

На правах рукописи

ИВАНОВ Сергей Викторович

**НЕЛИНЕЙНАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В
ДИАГНОСТИКЕ АТМОСФЕРЫ**

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2006

Работа выполнена в Институте проблем лазерных и информационных технологий Российской Академии наук.

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН

Панченко Владислав Яковлевич.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор

Осипов Алексей Иосифович,

доктор физико-математических наук, профессор

Гурашвили Виктор Арчилович,

доктор физико-математических наук, профессор

Степанов Евгений Валерьевич.

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный университет.

Защита состоится "15" июня 2006 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992 ГСП-2 Москва, Ленинские горы, МГУ, ул. Академика Хохлова, д. 1, Корпус нелинейной оптики.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан " _____ " мая 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.001.31

доцент

Т.М. Ильинова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

На протяжении последних десятилетий линейная и нелинейная колебательно- вращательная (КВ) спектроскопия молекулярных газов была одной из быстро развивающихся областей оптики, молекулярной кинетики и лазерной физики. Исследования в этой области преследовали две цели: 1) решение прямой задачи – прогнозирование оптических свойств газовой среды в заданных условиях с использованием априорных сведений о спектрах поглощения и рассеяния и 2) решение обратной задачи – определение параметров свободных молекул и их взаимодействий на основе измеренных спектров, а также извлечение из этих спектров информации о химических и термодинамических свойствах исследуемой среды. Современные методы КВ спектроскопии широко используют арсенал лазерной физики, они являются эффективным и удобным инструментом в различных фундаментальных и прикладных исследованиях. Достаточно упомянуть, что результаты таких исследований необходимы для лазерного управления химическими реакциями, разделения изотопов, оптической накачки активных сред лазеров, обращения волнового фронта, лазерной локации и идентификации объектов, передачи энергии излучения сквозь атмосферу, оптической связи, навигации, диагностики состояния атмосферы и антропогенных загрязнений.

Ключевая проблема данной области – исследование поглощения излучения различной интенсивности, длительности и спектрального состава в многокомпонентных газах, находящихся как в квазиравновесных, так и в сильно неравновесных условиях. Особенность теоретического анализа взаимодействия излучения с молекулярными газами состоит в следующем: 1) необходим учет многочисленных взаимосвязанных процессов оптического возбуждения и релаксации с использованием детальной информации об их сечениях; 2) для получения такой информации нужны подробные данные о параметрах спектральных линий и о константах скоростей столкновительной релаксации энергетических уровней; 3) расчет сечений поглощения предполагает знание не только положений и интенсивностей спектральных линий, взаимодействующих с излучением, но и их ширин, сдвигов и форм контуров, определяющихся столкновениями (для получения такой информации, как и для констант столкновительной релаксации, нужны надежные данные о поверхностях потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия); 4) в случае неравновесного газа дополнительно надо знать функции распределения молекул по

соответствующим степеням свободы; 5) решение современных практических задач невозможно без применения численных методов и ЭВМ.

Отметим, что хотя теоретические представления о фундаментальных процессах остались неизменными со времен 20-50-х годов XX века, решение многих важных задач долгое время сдерживалось отсутствием трех факторов: а) методов детального теоретического моделирования взаимосвязанных процессов, б) точной количественной информации о характеристиках этих процессов, в) доступных ЭВМ с высоким быстродействием и большими объемами оперативной и внешней памяти. За последние 10-20 лет вычислительная техника совершила рывок вперед, а успехи экспериментальной и теоретической молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения позволили создать компьютерные базы (атласы) параметров спектральных линий (ПСЛ) атмосферных и примесных газов (например, HITRAN, GEISA). Это стимулировало развитие вычислительной линейной спектроскопии равновесных молекулярных газов. Появились теоретические методики и комплексы программ для количественного моделирования сложных многофакторных задач спектроскопии атмосферы (например, программы LOWTRAN, MODTRAN, FASCODE, информационные системы АТЛАС и LARA). В то же время до сих пор остаются неясными многие важные вопросы спектроскопических проявлений межмолекулярных взаимодействий (уширения и сдвига линий, образования комплексов, формирования спектров в условиях перекрытия линий и др.). Все это снижает предсказательную силу указанных моделей и программ линейной равновесной КВ спектроскопии, ограничивая область их применимости.

