{-3} \div 10^{-4}$
5. Устранение сбоя фазы сильным полем [9].	$\gamma_{12}/v_{\text{ст}} \sim 1$ $V_{ij} T_{\text{ст}} \geq 1$	0,5 $10^{-2}$

Кроме того, на ширине линии проявляется высокая чувствительность запрещенных КВ-переходов молекулы к ее поляризуемости во внешнем поле. На это указывают результаты [53, 54] измерений нелинейного поглощения в той же линии для бинарных смесей  $H_2O$  – воздух,  $H_2O$  –  $N_2$ ,  $H_2O$  –  $Ar$  при разных поляризациях мощного возбуждающего излучения на двухканальном ОАЛС (рис. 7).

Для возбуждающего излучения круговой поляризации поглощение в центре линии не изменилось при изменении интенсивности в интервале 5–35 МВт/см<sup>2</sup>, тогда как для линейно поляризованного излучения подтвердились результаты предыдущего эксперимента. В смеси Н<sub>2</sub>О с Аг, атомы которого не имеют постоянного электрического момента, наблюдались насыщение поглощения в центре линии и уширение ее контура, как это и должно быть при учете насыщения на КВ-переходе.

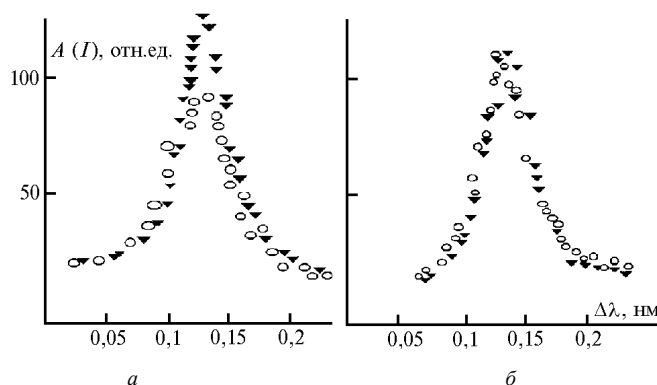


Рис. 7. Спектральная зависимость поглощенной в линии 694,38 нм молекулы воды энергии линейной (а) и круговой (б) поляризации излучения рубинового лазера [54]. ♦ –  $I = 5$  МВт/см; ○ –  $I = 35$  МВт/см

### 2.5. Качественно новые результаты

В 1970 г. был запущен первый скоростной лазерный спектрометр, в котором использовались рубиновый лазер с тепловой и электрооптической перестройкой длины волны излучения в процессе генерации и многоходовая газовая кювета с оптической системой Уайта, которая при расстоянии между зеркалами 5,5 м позволяла получать длину хода до 300 м. Шаг перестройки частоты излучения лазера ограничен снизу межмодовым интервалом, а сверху – однородной шириной контура усиления активной среды. В силу нестационарного режима лазер генерировал бигармоническое излучение: два набора частот шириной ~ 300 МГц, разнесенные на частотный интервал ~ 300 МГц при десятикратном соотношении интенсивностей.

На этом лазерном спектрофотометре были зарегистрированы 8 ранее неизвестных, «неустойчивых» линий поглощения и линия поглощения Н<sub>2</sub>О 694,38 нм при частоте следования двойных пиков импульса 5 МГц и ширине спектра 300 МГц линейно поляризованного излучения (рис. 8, схема приведена в правом верхнем углу).

