

С.В. Иванов, Д.А. Русьянов

ЛАЗЕРНЫЙ ТРАССОВЫЙ ГАЗОАНАЛИЗ АТМОСФЕРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОСКОПИИ ДВОЙНОГО ИНФРАКРАСНОГО РЕЗОНАНСА

Предложен новый метод лазерного мониторинга загрязнений атмосферы: трассовая многокомпонентная молекулярная диагностика с использованием ИК-спектроскопии двойного резонанса при насыщенном поглощении. Суть метода состоит в предварительном возбуждении выделенного колебательно-вращательного уровня детектируемых молекул и применении процедуры дифференциального поглощения на смежном «горячем» переходе.

С помощью базы данных HITRAN-92 проведем поиск колебательно-вращательных переходов, удобных для реализации данного метода на простых молекулах. Выведены формулы для определения концентрации детектируемых молекул. Оценена чувствительность измерений по предлагаемому методу и проведено сравнение с традиционным методом дифференциального поглощения. Рассчитаны высотные и температурные зависимости интенсивности насыщения колебательно-вращательного перехода. Получены условия насыщения на трассе с учетом пространственной ориентации пучка накачки и его начальной фокусировки.

1. Введение

Повышение точности, чувствительности и селективности методов дистанционного зондирования газовых примесей в атмосфере необходимо для совершенствования экологического контроля окружающей среды. Традиционные методы оптического газоанализа [1], основанные на линейном поглощении излучения, в ряде практических случаев не обеспечивают должной эффективности. В частности, серьезные проблемы возникают при количественном анализе газовой смеси, когда происходит наложение спектров поглощения многих компонент: обычные методы обращения экспериментальных данных очень чувствительны к случайным ошибкам измерений, следствием чего является фатальное снижение точности определения концентраций контролируемых газов [2–5].

В отдельных случаях эту проблему удастся решить путем применения специальных сглаживающих процедур (например, методов регуляризации [2, 3]), а также путем выбора подходящих молекулярных линий для зондирования, используя плавную перестройку частоты спектрометра [4,5]. Однако при перекрытии полос поглощения с высокой плотностью линий, что является типичным, например, для сильно загрязненного воздуха и выхлопных струй реактивных двигателей, указанные приемы перестают работать. Альтернативой в таких случаях могут служить новые методы лазерного газоанализа, основанные на нелинейных и нестационарных оптических эффектах (см., например, [6–8]).

Одной из перспективных для газоанализа идей является маркировка уровней, т.е. предварительное селективное возбуждение энергетических состояний молекул излучением, получившее широкое распространение в нелинейной спектроскопии [9]. Такой прием позволяет из сложной смеси газов оптически «выделять» нужную компоненту и измерять ее содержание. Наиболее известными методами, основанными на идее маркировки уровней, являются методы лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) и

оптико-акустической спектроскопии (ОАС). Однако применение их в дистанционном зондировании атмосферы ограничено быстрой столкновительной дезактивацией (ЛИФ) и необходимостью отбора проб (ОАС) [1].

В настоящей статье предлагается новый вариант трассового лазерного газоанализа составляющих атмосферы с использованием двойного инфракрасного (ИК) резонанса. Метод основан на предварительном лазерном возбуждении выделенных колебательно-вращательных состояний детектируемых молекул и использовании дифференциального поглощения на смежном переходе. Предлагаемый метод может существенно повысить возможности трассового ИК лазерного газоанализа, что особенно важно для контроля загрязняющих веществ малых концентраций в реальной атмосфере и газовых потоках сложного химического состава.

2. Идея метода

Рассмотрим систему трех последовательных колебательно-вращательных уровней $|0\rangle-|1\rangle-|2\rangle$ (каскадная, или Ξ -конфигурация), связанных двойным ИК-резонансом и принадлежащих детектируемым молекулам определенного сорта (рис. 1). Пусть спектральная линия перехода $|0\rangle-|1\rangle$ сильно перекрывается линиями других веществ, что делает применение обычного метода дифференциального поглощения в этом районе неэффективным. Центр линии смежного перехода зондируемых молекул $|1\rangle-|2\rangle$, как правило, заметно отстроен от частоты перехода $|0\rangle-|1\rangle$ (например, в красную сторону на внутримодовых переходах из-за ангармонизма колебаний). Однако в обычных условиях использовать «горячий» переход $|1\rangle-|2\rangle$ для зондирования нецелесообразно из-за малой равновесной заселенности уровня $|1\rangle$. Ситуация меняется при значительном заселении этого уровня, что позволяет существенно усилить линию поглощения $|1\rangle-|2\rangle$ на «паразит-

ном» фоне линий других молекул и континуума. В табл. 1 приведены параметры некоторых колебательно-вращательных переходов [10], удобных для реализации данного метода на простых молекулах.