Количественные модели нелинейной и неравновесной КВ спектроскопии разработаны значительно хуже. Ряд процессов трактуется упрощенно, что ведет к систематическим ошибкам при решении прямых и обратных задач. Большинство работ посвящено поиску новых эффектов и выяснению соответствующих им качественных закономерностей, количественные же результаты носят, скорее, оценочный характер. Иногда отсутствует даже полная ясность физической картины явления. В силу всех этих причин моделирование нелинейных и неравновесных эффектов до сих пор не стало стандартной компьютерной процедурой, основанной на использовании баз ПСЛ. Данное обстоятельство сильно ограничивает возможности (точность, гибкость, разнообразие) практических методов, использующих спектральную информацию в качестве исходной. В частности, это

касается быстро развивающейся области лазерной диагностики многокомпонентных сред.

Цель диссертационной работы состояла в разработке методов количественного моделирования КВ спектров линейного и нелинейного поглощения неравновесных газовых смесей малоатомных молекул и решении с помощью этих методов ряда актуальных задач диагностики загрязненной атмосферы.

Для достижения сформулированной цели необходимы исследования по трем направлениям: 1) получение фундаментальной информации о процессах (ширины и формы спектральных линий, константы скоростей релаксации и др.); 2) разработка теоретических методик и компьютерных программ для моделирования взаимосвязанных физических эффектов; 3) проведение самосогласованных расчетов для реальных условий с учетом многочисленных факторов.

В рамках этих направлений необходимо решить следующие задачи:

- выяснить влияние лазерно- индуцированной неравновесности распределений по скоростям, возникающей при инфракрасном (ИК) возбуждении молекулярного газа при малых давлениях, на коэффициент поглощения, показатель преломления и вероятность колебательного возбуждения (в конечном счете, на величину поглощенной газом энергии излучения);
- исследовать ИК лазерное возбуждение нижних колебательных уровней молекул с учетом их вращательной структуры, столкновительного уширения и релаксации;
- провести моделирование нелинейного и неравновесного поглощения излучения в атмосфере и других многокомпонентных средах;
- выбрать надежные (не нуждающиеся в подгоночных параметрах) методы для получения отсутствующих или уточнения имеющихся данных о сечениях столкновительных процессов (вращательной релаксации, образовании комплексов, уширении спектральных линий) в равновесных и неравновесных условиях;
- разработать методы и программы для решения актуальных задач ИК и микроволновой спектроскопии загрязненной атмосферы и других многокомпонентных сред (например, самолетного следа), в том числе многочастотного лазерного газоанализа смесей в ИК диапазоне. В этой связи нужно также исследовать возможности применения неравновесной ИК спектроскопии к детектированию малых газовых составляющих атмосферы.

Научная новизна работы

Выполнен цикл теоретико-численных работ, направленный на разработку методов количественного моделирования процессов, влияющих на формирование

ИК и микроволновых спектров поглощения газовых смесей малоатомных молекул в равновесных и неравновесных условиях.

1. Построена теоретическая модель ИК возбуждения колебательных уровней молекул, учитывающая в отличие от ранних работ лазерно- индуцированную неравновесность распределений частиц по скоростям. Предложена процедура одновременного измерения скоростей упругой и вращательно неупругой столкновительной релаксации заселенностей КВ уровней.

2. Развита математический аппарат для расчета с помощью баз ПСЛ типа HITRAN спектров поглощения неравновесных молекулярных газов, а также лазерного ИК возбуждения нижних колебательных уровней с учетом столкновительной вращательной и колебательной релаксации. Предложена строгая (не использующая теорию возмущений) методика численного моделирования двухчастотного лазерного возбуждения КВ уровней малоатомных в столкновительных условиях. Детальность описания процессов в предложенных моделях позволила обнаружить и исследовать ряд неизвестных ранее эффектов.