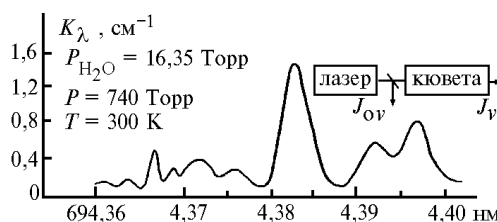


Рис. 8. Спектр «неизвестных» линий атмосферного водяного пара, обнаруженный на скоростном спектрофотометре с бигармоническим излучением рубинового лазера

Определение коэффициента поглощения молекулярной среды ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 16,35$  Торр,  $P_{\text{возд}} = 740$  Торр,  $T = 300$  К) проводилось по ослаблению более мощной компоненты бигармоники с погрешностью 8–10 % [56]. Ширина «неустойчивых» линий была в 2 раза уже столкновительного контура, а контур линии 694,38 нм был трансформирован: центр смещен в длинноволновую область при меньшей в 2 раза ширине и большем в 2 раза поглощении в центре по сравнению с данными [57]. Впоследствии эти линии поглощения молекулы Н<sub>2</sub>О не были зарегистрированы при измерениях на квазимонохроматическом ОАЛС, широкополосном ВРЛС и узкополосном спектрофотометре.

Автором настоящей статьи была предложена гипотеза [31], по которой в условиях, близких к атмосферным, «неустойчивые» линии поглощения в области генерации рубинового лазера возникают в силу нелинейного параметрического (многочастотного) резонанса сверхслабых запрещенных КВ-переходов молекулы  $H_2O$  (на их наличие указала д. ф.-м. н. О.К. Войцеховская в частном сообщении, Томский госуниверситет) и оптической бигармоники, частотный интервал между линиями которой порядка 300 МГц, а несущая частота перестраивается со скоростью  $10^3$  МГц/мкс. Особенность такого резонанса состоит в том, что вероятность перехода зависит не только от амплитуды, поляризации и частоты отдельных компонентов излучения, но и от разности их начальных фаз [58]. Многочастотный резонанс «усиливает» сверхслабые линии поглощения молекулы  $H_2O$  в атмосферных условиях, перераспределяя энергию ее взаимодействия с бигармоникой по спектру и направлению, а также увеличивает вероятность КВ-перехода  $4_{-3} \rightarrow 5_{-4}$  полосы 000–103  $H_2O$ , усиливая эффект Дике. Т.е. поле бигармоники усиливает вклад слабых внутримолекулярных взаимодействий и упругих столкновений молекул в вероятность молекулярного перехода.

Эта гипотеза возникла как следствие результатов измерений поглощения молекулами  $H_2O$  в линии 694,38 нм на широкополосных ВРЛС с длинным резонатором ( $L = 10$  м, межмодовый интервал 15 МГц) и с динамической штарковской ячейкой в полуконфокальном полуметровом резонаторе рубинового лазера (интервал между поперечными модами – единицы МГц). Амплитуда электрического поля на обкладках конденсатора ячейки второго ВРЛС варьировалась в пределах 50–300 В/см, а его частота  $\Omega$  изменялась в диапазоне 1–20 МГц, характерном для частоты следования пиков свободной генерации лазера [56] и межмодового интервала полуконфокального резонатора лазера [59].

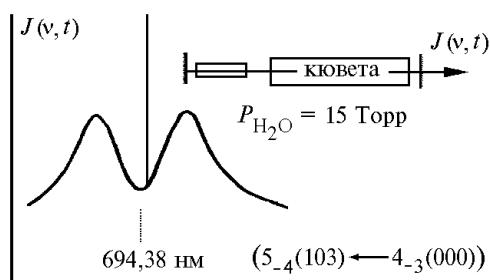


Рис. 9. Сигнал с узким спектром, образованный в «провале» широкополосного излучения рубинового лазера из-за линии поглощения 694,38 нм молекул воды

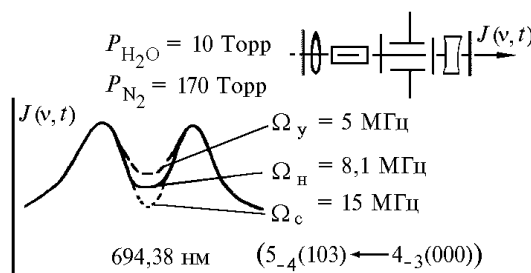


Рис. 10. Трансформация контура «провала» широкополосного излучения рубинового лазера из-за линии поглощения 694,38 нм молекул воды, помещенных в динамическую штарк-ячейку