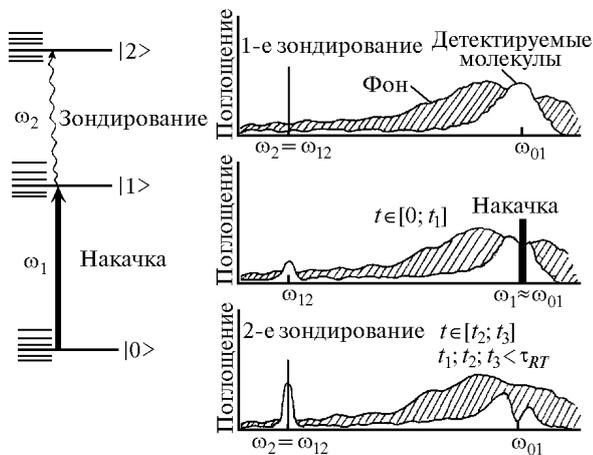


Рис. 1. Схема колебательно-вращательных уровней $|0\rangle - |1\rangle - |2\rangle$ и последовательность проведения измерений

Последовательность измерений состоит из трех этапов (см. рис. 1). Трасса в атмосфере длиной L

сначала зондируется на частоте $\omega_1 = \omega_{12}$ для получения равновесного пропускания $\tau_0(\omega_2, L)$. Как правило, основной вклад в эту величину дает поглощение фона – резонансное и нерезонансное поглощение излучения молекулами H_2O , CO_2 , N_2 и др., поглощение аэрозолями. Затем достаточно интенсивным лазерным импульсом частоты $\omega_1 \approx \omega_{01}$ возбуждается колебательно-вращательный переход $|0\rangle - |1\rangle$, при этом на уровне $|1\rangle$ создается неравновесная заселенность (в общем случае – неоднородная по трассе).

Для сильного насыщения заселенность уровня $|1\rangle$ оказывается примерно равной половине равновесной заселенности нижнего уровня $|0\rangle$. После возбуждения детектируемых молекул повторно проводится зондирование перехода $|1\rangle - |2\rangle$ на той же частоте $\omega_2 = \omega_{12}$, результатом которого является неравновесное пропускание $\tau(\omega_2, L)$. Временная задержка между возбуждающим и зондирующим импульсами должна быть не больше характерного времени столкновительной релаксации заселенности уровня $|1\rangle$. Повторное зондирование перехода $|1\rangle - |2\rangle$ на частоте ω_2 может проводиться и в процессе насыщения перехода $|0\rangle - |1\rangle$ при условии, что этот процесс уже вышел на стационарный режим.

Таблица 1

Параметры некоторых двойных колебательно-вращательных резонансов в простых молекулах [10]

Газ	ν , см ⁻¹	S , см/мол	$ R ^2/g''$, D^2	γ_{air} , см ⁻¹ ·атм ⁻¹	E'' , см ⁻¹	$V'' \rightarrow V'$	$Q'' \rightarrow Q'$
O ₃	1052,8484	4,20·10 ⁻²⁰	1,784·10 ⁻²	0,7773	87,1499	000→001	14,0,14→15,0,15
–	1002,7370	4,82·10 ⁻²²	3,362·10 ⁻²	0,0773	1139,99805	001→002	15,0,15→14,0,14
SO ₂	530,2970	7,08·10 ⁻²¹	1,056·10 ⁻²	0,1520	129,0000	000→010	20,0,20→21,1,21
–	2478,7377	5,79·10 ⁻²³	2,143·10 ⁻⁴	0,1520	659,2490	010→111	21,1,21→20,1,20
NO ₂	758,85188	1,08·10 ⁻²¹	8,533·10 ⁻⁴	0,0670	88,5195	000→010	14,0,14 ⁺ →14,1,13,+
–	1617,4120	3,26·10 ⁻²¹	4,713·10 ⁻²	0,0670	847,3729	010→011	14,1,13 ⁺ →15,1,14,+
N ₂ O	2236,2235	1,00·10 ⁻¹⁸	3,17·10 ⁻²	0,0768	100,5525	00 ⁰ 0→00 ⁰ 1	R(15)E
–	2206,6880	2,27·10 ⁻²³	3,588·10 ⁻²	0,0762	2336,7759	00 ⁰ 1→00 ⁰ 2	R(16)E
NO	1903,1231	6,04·10 ⁻²⁰	9,085·10 ⁻³	0,0602	105,2920	X1/2,0→X1/2,1	R(7,5)e
–	1903,1338	6,04·10 ⁻²⁰	9,089·10 ⁻³	0,0602	105,3850	X1/2,0→X1/2,1	R(7,5)f
–	1877,7256	1,42·10 ⁻²³	2,004·10 ⁻²	0,0580	2008,5070	X1/2,1→X1/2,2	R(8,5)E
–	1877,7360	1,42·10 ⁻²³	2,005·10 ⁻²	0,0580	2008,6100	X1/2,1→X1/2,2	R(8,5)F
CO	2172,7588	4,64·10 ⁻¹⁹	6,280·10 ⁻³	0,0599	107,6423	0→1	R(7)
–	2149,4885	2,67·10 ⁻²³	1,254·10 ⁻²	0,0598	2280,40234	1→2	R(8)
HCl	2944,9138	5,03·10 ⁻¹⁹	2,952·10 ⁻³	0,0718	62,6219	0→1	R(2)
–	2856,9330	7,49·10 ⁻²⁵	5,323·10 ⁻³	0,0624	3007,4853	1→2	R(3)

Примечание. Рассмотрены только основные изотопомеры молекул. Нижний переход выбран из соображений его максимальной интегральной интенсивности в соответствующей колебательно-вращательной полосе. Обозначения: ν – центр перехода; S – интегральная интенсивность; R – матричный элемент дипольного момента перехода; g'' – статистический вес нижнего уровня; γ_{air} – ударная полуширина линии в воздухе; E'' – полная энергия нижнего уровня; V, Q – колебательные и вращательные квантовые числа перехода.