3. Предложена самосогласованная теоретико- численная методика моделирования нелинейного и неравновесного поглощения атмосферного воздуха в ИК диапазоне, обусловленного, главным образом, H_2O и CO_2 . Разработана модель континуального поглощения H_2O в колебательно неравновесных условиях.

4. Продемонстрирована возможность эффективного управления поглощением атмосферы в различных спектральных интервалах с помощью создания колебательной неравновесности, например, путем воздействия интенсивного ИК излучения на молекулы H_2O и CO_2 , содержащиеся в воздухе.

5. Существенно развит и доведен до состояния, позволяющего проводить сравнение расчета с экспериментом, метод классических траекторий применительно к моделированию столкновительного уширения спектральных линий и полос поглощения линейных молекул. Исследовано влияние вращательной и поступательной неравновесности распределений сталкивающихся частиц на уширение спектральных линий.

6. Предложен и развит метод визуализации вихревого самолетного следа, содержащего пары воды, основанный на измерении его радиояркостного контраста по отношению к окружающей атмосфере в миллиметровой и субмиллиметровой области спектра.

7. Разработаны методы и программы решения обратных задач и многофакторного сравнения диагностических возможностей различных ИК молекулярных лазеров в

спектроскопическом газоанализе многокомпонентных смесей с перекрывающимися спектрами.

8. Разработан новый метод экспериментального определения спектральной формы линии излучения перестраиваемого трассового абсорбционного ИК лазерного газоанализатора трехмикронного диапазона.

9. Предложены новые способы улучшения чувствительности и селективности спектроскопического детектирования газов малых концентраций с помощью предварительного ИК лазерного возбуждения молекул в зондируемом объеме среды.

Защищаемые положения

1. Разработанные теоретические модели ИК лазерного возбуждения малоатомных молекул в столкновительных условиях позволяют в рамках единого подхода количественно моделировать с помощью современных компьютерных баз параметров спектральных линий кинетику заселенностей колебательных уровней, учитывая достаточно полно и взаимосвязано все основные спектроскопические и кинетические процессы: уширение спектральных линий, поступательную, вращательную и колебательную релаксацию, однофотонное, двухфотонное и каскадное возбуждение. Это, в свою очередь, делает возможным прогнозирование с высокой степенью точности величины поглощенной газом энергии излучения и коэффициента поглощения в широком диапазоне давлений и температур газа, частот и интенсивностей излучения.

2. Интенсивное ИК лазерное излучение способно качественно и количественно менять спектр поглощения атмосферы вплоть до образования отрицательного поглощения в канале пучка, что показано на основе разработанной самосогласованной теоретико-численной модели нелинейного и неравновесного ИК поглощения воздуха (смесь H_2O , CO_2 , N_2 , O_2), учитывающей влияние всех основных атмосферных факторов.

3. Метод классических траекторий является достаточно простой и надежной альтернативой квантовым методам в количественных исследованиях столкновительного уширения спектральных линий, вращательной релаксации и образования столкновительных комплексов в равновесных и неравновесных условиях.

4. Измерение радиояркостного контраста вихревого следа реактивного самолета на фоне окружающей атмосферы обеспечивает возможность простого и удобного его обнаружения. При этом водяной пар, содержащийся в следе, оказывается

подходящим газом- маркером для визуализации следа в миллиметровой и субмиллиметровой области спектра, где находятся вращательные линии H_2O .

5. Разработанные методы и программы позволяют оптимизировать выбор аналитических частот при спектроскопическом газоанализе заданной многокомпонентной смеси, а также определять концентрации газов из экспериментов по ИК лазерному трассовому поглощению смесей с перекрывающимися спектрами компонент при произвольной ширине и форме линии зондирующего излучения. Импульсный электроионизационный широкодиапазонный СО лазер, генерирующий излучение как на основных, так и на обертоновых колебательных переходах, обладает уникальными возможностями в количественной ИК спектроскопической диагностике загрязнений атмосферы, обеспечивая возможность измерения концентраций CO , NO , SO_2 , NO_2 , NH_3 , HNO_3 , OH , H_2CO , HCN , H_2O_2 , H_2S , HO_2 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , C_7H_8 , C_8H_{10} , C_3H_4O и других газов естественного и антропогенного происхождения.