В первом случае в «провале» излучения рубинового лазера, возникающем за счет линии поглощения 694,38 нм  $H_2O$ , образовался сигнал излучения с узким спектром, отстроенный в длинноволновую область от центра линии поглощения (рис. 9, схема ВРЛС показана справа, результаты не опубликованы). Во втором случае обнаружено [59], что глубина  $I(0)$  и ширина  $\gamma_{np}$  «провала» изменяются в зависимости от частоты  $\Omega$  (рис. 10, схема ВРЛС приведена справа).

При поле 300 В/см максимальные увеличение  $\gamma_{np}$  и уменьшение  $I(0)$  достигаются на частоте  $\Omega_y = 5$  МГц, а максимальные уменьшение  $\gamma_{np}$  и увеличение  $I(0)$  – на частоте  $\Omega_c = 15$  МГц; смена знака деформации контура «провала» происходит на частоте  $\Omega_n = 8,1$  МГц. Степень изменения  $I(0)$  и  $\gamma_{np}$  составляет 10–15% при разбросе значений измеряемых величин 4%. Зависимость «нейтральной» частоты  $\Omega_n$  от амплитуды поля квадратичная.

Качественно новым результатом является обнаруженный в молекуле  $H_2O$  NEL-резонанс [35], возникающий из-за существенно большей вращательной постоянной  $A_e$  для колебательных состояний (070) и (170), чем для состояний (220) и (122). В этом случае вращательные уровни состояний (070), (170) «догоняют» вращательные уровни состояний (220), (122) и при  $K_a = 1$  уровни двух состояний оказываются близкими, что и вызывает резонанс. Это изгибно-вращательное взаимодействие оказывает сильное влияние на формирование спектра слабых запрещенных КВ-полос молекулы  $H_2O$ , состоящее в «усилении» линий, изменении коэффициента и даже знака их сдвига по сравнению с линиями основных полос.

Если в один из таких «локальных» внутримолекулярных резонансов попадает колебательное состояние 103 молекулы  $H_2O$  ( $\nu > 14400$   $cm^{-1}$ ), то это подтверждает гипотезу об «уси-

лении» сверхслабых запрещенных КВ-переходов за счет параметрического (многочастотного) резонанса  $n = 1$  порядка, индуцированного в молекуле полем оптической бигармоники.

В работах [60] экспериментально обнаружена полоса флуоресценции с квантовым выходом порядка  $\eta_{270} \approx 0,01$  и соответствующая ей полоса поглощения с коэффициентом  $K_{270} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в условиях свободной атмосферы и в чистых парах воды  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01\text{--}18$  Торр [61]. Полосы поглощения  $\lambda_{\text{п}} = 230 \div 320$  нм и флуоресценции  $\lambda_{\text{ф}} = 280 \div 400$  нм (рис. 11) расположены в области запрещенных КВ-переходов основного электронного состояния молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и имеют континуальный характер.

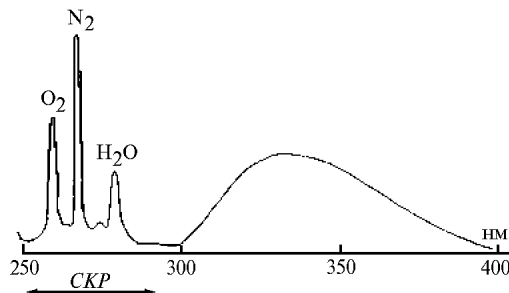


Рис. 11. Спектр свечения атмосферы [60]

Зарегистрированная в [62] прямая зависимость интенсивности флуоресценции паров воды от температуры и давления указывает на мономолекулярную, а не димерную природу обнаруженных полос (рис. 12).