Сущность (и необходимое требование) предлагаемого подхода состоит в том, что излучение накачки меняет в районе ω_2 спектр поглощения только одной (детектируемой) компоненты смеси, а поглощение остальных компонент оставляет неизменным. Данное обстоятельство позволяет отсечь нежела-

тельный фон методом дифференциального поглощения: отношение пропусканий τ/τ_0 оказывается зависящим только от неравновесной заселенности уровня $|1\rangle$. Как показано ниже, эта заселенность может быть при определенных условиях рассчитана и связана с концентрацией детектируемых молекул.

3. Основные уравнения

Поскольку с мощным лазерным излучением могут взаимодействовать сразу несколько близко расположенных по частоте колебательно-вращательных переходов $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$, этап возбуждения необходимо моделировать с учетом этой особенности. Кинетику заселенностей i -й пары колебательно-вращательных уровней $|0\rangle$ и $|1\rangle$ в поле излучения накачки будем описывать следующими скоростными уравнениями [11], подразумевая, что длительность импульса накачки больше времени фазовой и вращательной релаксации рассматриваемых уровней:

$$\begin{aligned} \frac{dn_0^i}{dt} &= -W_{01}^i n_0^i + W_{10}^i n_1^i + \frac{1}{\tau_{R_0}^i} (N_0 q_{R_0}^i - n_0^i), \\ \frac{dn_1^i}{dt} &= W_{01}^i n_0^i - W_{10}^i n_1^i + \frac{1}{\tau_{R_1}^i} (N_1 q_{R_1}^i - n_1^i); \end{aligned} \quad (1)$$

$$W_{10}^i = \frac{g_0^i}{g_1^i} W_{01}^i, \quad W_{01}^i = \frac{\sigma_{01}^i(\omega_1, z) I(z, t)}{\hbar \omega_{01}^i};$$

$$\sigma_{01}^i(\omega_1, z) = \frac{g_1^i c^2 \pi^2 A_{10}^i}{g_0^i (\omega_{01}^i)^2} G(\omega_1 - \omega_{01}^i);$$

$$q_{R_0}^i = g_0^i \exp(-E_{R_0}^i/k_B T)/Q_R(T),$$

$$q_{R_1}^i = g_1^i \exp(-E_{R_1}^i/k_B T)/Q_R(T),$$

где W_{01}^i и $\sigma_{01}^i(\omega_1, z)$ – вероятность в единицу времени вынужденного колебательно-вращательного перехода $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ и соответствующее сечение поглощения в точке трассы с координатой z ; $g_0^i, g_1^i, \tau_{R_0}^i, \tau_{R_1}^i, E_{R_0}^i, E_{R_1}^i$ и $q_{R_0}^i, q_{R_1}^i$ – статистические веса, характерные времена вращательной (вращательно-поступательной) релаксации, энергии и относительные заселенности вращательных подуровней $|0\rangle$ и $|1\rangle$; A_{10}^i – первый коэффициент Эйнштейна колебательно-вращательного перехода $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$; $T(z)$ – распределение температуры воздуха по трассе; $Q_R(T)$ – вращательная статистическая сумма; N_0, N_1 – текущие заселенности колебательно-вращательных состояний $|0\rangle$ и $|1\rangle$ (суммарные по всем вращательным подуровням); $G(\omega_1 - \omega_{01}^i)$ – нормированный на единицу спектральный контур линии поглощения $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$; c – скорость света; k_B – постоянная Больцмана; $\hbar = h/2\pi$ – постоянная Планка.

Заселенности колебательных уровней будем описывать следующими уравнениями замкнутой двухуровневой системы:

$$\frac{dN_0}{dt} = -W_{01} N_0 + W_{10} N_1 + \frac{1}{\tau_{VT}^e} (N_0^e - N_0), \quad (2)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = W_{01} N_0 - W_{10} N_1 + \frac{1}{\tau_{VT}^e} (N_1^e - N_1);$$

$$N_0 + N_1 = N_0^e + N_1^e = N = \text{const},$$

$$N_0(t=0) = N_0^e, \quad N_1(t=0) = N_1^e,$$

где W_{01}, W_{10} – вероятности в единицу времени вынужденного излучения и поглощения на колебательном переходе $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$; τ_{VT}^e – характерное время колебательно-поступательной релаксации; N_0^e, N_1^e – равновесные заселенности.