6. Методы спектроскопического газоанализа, использующие предварительное ИК лазерное возбуждение КВ уровней молекул в зондируемом объеме среды, существенно повышают чувствительность и селективность измерений концентраций малых примесей загрязняющих веществ.

Практическая значимость исследования

Предложенная процедура одновременного измерения скоростей упругой и вращательно неупругой столкновительной релаксации заселенностей КВ уровней молекул может дать более детальную информацию о межмолекулярных взаимодействиях.

Показаны преимущества использования эффекта частичной инверсии для измерения параметров слабых КВ переходов.

Выведенные формулы для поглощенной энергии молекулярного газа при его однофотонном, каскадном и двухфотонном возбуждении ИК лазерным импульсом в условиях колебательной и вращательной столкновительной релаксации могут найти применение в разработке новых схем нелинейной оптоакустической спектроскопии.

Предсказанные эффекты неравновесного изменения спектров поглощения могут использоваться для управления прозрачностью атмосферы, например, путем уменьшения сильного мешающего поглощения молекул H_2O и CO_2 с помощью ИК лазеров. Данное обстоятельство способно повысить чувствительность спектроскопического детектирования малых концентраций газов, а также значительно снизить тепловое расплывание лазерного пучка. Неравновесные

эффекты в континууме водяного пара могут применяться для постановки экспериментов с целью окончательного выяснения природы континуума водяного пара в различных спектральных областях, а также для построения надежной модели континуума при высоких температурах в условиях термодинамического равновесия.

Полученные результаты по радиотепловой визуализации вихревого самолетного следа позволяют планировать эксперимент по обнаружению следа на различных высотах полета.

Предложенный простой метод экспериментального определения спектральной формы узкополосной линии ИК излучения перестраиваемого лазерного спектрометра может использоваться для измерений в случае отсутствия специальной аппаратуры высокой разрешающей силы.

Разработанные методы и программы для газоанализа многокомпонентных смесей и результаты расчетов могут быть использованы при планировании эксперимента и разработке приборов дистанционного зондирования атмосферы и газовых потоков (например, выхлопов двигателей различных транспортных средств, в том числе реактивных самолетов).

Апробация работы

Список 31 основных работ, опубликованных по теме диссертации, приведен в конце автореферата.

Материалы диссертации неоднократно докладывались и обсуждались на конференциях и совещаниях в нашей стране и за рубежом, в том числе: на XI Симпозиуме и Школе по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Москва-Нижний Новгород-Москва, 1993); Международной конференции "Фундаментальные исследования в аэрокосмической науке" (Жуковский, 1994); Рабочей группе по оптическим методам для мониторинга окружающей атмосферы (Триест, 1995); 4-м Украинско- русско- китайском симпозиуме по пространству и технологии (Киев, 1996); 1-й, 2-й и 3-й Объединенной рабочей группе МНТЦ/ЦАГИ по экологическим аспектам влияния сверхзвуковых гражданских самолетов второго поколения на окружающую среду (Жуковский, 1996, 1997, 1998); Третьей международной конференции и выставке "Дистанционное зондирование авиационного базирования" (Копенгаген, 1997); Международном симпозиуме "Авиация-2000. Перспективы" (Жуковский, 1997); Научных чтениях по космонавтике, посвященных памяти С.П.Королева (Москва, 1997); XXXII Научных чтениях, посвященных разработке творческого наследия К.Э.Циолковского (Калуга, 1997); Международной конференции по экологии городов (Родос, 1998);