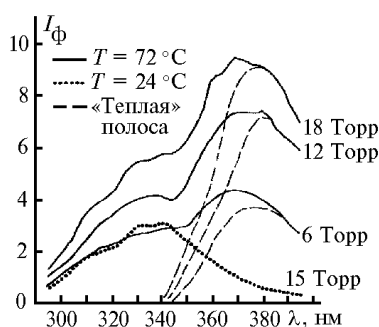


Рис. 12. Спектр флуоресценции паров воды [62]

Авторы [60] связывают обнаруженную полосу поглощения с переходом молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в разлетное состояние  $E_p = 37000 \text{ см}^{-1}$  с предельно высокой ангармоничностью, из которой происходит излучательный переход.

В [63] теоретически показано, что резонансное распространение в двухуровневой среде трех волн, параметрически связанных Раби-резонансом, сопровождается возникновением обратной связи волн и их бифуркационным характером взаимодействия. Этот эффект параметрического взаимодействия двух слабых и сильной волн невозможно описать в приближении сильного заданного поля. Обнаруженный эффект позволяет гасить (усиливать) молекулярное поглощение амплитудно-модулированного лазерного излучения при определенных параметрах внешнего поля и среды.

Интересные возможности открывает предложенный в [64] эффект нелинейной интерференции поляризацій, индуцированных резонансным монохроматическим излучением в многоуровневой системе, состоящей из  $N$  подуровней основного и невырожденного возбужденного уровней. При уменьшении интервала между подуровнями такой системы возникают гигантский сдвиг линии и подавление континуального поглощения, которые увеличиваются с ростом интенсивности возбуждающего излучения и уменьшением давления молекулярной среды. Эффект позволяет извлекать данные о структуре и величинах расщепления основного состояния, о константах релаксации низкочастотных запрещенных переходов и о величине фазовой памяти лазерного излучения с узким спектром.

## 2.6. Выводы

Подводя итоги исследования запрещенных КВ-переходов молекул, следует отметить, что экспериментальные и теоретические результаты во многом уже подтвердили наличие указанных выше особенностей формирования параметров соответствующих линий поглощения.

В частности, экспериментально зарегистрированы и полностью подтверждены теоретическими расчетами влияния слабого внутримолекулярного резонанса и поляризации молекулы  $H_2O$  внешним полем на интенсивность (усиление) и сдвиг давлением газа центра линий запрещенных КВ-переходов. Обнаруженные экспериментально полосы поглощения и флуоресценции молекулы  $H_2O$  указывают на сильное влияние внутримолекулярных эффектов типа интерференции ангармонизма и КВ-взаимодействия на запрещенные КВ-переходы. На существенный вклад полевых, поляризационных и фазовых эффектов в интенсивность и контур линий поглощения указывают экспериментальные данные по уширению линии 694,38 нм молекулы  $H_2O$  в слабом и сильном лазерном полях в условиях, близких к «неравновесным», а также теоретические результаты по параметрической связи трех волн в двухуровневой среде и нелинейной интерференции поляризаций в многоуровневой системе при низких давлениях газа.

На присутствие «кооперативного» эффекта, включающего механизмы внутри- и межмолекулярного взаимодействия, полевые и поляризационные механизмы, указывают результаты измерения спектра поглощения молекулы  $H_2O$  в области излучения рубинового лазера, полученные случайно и специально в «неравновесных» условиях.

## 3. Направления будущих исследований по абсорбционной молекулярной спектроскопии в коротковолновой области спектра

Несомненно, мы будем свидетелями широкой постановки экспериментов по изучению проявлений внутримолекулярных взаимодействий на запрещенных КВ-переходах, когда Фурье-спектрометры и управляемые лазерные источники станут привычным инструментом в коротковолновой области спектра.