В квазистационарном приближении $dn_0^i/dt = dn_1^i/dt = 0$ при $\tau_{R_0}^i \approx \tau_{R_1}^i = \tau_R^i$ вероятности W_{01}^i, W_{10}^i имеют вид [12]

$$W_{01}^i = \sum_i \frac{q_{R_0}^i W_{01}^i}{1 + (W_{01}^i + W_{10}^i) \tau_R^i},$$

$$W_{10}^i = \sum_i \frac{q_{R_1}^i W_{10}^i}{1 + (W_{01}^i + W_{10}^i) \tau_R^i}.$$

Суммирование ведется по всем колебательно-вращательным переходам, взаимодействующим с излучением накачки. Заселенность колебательного уровня $|1\rangle$ удовлетворяет линейному неоднородному уравнению

$$\frac{dN_1}{dt} + (W_{01} + W_{10} + \frac{1}{\tau_{VT}^e}) N_1 = \frac{N_1^e}{\tau_{VT}^e} + W_{01} N,$$

точное решение которого

$$\begin{aligned} N_1(t) &= \exp\left[-\frac{t}{\tau_{VT}^e} - \Phi(t)\right] \times \\ &\times \left\{ N_1^e + \int_0^t \left[\frac{N_1^e}{\tau_{VT}^e} + W_{01}(t) N \right] \exp\left[\frac{t}{\tau_{VT}^e} + \Phi(t)\right] dt \right\}, \\ \Phi(t) &= \int_0^t [W_{01}(t) + W_{10}(t)] dt. \end{aligned} \quad (3)$$

Квазистационарная заселенность i -го колебательно-вращательного уровня $|1\rangle$ после окончания действия импульса накачки с длительностью по основанию t_p есть

$$n_1^i(z, t_p) = \frac{N_0 q_{R_0}^i + N_1 q_{R_1}^i (\eta^i + \tilde{\tau})}{\tilde{g}^i + \tilde{\tau} + \eta^i} = N(z) \varphi[z, t_p, I(z)]; \quad (4)$$

$$N(z) = \xi(z) p(z)/[k_B T(z)];$$

$$\varphi[z, t_p, I(z)] = \frac{q_{V_0}^i q_{R_0}^i + q_{V_1}^i q_{R_1}^i (\eta^i + \tilde{\tau})}{\tilde{g}^i + \tilde{\tau} + \eta^i};$$

$$q_{V_0}^i(z) = \exp(-E_{V_0}^i/k_B T)/Q_V(T),$$

$$q_{V_1}^i(z) = \exp(-E_{V_1}^i/k_B T)/Q_V(T);$$

$$\eta^i = \frac{1}{W_{01}^i \tau_{R_1}}; \tilde{\tau} = \tau_{R_0}/\tau_{R_1}; \tilde{g}^i = g_0^i/g_1^i.$$

В приведенных формулах $p(z)$, $N(z)$, $\xi(z)$ – полное давление, абсолютная и относительная концентрации молекул детектируемого газа; E_{V_0} – колебательная энергия уровня $|0\rangle$; $Q_V(T)$ – колебательная статистическая сумма.

Считая, что ослабление зондирующего излучения ω_2 на смежном i -м переходе $|1\rangle - |2\rangle$ описывается законом Бугера, используем следующие формулы для определения концентрации детектируемых молекул:

$$\ln \frac{\tau(\omega_2, L)}{\tau_0(\omega_2, L)} = - \int_0^L \sigma_{12}^i(\omega_2, z) n_1^i(z, t_p) dz; \quad (5)$$

$$\sigma_{12}^i(\omega_2, z) = \frac{g_2^i}{g_1^i} \frac{c^2 \pi^2 A_{21}^i}{(\omega_{12}^i)^2} G(\omega_2 - \omega_{12}^i),$$

где $\sigma_{12}^i(\omega_2, z)$ – сечение поглощения; A_{21}^i – первый коэффициент Эйнштейна; $G(\omega_2 - \omega_{12}^i)$ – спектральный контур линии поглощения. На основании формул (3)–(5), зная отношение τ/τ_0 и распределения $p(z)$, $T(z)$, $I(z)$ вдоль трассы, можно получить среднюю относительную концентрацию детектируемых молекул ξ по трассе. Минимально обнаруживаемая концентрация в данном методе в общем случае зависит от интенсивности накачки (степени насыщения перехода $|0\rangle - |1\rangle$) и может быть определена при $\xi(z) = \text{const}$ как

$$\xi_{\min} = \frac{\min \left\{ \ln \frac{\tau_0(\omega_2, L)}{\tau(\omega_2, L)} \right\}}{\max \left\{ \int_0^L \frac{\sigma_{12}^i(\omega_2, z) \varphi(z, t_p, I) p(z)}{[k_B T(z)]} dz \right\}}. \quad (6)$$

Рассмотрим важный предельный случай сильного насыщения в каждой точке трассы, в котором формулы для определения концентрации не зависят от интенсивности. Полагая $\eta^i \ll 1$ при $g_0^i \approx g_1^i$, $\tau_{R_0} \approx \tau_{R_1}$, $N(z) \approx N_0(z) \gg N_1(z)$, имеем

$$n_1^i(z, t_p) = n_1^s = \frac{N_0 q_{R_0}^i + N_1 q_{R_1}^i \tilde{\tau}}{\tilde{g}^i + \tilde{\tau}} \approx N q_{V_0} q_{R_0}^i / 2.$$