Международной конференции по нелинейной оптике (Москва, 1998); Международной конференции “Лазеры 2000” (Альбукерке, 2000); 7-й Международной конференции по лазерам и лазерно-информационным технологиям (Суздаль, 2001); Научных сессиях МИФИ (Москва-2001, 2002); Международной конференции по технологиям применения лазеров (Москва, 2002); Международной рабочей группе по приложениям атмосферной спектроскопии (Москва, 2002); Международном симпозиуме по горению и загрязнению атмосферы (Санкт-Петербург, 2003); 18-м и 19-м Коллоквиумах по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Дижон, 2003; Саламанка 2005); 8-й Конференции Европейского Физического Общества по атомной и молекулярной физике (Ренн, 2004); 18-й Международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Прага, 2004); Европейской конференции по нелинейной оптической спектроскопии (ECONOS’2005, Оксфорд, 2005), а также на научных семинарах ИПЛИТ РАН, ТРИНИТИ (г. Троицк), кафедры ОФ и ВП физического факультета МГУ, ИОФ РАН (Москва), ЦАГИ (Жуковский), лаборатории молекулярной физики университета Франш Конте (Безансон).

Личный вклад автора

В диссертации систематизированы работы автора, выполненные в период 1985-2005 г. и относящиеся к вычислительной линейной и нелинейной КВ спектроскопии неравновесных многокомпонентных газов. Представленный в диссертации материал основан на идеях автора и получен им лично или при его определяющем участии.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, приложения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 365 стр., включающих 148 рисунков, 30 таблиц, библиографию на 34 стр. (485 ссылок, производимых по главам) и 9 стр. Приложений к отдельным главам.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **Введении** к диссертации дается общая характеристика работы и обосновывается ее актуальность. Сделан краткий исторический обзор развития и современного состояния КВ спектроскопии молекулярных газов, определены принципиальные направления исследований, обозначено место диссертации в ряду работ по сходной тематике. Сформулированы цели работы, защищаемые положения, показана научная и практическая значимость полученных результатов.

Далее во введении приведено краткое содержание глав диссертации и перечислены совещания и конференции, на которых докладывались ее основные результаты.

Главы I-IV диссертации посвящены разработке различных вопросов фундаментальной КВ спектроскопии, а **Главы V-VI** - решению некоторых актуальных задач диагностики загрязненной атмосферы.

В **Главе I** исследуется лазерное возбуждение КВ и колебательных уровней молекул в столкновительных условиях с учетом вносимых излучением искажений распределений по скоростям. В рамках скоростных уравнений рассмотрен случай небольшой примеси активных (поглощающих излучение) молекул в среде буферного газа при малом давлении ($\Gamma, |\omega_\lambda - \omega_{VJ}^{V'J'}| \leq \Delta\omega_D/2$, где Γ и $\Delta\omega_D/2$ - ударная и доплеровская полуширины линий; ω_λ и $\omega_{VJ}^{V'J'}$ - частоты лазерного излучения и КВ перехода), когда в распределениях по проекции скорости активных молекул на направление излучения на нижнем и верхнем КВ уровнях возникают провал и пик Беннета (см. Рис. 1).

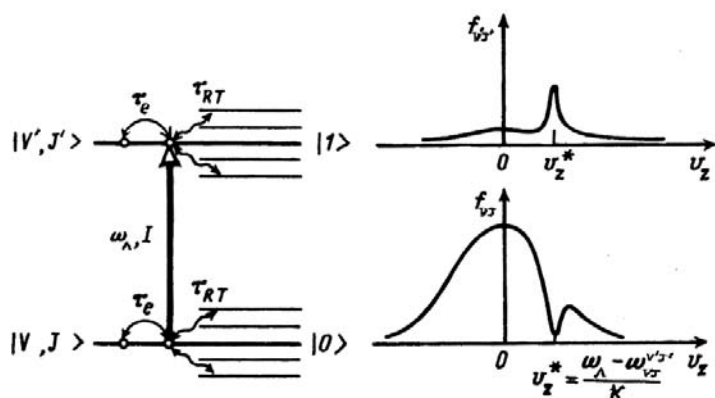


Рис. 1. Схема КВ уровней, взаимодействующих с излучением, и функции распределения молекул по проекции скорости v_z на направление излучения для КВ состояний $|V, J\rangle$ и $|V', J'\rangle$, иллюстрирующие образование провала и пика Беннета. $k = 2\pi/\lambda$.