Теоретический анализ этих экспериментальных данных посредством адекватных им физических моделей позволит выявить всю гамму «локальных» внутримолекулярных резонансов между высоколежащими КВ-состояниями с учетом межмолекулярных взаимодействий и наведенной внешним полем поляризации молекулы. Станет возможным предсказывать «опорные» точки на шкале частот, вблизи которых наложение внутримолекулярных эффектов может «сформировать» новые устойчивые состояния молекулы. Результаты этих основополагающих перспективных исследований наполнят банк данных спектроскопической информацией.

Другим перспективным направлением в молекулярной спектроскопии может стать усиление запрещенных КВ-переходов за счет кооперации в «неравновесных» условиях механизмов внутри- и межмолекулярного взаимодействий и параметрического возмущения КВ-движений молекулы полихроматическим излучением. Станет возможным управлять внутримолекулярной динамикой и усиливать или ослаблять интенсивности линий определенных запрещенных КВ-переходов внешним полем. Особый интерес представляют эффекты, связанные с деформацией молекулы за счет ее собственного вращения и резонансных возбуждений внешним полем четного числа вращательных движений. Поскольку вращательный гамильтониан молекулы определенного колебательного состояния содержит также термы, зависящие от четвертой, шестой и т.д. степеней углового момента, то в этом случае эффекты центробежного искажения должны усиливаться внешним полем и деформировать молекулу в процессе ее когерентного взаимодействия с внешним полем.

И наконец, перспективным направлением может стать спектроскопия нестационарных состояний. Под этим термином понимается процесс адаптации молекулы-ротатора и поля возбуждающей бигармоники с накоплением молекулой-ротатором «набега фазы» сигнала вращательного КР, например за счет штарковского колебания нижайшего  $|J=0, M=0\rangle$  и зеемановского распада высокого  $|J, M\rangle$  вращательных уровней. В этом случае молекула-ротатор должна совершить «фазовый переход» в супермультиплет «молекула+поле» за подготовительный этап, соизмеримый с периодом вращения ядер относительно друг друга, и перейти из основного ЭКВ-состояния в спиновое состояние, образованное из магнитных подуровней вращательного уровня  $|J, M\rangle$  [65]. При успешном развитии этого направления станет воз-

возможным получать электромагнитные поля с большим моментом количества движения [66] и диагностировать с высокой точностью изотопический состав молекулярной среды.

Автор благодарен М.М. Макогону за ценные критические замечания и помощь в подготовке материала статьи.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант N 96-05-64283.

1. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 647 с.; Ельшиевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Наука, 1962. 889 с.; Физический энциклопедический словарь. М.: БРЭ, 1995.
2. Зуев В. Е. Прозрачность атмосферы для видимых и инфракрасных лучей. М.: Сов. радио, 1966. 496 с.
3. Макушкин Ю. С. Внутримолекулярные взаимодействия и инфракрасные спектры атмосферных газов: Автореф. дис. ... докт. ф.-м. наук. Томск, 1977. 40 с.; Алиев М. Р. Исследования по теории колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул: Автореф. дис. ... докт. ф.-м. наук. М., 1977. 45 с.
4. Baumann W., Mecke R. // *Zs. f. Phys.* 1933. V. 81. P. 445–464. Frandenberg K., Mecke R. // *Zs. f. Phys.* 1933. V. 81. P. 465–481.
5. Herzberg G., Spinks J. M. T. // *Zs. f. Phys.* 1934. V. 91. P. 388–399. Funke G. W., Herzberg G. // *Phys. Rev.* 1936. V. 49. P. 100–112. Herzberg G., Herzberg L. // *J. Opt. Soc. Am.* 1953. V. 43. N 11. P. 1037–1044.
6. Кравченко В. И., Соскин М. С., Тарабров В. В. // Письма в ЖЭТФ. 1967. Т. 5. N 10. С. 355–356.
7. Dike R. N. // *Phys. Rev.* 1953. N 2. P. 472–473.
8. Стрекалов М. Л., Бурштейн А. И. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. Вып. 1(7). С. 101–111; Бурштейн А. И., Стрекалов М. Л., Темкин С. И. // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. Вып. 3. С. 894–906; Бурштейн А. И., Смирнов Г. Л. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. Вып. 6. С. 2174–2184.
9. Пестов Э. Г., Раутиан С. Г. // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. N 6. С. 2032–2045.
10. Раутиан С. Г., Смирнов Г. И., Шалагин А. М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Новосибирск: Наука, 1979. 310 с.
11. Кольченко А. П., Раутиан С. Г. // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. Вып. 4. С. 959–973; Бурштейн А. И. Там же. С. 1120–1131.
12. Фано У., Фано Л. Физика атомов и молекул. М.: Наука, 1980. 651 с.; Летохов В. С., Чеботарев В. П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. М.: Наука, 1975. 279 с.; Вилков Л. В., Пеннин Ю. А. Физические методы исследования в химии. М.: Школа, 1987. 359 с.
13. Зон Б. А., Канцельсон Б. Г. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. Вып. 4(10). С. 1166–1178; Макаров В. П., Федоров М. В. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. Вып. 4. С. 1185–1196; Витлина Р. З., Чаплик А. В. // Там же. Вып. 6. С. 2127–2132.
14. Гельмуханов Ф. Х. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Вып. 2. С. 57–59.
15. Шалагин А. М. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. Вып. 6. С. 330–333.
16. Апанасевич П. А. Основы теории взаимодействия света с веществом. Минск: Наука и техника, 1997. 496 с.
17. Ахманов С. А. Когерентная активная спектроскопия комбинационного рассеяния с помощью перестраиваемых генераторов // *Нелинейная спектроскопия* / Ред. Н. М. Бломберген. М.: Мир, 1979. 586 с.
18. Ораевский А. Н., Степанов А. А., Щеглов О. А. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. Вып. 6(12). С. 1991–2025; Александров Е. Б. // *Оптика и спектроскопия.* 1963. Т. 14. Вып. 3. С. 436–438; Там же. 1965. Т. 19. Вып. 3. С. 452–455; // *УФН.* 1972. Т. 107. Вып. 4. С. 595–622.
19. Перельман Н. В., Коварский В. А., Авербух И. Ш. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. Вып. 1. С. 80–95.
20. Акулин В. М., Карлов Н. В. Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. М.: Наука, 1987. 311 с.
21. Шапиро В. Е. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. Вып. 6(12). С. 1957–1973.
22. Акопян Д. Г. Теория резонансного самовоздействия и четырехволновых взаимодействий с учетом релаксации магнитных подуровней: Автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук. Ереван, 1986. 16 с.; Казанцев А. П., Смирнов В. С., Тумайкин А. М., Ягофеев И. А. Квантовая теория релаксации мультипольных моментов атома и некоторые ее приложения к задачам о поглощении света из основного состояния. Томск: Изд. ИОА СО АН СССР, 1982. 44 с. (Препринт/ИОА СО АН СССР, N 5).
23. Аскаръян Г. А., Намиот В. А. // ЖЭТФ. 1975. Т. 89. Вып. 69. С. 1986–1990.
24. Moore S. E., Minnaert M. G., Houtgest J. Solar Spectrum 2935 to 8770 Å. National Bureau of Standards. USA, 1966.
25. Delbouille L., Roland G., Neven L. Photometric Atlas of the Solar Spectrum from 3000 to 10000 Å. Institut d'Astrophysique de L'Universite de Liege, 1973.
26. Swensson J. W., Benedict W. S., Delbouille L., Roland G. The Solar Spectrum from 7498 to 12016 Å. Table of Measures and Identification. Liege, 1970.
27. Пахомычева Л. А., Свириденков Э. А., Сучков А. С. // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 12. N 2. С. 60–63; Баев В. М., Гулов В. Я., Свириденков Э. А., Фролов М. П. // *Квантовая электроника.* 1975. Т. 2. N 6. С. 1328–1331; Антонов Е. Н., Калашников В. А., Мироненко В. П. // *УФН.* 1975. Т. 117. Вып. 3. С. 547–576.
28. Rothman L. S., Gamache R. R., Goldman A. et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1992. V. 48. P. 469–507.
29. Макогон М. М., Солодов А. М. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 4. N 4. С. 309–312; там же. 1977. Т. 3. N 15. С. 767–770.