В этом случае также оказывается максимальной чувствительность метода, поскольку $\varphi = \varphi_{\max} = q_{V_0} q_{R_0}^i / 2$. В табл. 2 представлены результаты расчета минимально обнаруживаемой концентрации озона O_3^{16} по предлагаемому методу (ξ_{\min}^{new} , формула (6)). Для сравнения приведены данные, соответствующие традиционному методу дифференциального поглощения на нижнем переходе $|0\rangle - |1\rangle$ (ξ_{\min}^{trad}). Параметры переходов взяты из табл. 1. Значения ξ_{\min}^{trad} получены по той же формуле

(6) с заменой $\tau \rightarrow \tau_{\text{on}}$, $\tau_0 \rightarrow \tau_{\text{of}}$, $\sigma_{12}^i n_1^i \rightarrow \sigma_{01}^i n_0^i$ (индексы «on» и «of» соответствуют аналитической и опорной частотам зондирования в классическом методе дифференциального поглощения).

Т а б л и ц а 2

Минимально обнаруживаемая концентрация (ppmV) озона O_3^{16} по предлагаемому методу (ξ_{\min}^{new}) и по традиционному методу дифференциального поглощения на нижнем переходе $|0\rangle - |1\rangle$ (ξ_{\min}^{trad})

L, км	$\Delta\tau/\tau_0 = 0,01$		$\Delta\tau/\tau_0 = 0,5$	
	ξ_{\min}^{new}	ξ_{\min}^{trad}	ξ_{\min}^{new}	ξ_{\min}^{trad}
0,1	0,2432	0,2434	16,7728	16,1670
0,5	0,0486	0,0469	3,3546	3,2334
1	0,0243	0,0234	1,6773	1,6167
5	0,0049	0,0047	0,3555	0,3233
10	0,0024	0,0023	0,1677	0,1617

Примечание. Горизонтальная однородная трасса длины L , лоренцевский контур линии поглощения, $T = 296$ К, $\Delta\tau = \tau_0 - \tau$. Параметры переходов взяты из табл. 1. Значения (ξ_{\min}^{new}) соответствуют случаю полного насыщения перехода $|0\rangle - |1\rangle$, а (ξ_{\min}^{trad}) – случаю отсутствия спектральных линий других компонент в районе аналитической и опорной частот зондирования.

Для простоты расчетов выбраны однородная горизонтальная трасса и лоренцевский контур линии поглощения. Параметр $\Delta\tau/\tau_0$ (где $\Delta\tau = \tau - \tau_0$) в таблице характеризует чувствительность регистрирующей аппаратуры к изменению пропускания. Как и следовало ожидать, $\xi_{\min}^{\text{new}} \approx \xi_{\min}^{\text{trad}}$, т.е. новый метод не уступает традиционному по чувствительности. В то же время селективность его значительно выше. Подчеркнем, что значения ξ_{\min}^{trad} получены для идеального случая отсутствия линий поглощения других газовых компонент в районе аналитической и опорной частот зондирования.

Однако, как показал анализ на основе [10], в интервале $1052,74 - 1053 \text{ см}^{-1}$ (вблизи центра перехода $|0\rangle - |1\rangle O_3^{16}$) содержатся еще 3 линии SO_2 , 2 линии CO_2 и 2 линии PH_3 , причем интенсивность линий SO_2 и CO_2 растет с увеличением температуры. В условиях повышенного содержания SO_2 и CO_2 в горячей смеси (типичный пример – струя реактивного двигателя) задача определения концентрации O_3 в данной спектральной области по традиционному методу дифференциального поглощения будет некорректной. Предлагаемый метод свободен от этого недостатка, поскольку уменьшение пропускания $\Delta\tau = \tau - \tau_0$ обусловлено селективным возбуждением одного детектируемого газа (O_3).

Следует отметить, что реализация полного насыщения перехода $|0\rangle - |1\rangle$ в каждой точке трассы вызывает определенные трудности на длинных трассах, поскольку интенсивность излучения накачки по мере распространения падает за счет ослабления и расходимости. Для обеспечения насыщения в таких случаях требуются специальные меры, например

выбор геометрии трассы (если, конечно, существует такая возможность), применение начальной фокусировки пучка накачки.

4. Роль геометрии трассы и фокусировки излучения накачки

Влияние начальной высоты трассы и ее зенитного угла на насыщение становится понятным, если учесть, что интенсивность насыщения перехода $|0\rangle - |1\rangle$ зависит от давления и температуры. Из (1) или (4) легко получить

$$I_S^i = \hbar \omega_{10}^i [(1 + \tilde{g}^i) \sigma_{10}^i(\omega_1, z) \tau_R(z)]. \quad (7)$$

В приведенной формуле характерные времена релаксации уровней $|0\rangle$ и $|1\rangle$ приняты одинаковыми и равными τ_R . Индекс i далее будем опускать, а также считать $\tilde{g}^i \approx 1$. Примем следующие зависимости τ_R и ударной полуширины линии поглощения γ от давления и температуры:

$$\tau_R(z) = \tau_R^0 p(z) [T^*/T(z)]^m; \quad \gamma(z) = \gamma_0 p(z) [T^*/T(z)]^n, \quad (8)$$

где T^* – реперная температура (при которой измерены τ_R^0 и γ_0 ; обычно $T^* = 296$ К); m и n – показатели температурной зависимости τ_R и γ (обычно $n = -m \approx 0,5$).