В разделе 1.1 основное внимание уделялось, во-первых, получению и анализу модифицированных с учетом индуцированной неравновесности по скоростям аналитических выражений для вероятностей вынужденных излучением КВ и колебательных переходов и, во-вторых, исследованию корректности различных приближенных описаний интеграла упругих столкновений путем сравнения с результатами точного решения уравнений Больцмана методом прямого статистического моделирования. В рамках скоростных уравнений показано, что лазерно- индуцированная неравновесность по скоростям существенно занижает вероятности $W_{VJ}^{V'J'}$ и $W_{V \rightarrow V'}$ вынужденных КВ и колебательных переходов, проявляясь в своеобразном эффекте "насыщения по скоростям":

$$W_{VJ}^{V'J'} = \frac{4\pi^2}{3c\hbar^2} \frac{|d_{VJ}^{V'J'}|^2 I \cdot g_V(a^*, x)}{(1 + \chi)^{1/2} - \pi\chi\Gamma g_V(a^*, x)}, \quad W_{V \rightarrow V'} = \frac{W_{VJ}^{V'J'} q_J}{1 + 2W_{VJ}^{V'J'} \tau_{RT}}, \quad (1)$$

$$\chi = \tau_{np} \frac{8\pi}{3c\hbar^2} |d_{VJ}^{V'J'}|^2 I \cdot \Gamma^{-1}, \quad \tau_{np} = \frac{\tau_{RT} \tau_e}{\tau_{RT} + \tau_e}, \quad a^* = \frac{(\ln 2)^{1/2} \Delta\omega_L^*}{\Delta\omega_D},$$

$$\Delta\omega_L^* = \Delta\omega_L (1 + \chi)^{1/2},$$

Здесь $|d_{VJ}^{V'J'}|$ - матричный элемент дипольного момента КВ перехода $|V,J\rangle$ - $|V',J'\rangle$, τ_e и τ_{RT} - характерные времена упругой и неупругой (RT) столкновительной релаксации в модели сильных столкновений, $g_V(a^*, x)$ - функция Фойгта, q_J - фактор вращательной заселенности. Выражения (1) обобщают известные результаты для эффекта вращательного "узкого горла" [Л1]. В предельных случаях слабого поля или быстрой упругой релаксации выражение для вероятности $W_{VJ}^{V'J'}$ переходит в известное выражение, полученное без учета искажений распределений по скоростям: $(W_{VJ}^{V'J'})_{eq} = \frac{4\pi^2}{3c\hbar^2} |d_{VJ}^{V'J'}|^2 I g_V(a, x) \sim I$. Зависимость вероятности $W_{VJ}^{V'J'}(I)$ в условиях $\Delta\omega_L \ll \Delta\omega_D$ и умеренном поле ($\chi \geq 1$) оказывается нелинейной и носит корневой характер $W_{VJ}^{V'J'} \sim \sqrt{I}$. Наличие участка нелинейности в $W_{VJ}^{V'J'}(I)$ приводит к уменьшению до полутора-двух раз вероятности колебательного лазерного возбуждения $W_{V \rightarrow V'}$ и коэффициента поглощения излучения $\alpha_{VJ}^{V'J'}$, по сравнению с полученными без учета неравновесности по скоростям. В сильном поле ($\chi \gg 1$) вероятность $W_{VJ}^{V'J'} \sim I$, причем отношение этой вероятности к вероятности, полученной без учета неравновесности по скоростям, при $\Delta\omega_L \ll \Delta\omega_D$ оказывается пропорциональной $\Delta\omega_L / \Delta\omega_D$. В десятки раз более медленный рост $W_{VJ}^{V'J'}(I)$ приводит к тому, что максимальное значение вероятности лазерного возбуждения колебаний $W_{V \rightarrow V'} = q_J / 2\tau_{RT}$ (вращательное "узкое горло") достигается при значительно больших интенсивностях излучения.