30. Антипов А.Б., Быков А.Д., Войцеховская О.К., Зуев В.Е., Капитанов В.А., Лопасов В.П. и др. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. N1. С. 67–70; Antipov A.B., Bykov A.D., Zuev V.E., Kapitanov V.A., Lopasov V.P. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 89. N 1–3. P. 449–459.
31. Лопасов В.П. Лазерная спектроскопия молекул в видимом и ближнем ИК-диапазонах и ее приложение в атмосферной оптике: Автореф. дис. ... докт. ф.-м. наук. Томск, ИОА СО АН СССР, 1982. 26 с.
32. Bykov A.D., Lopasov V.P., Makushkin Yu.S., Sinitsa L.N. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 94. N 1. P. 1–27; Синица Л.Н. Высокочувствительная лазерная спектроскопия высоких колебательно-вращательных состояний молекул: Автореф. дис. ... докт. ф.-м. наук. Томск: ИОА СО АН СССР, 1988. 33 с.
33. Быков А.Д., Зуев В.Е., Лопасов В.П., Макушкин Ю.С. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. N4. С. 854–858; Bykov A.D., Kapitanov V.A., Naumenko O.V., Petrova T.M., Serdukov V.I., Sinitsa L.N. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 153. N1. P. 197–207; Bykov A.D., Naumenko O.V., Smirnov M.A., Sinitsa L.N., Brown L.R., Crips J., Crips D. // Can. J. Phys. 1994. V. 72. N 1. P. 989–1000.
34. Быков А.Д. Анализ спектра поглощения водяного пара в коротковолновой области: Автореф. дис. ... докт. ф.-м. наук. Томск: ИОА СО РАН СССР, 1994.
35. Быков А.Д., Науменко О.В., Синица Л.Н. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 10. С. 1115–1120.
36. Camy-Peyret C., Flaund J.-M., Mandin J.-Y. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 113. N 2. P. 208–228.
37. Bykov A.D., Makarov V.S., Moskalenko N.I., Naumenko O.V. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 123. N 1. P. 126.
38. Лопасов В.П., Синица Л.Н. // ЖПС. 1978. Т. 28. Вып. 1. С. 60–63; Зуев В.Е., Лопасов В.П., Синица Л.Н. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. N 3. С. 590–593; Зуев В.Е., Лопасов В.П., Синица Л.Н., Солодов А.М. // ДАН СССР. 1981. Т. 256. N 5. С. 1109–1111; Zuev V.E., Lopasov V.P., Sinitsa L.N., Solodov A.M. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 94. N 1–3. P. 208–209.
39. Лопасов В.П., Синица Л.Н., Солодов А.М. // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 49. Вып. 4. С. 828–830.
40. Синица Л.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1995. Т. 8. N 1–2. С. 157–180.
41. Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Serdukov V.I., Sinitsa L.N. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 104. N 3. P. 207–397; Ormsby P.S., Rao K.N., Winniwisser M., Winniwisser B.P., Naumenko O.V., Bykov A.D., Sinitsa L.N. // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 158. N 1. P. 109.
42. Bykov A.D., Naumenko O.V., Sinitsa L.N., Mandin J.-Y., Camy-Peyret C., Flaund J.-M. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 172. N 2. P. 243–253.
43. Перевалов В.И. Метод эффективных операторов в теории спектров молекул: Автореф. дис. ... докт. ф.-м. наук. Томск: ИОА СО РАН, 1996; Teffo J.L., Perevalov V.I., Lyulin O.M. // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 168. N 2. P. 390–403; Comparque A., Remogorov D., Bach M. et al. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 5931–5938.
44. Зуев В.Е., Лопасов В.П., Тырышкин И.С. // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. Вып. 4. N 6. С. 1375–1377.