В случае точного резонанса $\omega_1 = \omega_{01}$ с лоренцевской линией $|0\rangle - |1\rangle$ из (7)–(8) имеем

$$I_S(z) = I_{S0} p^2(z) / p_0^2 [T^*/T(z)]^{n-m}, \quad (9)$$

$$I_{S0} = \frac{\hbar \omega_{01}^3 \gamma^0}{c A_{10} \tau_R^0 p_0^2} \left(\frac{T^*}{T_0}\right)^{n-m},$$

где p_0 , T_0 , I_{S0} – давление, температура, интенсивность насыщения перехода $|0\rangle - |1\rangle$ в начальной точке трассы ($z = 0$). Таким образом, в данном случае интенсивность насыщения перехода падает квадратично с уменьшением давления и растет $\sim T^{-1}$ с уменьшением температуры.

Для фойгтовского контура величина I_S – более сложная функция z :

$$I_S(z) = \frac{\hbar \omega_{01}^3 \gamma^0}{p A_{10} G_{F0}(z)} p(z) [T^*/T(z)]^{0,5}, \quad (10)$$

благодаря тому что $G_{F0}(z)$ – резонансное значение функции Фойгта (ее размерность [см]) – само зависит от давления и температуры. Здесь и далее используется приближение $1/\tau_R \approx c\gamma$ и $n = -m \approx 0,5$. Зависимости I_S от высоты в атмосфере для лоренцевского (9) и фойгтовского (10) контуров при различных значениях коэффициента уширения γ^0 показаны на рис. 2. Видно, что вплоть до высот ~ 20 км интенсивность насыщения падает квадратично с уменьшением давления, что обусловлено лоренцевской формой линии.

На больших высотах интенсивность насыщения мала и с ростом высоты меняется слабо. Это обу-

словлено тем, что контур линии становится доплеровским. Поскольку контур Доплера не зависит от давления, то указанные изменения вызваны вариацией температуры. На рис. 3 приведены температурные зависимости интенсивности насыщения колебательно-вращательного перехода на высоте 18 км при различных значениях коэффициента уширения. Кривые, изображенные на рис. 3, рассчитаны для характерных условий в струе сверхзвукового пассажирского самолета (СПС-2).

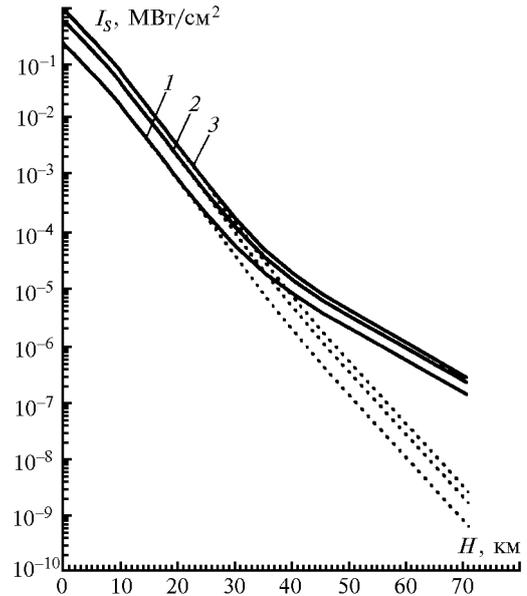


Рис. 2. Высотный профиль интенсивности насыщения I_S колебательно-вращательного перехода для различных столкновительных ширин линии γ^0 при $n \approx m = 0,5$. Среднеширотная зимняя модель атмосферы.

$A_{10} = 10 \text{ с}^{-1}$, $\omega_{01}/2\pi c = 1000 \text{ см}^{-1}$. $1 - \gamma^0 = 0,05 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$; $2 - \gamma^0 = 0,08 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$; $3 - \gamma^0 = 0,1 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Сплошные линии – контур Фойгта, штриховые – контур Лоренца. Доплеровская ширина в контуре Фойгта соответствует молекуле озона

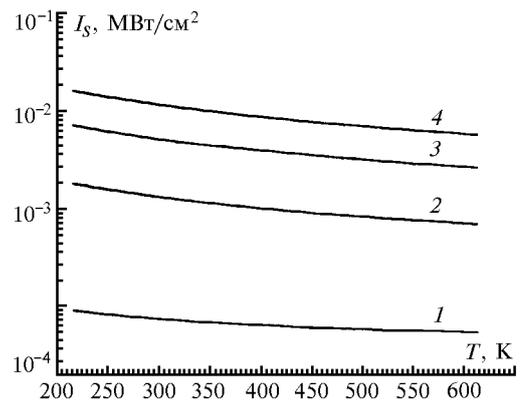


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности насыщения колебательно-вращательного перехода для различных столкновительных ширин линии γ^0 .

$1 - \gamma^0 = 0,01 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$; $2 - \gamma^0 = 0,05 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$; $3 - \gamma^0 = 0,1 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$; $4 - \gamma^0 = 0,15 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Среднеширотная зимняя модель атмосферы, $H = 18 \text{ км}$. Остальные параметры расчета те же, что и на рис. 1

Коэффициент ослабления излучения частоты ω_1 в общем случае зависит от I :

$$\alpha(I) = \sum_{j,k} \alpha_{jk}(I) + \alpha_{ns}(I) < \sum_{j,k} \alpha_{jk}^0 + \alpha_{ns}^0 = \alpha^0,$$

где α_{ns} – коэффициент неселективного ослабления; α_{jk} – коэффициент селективного ослабления для j -й линии k -го газа; α^0 – линейный (ненасыщенный) коэффициент. Суммирование ведется по всем линиям всех компонент, поглощающих излучение частоты ω_1 . Однако во многих случаях диагностики малых газовых составляющих атмосферы ослабление пучка накачки будет обусловлено, главным образом, фоновыми газами с малым сечением поглощения и высокой концентрацией (H_2O , CO_2 , N_2) и, следовательно, будет линейным в широком интервале интенсивностей. Тогда, учитывая ослабление, начальную фокусировку, дифракционное и турбулентное расплывание одномодового гауссова пучка, для распределения осевой интенсивности накачки вдоль трассы имеем [13]

$$I(z) = I_0 \exp \left[- \int_0^z \alpha^0(z) dz \right] / B(z, \theta);$$

$$B(z, \theta) = (1 - z/F)^2 + \Omega^{-2} \left(1 + \frac{4}{3} \frac{a^2}{\rho_0} \right); \quad (11)$$

$$\rho_0 = [1,45 C_n^2(z=0) k^2 X(z, \theta)]^{-3/5},$$

где F – начальный радиус кривизны волнового фронта пучка; $\Omega = ka^2/z$ – параметр Френеля апертуры лазера (k – волновой вектор, a – начальный радиус пучка по интенсивности); C_n^2 – структурная характеристика флуктуаций показателя преломления; $X(z, \theta)$ – эквивалентное расстояние [14].

Для обеспечения полного насыщения перехода $|0\rangle - |1\rangle$ в каждой точке трассы необходимо выполнение условия $I(z) \gg I_S(z)$, где $I(z)$ и $I_S(z)$ задаются формулами (7)–(11). Упростим это неравенство в предельных случаях нерезонансного и резонансного поглощения лоренцевских линий. Предположим также, что температура постоянна, а давление воздуха в атмосфере изменяется в соответствии с барометрической формулой

$$p(z) = \exp(-\beta z \cos\theta), \quad \beta \approx \mu g / (k_B T),$$

$$0 \leq \theta \leq \pi/2,$$

где μ – средняя молекулярная масса воздуха; g – ускорение свободного падения; θ – зенитный угол трассы.

1. Основной вклад в α^0 обусловлен крыльями лоренцевских линий поглощения посторонних газов. В этом случае

$$\alpha^0(z) = \alpha_0^0 p^2(z) / p_0^2, \\ \alpha_0^0 = \frac{2\pi^2 c^3 p_0^2}{k_B T} = \sum_{j,k} \frac{A_{jk} \xi_k \gamma_{jk}^0}{\omega_{jk}^2 (\omega_1 - \omega_{jk})^2},$$

где $\alpha_0^0 = \alpha^0(z=0)$ – коэффициент поглощения в начальной точке трассы; ω_{jk} , A_{jk} и γ_{jk}^0 – центр, коэффициент Эйнштейна и коэффициент ударного уширения j -й линии k -го газа; ξ_k – относительное содержание k -го газа в смеси (считается также независимым от z). Для распределения интенсивности излучения вдоль трассы имеем

$$I(z) = \frac{I_0 \exp \left\{ - \frac{\alpha_0^0}{2\beta \cos\theta} [1 - \exp(-2\beta z \cos\theta)] \right\}}{B(z, \theta)}.$$

При $2\beta z \cos\theta \ll 1$ (почти горизонтальные трассы, а также начальные участки любых трасс) получаем $I(z) = I_0 \exp(-\alpha_0^0 z / B(z, \theta))$. В случае $\exp(-2\beta z \cos\theta) \ll 1$ (конечные участки длинных почти вертикальных трасс) распределение интенсивности пучка вдоль трассы определяется исключительно функцией $B(z, \theta)$:

$$I(z) = I_0 \exp \left\{ - \frac{\alpha_0^0}{2\beta \cos\theta} \right\} / B(z, \theta) = \text{const} / B(z, \theta).$$

Для насыщения перехода $|0\rangle - |1\rangle$ в каждой точке трассы необходимо, чтобы

$$I_{S0} \exp(-2\beta z \cos\theta) \ll \frac{I_0 \exp \left\{ - \frac{\alpha_0^0}{2\beta \cos\theta} [1 - \exp(-2\beta z \cos\theta)] \right\}}{B(z, \theta)} \quad (12)$$

Проведем оценки. При $T \geq 200$ К, $\theta \geq 0$, $z \leq 1$ км имеем $2\beta z \cos\theta \leq 0,0348 \ll 1$; при $\theta \approx 0$, $z \geq 70$ км выполняется условие $\exp(-2\beta z \cos\theta) \leq 0,088 \ll 1$. Таким образом, в большинстве практических случаев (не слишком длинные наклонные трассы) уменьшение интенсивности насыщения перехода за счет падения давления с ростом высоты оказывается незначительным.