45. Лопасов В.П., Тырышкин И.С. // ЖПС. 1976. Т. 28. N 1. С. 360–363; Годлевский А.П., Макогон М.М., Тырышкин И.С. // ЖПС. 1976. Т. 24. N 1. С. 132–135.
46. Лопасов В.П., Лукьяненко С.Ф., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // ЖПС. 1980. Т. 33. Вып. 2. С. 365–367.
47. Броуэл Э.В., Гроссман Б.Е., Быков А.Д. и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 7. С. 675–690; Быков А.Д., Пономарев Ю.Н., Синица Л.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 9. С. 931–938.
48. Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. N 4. С. 947–948.
49. Быков А.Д., Коротченко Е.А., Макушкин Ю.С. и др. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 1. С. 40–45.
50. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1987. 128 с.
51. Пономарев Ю.Н., Пономарева С.Б. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 51. N 3. С. 529–534.
52. Зуев В.Е., Лопасов В.П., Пономарев Ю.Н. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. N 5. С. 1106–1108. Там же. 1978. Т. 239. N 6. С. 1320–1322.
53. Лопасов В.П., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. N 8. С. 1724–1727.
54. Зуев В.Е., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. N 2. С. 347–350.
55. Рябов Е.А. // Квантовая электроника. 1975. Т. 2. N 1. С. 138–140.
56. Зуев В.Е., Лопасов В.П., Макогон М.М. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. N 5. С. 1041–1043; Zuev V.E., Lopasov V.P., Makogon M.M. // Appl. Optics. 1971. V. 10. N 10. P. 1015–1020.
57. Long R.K. Atmospheric absorption of laser radiation // Columbus, Ohio: Ohio State Univ. Engineering Publication Bull. 1996. N 199. P. 24.
58. Wiggins T.A., Plyer E.K., Tidwell E.D. // J. Opt. Soc. Am. 1963. V. 53. N 3. P. 589–595.
59. Кочанов В.П., Лопасов В.П., Лукьяненко С.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. Физич. 1985. Т. 49. N 3. С. 516–520.
60. Клишкин В.М., Федорищев В.Н. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 7. С. 72–76. Там же. Т. 1. N 8. С. 26–30; там же. 1989. Т. 2. N 2. С. 220–221.
61. Клишкин В.М., Лукьяненко С.Ф., Потапкин И.Н., Федорищев В.Н. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. N 3. С. 322–323; Лукьяненко С.Ф., Новаковская Т.И., Потапкин И.Н. Там же. Т. 2. N 7. С. 706–709.
62. Кармазин С.Е., Куряк А.Н., Макогон М.М., Цветков А.Л. // Оптика атмосферы и океана. 1995. Т. 8. N 11. С. 1692–1696.

63. Альтшуль И.М., Лопасов В.П., Творогов С.Д. Распространение в двухуровневой среде волн, параметрически связанных Раби-резонансом. Томск: Изд. ИОА СО АН СССР, 1988. 23 с. (Препринт / ИОА СО АН СССР, N 67); Творогов С.Д., Федосеев В.Г., Югай К.Н. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. N 6. С. 625–630.
64. Кочанов В.П., Зубова М.С. // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. Вып. 6. С. 1772–1786; 1994. Т. 105. Вып. 3 С. 499–514.
65. Лопасов В.П. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. N 8. С. 1151–1154.
66. Творогов С.Д. // Изв. вузов. Сер. Физика. 1996. N 10. С. 93–103.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
22 января 1997 г.

**V.P. Lopasov. Absorption Laser Spectroscopy of Molecules in Short-wave Spectral Range.**

New physical ideas and findings on overtone and compound molecular transitions are presented in the paper. Promising ways of investigation are directed.