2. Основной вклад в α^0 обусловлен резонансным поглощением лоренцевских линий посторонних газов. В этой ситуации коэффициент поглощения не зависит от давления и, следовательно, от z :

$$\alpha(z) = \text{const} = \alpha_0^0 = \frac{c}{2k_B T} \sum_{j,k} \frac{A_{jk} \xi_k}{\gamma_{jk}^0}.$$

Для насыщения поглощения перехода $|0\rangle - |1\rangle$ в каждой точке трассы необходимо выполнение условия

$$I_{S0} = \exp(-2\beta z \cos\theta + \alpha_0^0 z) \ll I_0 / B(z, \theta). \quad (13)$$

Как видно из неравенств (12)–(13), начальная фокусировка пучка излучения накачки может быть использована для компенсации ослабления и расходимости при $z \leq F$ либо для обеспечения полного насыщения перехода $|0\rangle - |1\rangle$ детектируемых молекул на коротком участке трассы в районе перетяжки пучка $z \approx F$. Такой прием особенно эффективен при

локализации контролируемого газа в относительно небольшой области пространства (дымовой шлейф, самолетная струя и т.п). При этом следует иметь в виду, что интенсивность в перетяжке не может превысить $I_{\max} = I_0/B_{\min} \approx I_0/B(F, \theta)$.

В заключение отметим, что отдельного более тщательного анализа требуют вопросы неизменности поглощения фона при возбуждении детектируемых молекул, оптимального выбора частот накачки и зондирования, а также корректного описания рас пространения пучка в нестандартных атмосферных условиях (например, в самолетной струе).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (МНТЦ, проект N 200).

1. *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*. Chemical Analysis Series. V. 127. Ed. by M.W. Sigrist. Wiley: New York, 1994.
2. Турчин В.Ф., Козлов В.П., Малкевич М.С. // УФН. 1970. Т. 102. Вып. 3. С. 345 – 386.
3. Макушкин Ю.С., Мицель А.А., Хмельницкий Г.С. // Журн. прикл. спектр. 1981. Т. 35. N 5. С. 785 – 790.

4. Иванов С.В., Панченко В.Я., Разумихина Т.Б. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. N 8. С. 1023–1029.
5. Ivanov S.V., Kholodnykh A.I., Novoderezhkin V.I., et al. // Opt. Engineering. 1994. V. 33. N 10. P. 3202 – 3205.
6. Лазерное зондирование тропосферы и подстилающей поверхности / И.В. Самохвалов, Ю.Д. Копытин, И.И. Ипполитов и др. Новосибирск: Наука, 1987. С. 148 – 222.
7. Кистенев Ю.В., Шевчук А.В. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. N 1. С. 66 – 72; N 3. С. 390 – 396.
8. Кистенев Ю.В., Пономарев Ю.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. N 3. С. 378 – 383.
9. Летохов В.С., Чеботаев В.П. Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения. М.: Наука, 1990. 512 с.
10. Rothman L.S., Gamache R.R., Tipping R., et al. The HITRAN molecular database: editions of 1991 and 1992 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1992. V. 48. P. 469 – 507.
11. Горбунец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
12. Иванов С.В., Панченко В.Я. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. N 1. С. 55 – 62.
13. Зуев В.Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере. М.: Радио и связь, 1981.
14. Миронов В.Л., Хмелевцов С.С. Расширение лазерного пучка, распространяющегося в турбулентной атмосфере вдоль наклонных трасс // Изв. вузов СССР. Радиофизика. 1972. Т. 15. N 5. С. 743 – 750.

Центральный аэродинамический институт им. Н.Е. Жуковского, г. Жуковский
Научно-исследовательский центр по технологическим лазерам РАН, г. Троицк

Поступила в редакцию
4 июня 1997 г.

S.V. Ivanov, D.A. Rusyanov. Long-Path Laser Gasanalysis of the Atmosphere Using Infrared Double-Resonance Spectroscopy.

A novel method is proposed for laser monitoring of the atmosphere pollution: long-path multicomponent molecular diagnosis using IR double-resonance absorption saturation spectroscopy. Its essence consists in preliminary excitation of selected vibrational-rotational level of the detected molecules and application of differential absorption procedure to adjacent hot transition. Using HITRAN-92 data base, the search was made for vibrational-rotational transitions suitable for the application of this method to simple molecules. Formulae are derived for determination of the detected molecules concentration. The sensitivity of the proposed method is evaluated and the comparison is made with traditional differential absorption method. The altitude and the temperature dependencies of saturation intensity of vibrational-rotational transition are calculated. The saturation conditions along the radiation path are obtained accounting for spatial orientation of pumping beam and its initial focusing.