Расчеты показали, что неравновесные распределения по скоростям, формирующиеся в процессе лазерного воздействия, сильно зависят от интеграла упругих столкновений. Неадекватный выбор модели упругих столкновений может изменить расчетные функции распределения на 100-200%. Сравнение результатов модельных расчетов с точными решениями уравнения Больцмана с реальным интегралом столкновений позволяет заключить, что модель Кейлсона-Сторера для задач оптического возбуждения и релаксации малой примеси поглощающих молекул в среде буферного газа дает хорошую точность во всем диапазоне

изменения параметра α_{KS} , характеризующего отношение масс сталкивающихся молекул. В ряде случаев хорошую точность дают и более простые приближения. Так, в условиях одинаковых частот упругих и неупругих столкновении при $0 < \alpha_{KS} < 0,5$ хорошо работает модель сильных столкновений, а при $0,85 < \alpha_{KS} < 1$ - модель слабых столкновений (уравнения Фоккера-Планка). При $0,95 < \alpha_{KS} < 1$ можно полностью пренебречь влиянием столкновений на формирование неравновесных распределений молекул по скоростям. В случае $0,5 < \alpha_{KS} < 0,85$ надежные результаты можно получить только решая уравнения Больцмана или Кейлсона-Сторера.

В следующем разделе 1.2 данной главы на основе полученных выше результатов рассчитаны кривые аномальной дисперсии при лазерно-индуцированных искажениях распределений по скоростям. Показано, что учет такой неравновесности может в несколько раз увеличивать абсолютные значения изменения показателя преломления в области аномальной дисперсии. При этом результат существенно зависит от соотношения скоростей упругой и вращательной релаксации. В предельном случае медленной упругой релаксации получена простая формула для показателя преломления и проанализированы границы ее применимости. С учетом лазерно-индуцированного искажения максвелловских распределений проведены оценки параметра резонансной самофокусировки излучения CO₂-лазера в стратосфере.

В разделе 1.3 предложена процедура одновременного определения характерных времен упругой τ_e и вращательно-неупругой τ_{RT} столкновительной релаксации заселенностей КВ уровней молекул. Метод основан на зондировании лазерно-индуцированного неравновесного распределения молекул по проекции их скорости на направление излучения на верхнем КВ уровне (пика Беннета) и предполагает использование техники двойного ИК резонанса с временным разрешением с применением стабилизированного одномодового лазерного излучения. Обнаружена возможность существования качественно различных временных зависимостей коэффициента поглощения зондирующего излучения в зависимости от соотношения времен τ_e и τ_{RT} . Проведены численные оценки для типичных условий и даны рекомендации к эксперименту. Определены параметры возбуждающего лазерного излучения, позволяющие оптимизировать чувствительность метода.

В **Главе II** исследуется ИК лазерное возбуждение нижних колебательных уровней малоатомных молекул с учетом их вращательной структуры, столкновительного уширения, колебательной и вращательной релаксации.

Рассмотрены условия, в которых распределения молекул по скоростям в процессе возбуждения остаются максвелловскими, температура газа постоянна. В отличие от ранних работ [Л2-Л5], моделирование проведено с гораздо большей общностью и строгостью. Это позволило получить ряд нетривиальных эффектов.

В разделе 2.1 исследуется бесстолкновительное возбуждение колебательного перехода $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ с вращательной структурой в поле спектрально-ограниченного лазерного импульса. Из уравнения Шредингера для амплитуд вероятностей КВ состояний, взаимодействующих с излучением, получено точное решение для вероятности w_1 возбуждения колебательного уровня $|1\rangle$. Это решение может быть использовано для точных расчетов с помощью баз ПСЛ. Аналитическое исследование проведено с привлечением статистического описания сложной, почти хаотической вращательной структуры спектра, характерной для КВ полос молекул типа асимметричного волчка. Выявлено существование трех режимов взаимодействия молекул с полем, различающихся зависимостью вероятности возбуждения от интенсивности излучения. Ключевым параметром при этом является $z_0 = d_0 ES / \hbar$ (d_0 - среднее значение дипольного момента КВ перехода, E - амплитуда поля,

$S = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) dt$ - площадь импульса), который пропорционален отношению характерного полевого уширения к ширине спектра импульса. При $z_0 \ll 1$ имеет место режим слабого поля, когда вероятность колебательного возбуждения $w_1 \sim I \cdot S^2$, где I пиковая интенсивность. Если $z_0 \sim 1$, реализуется осцилляторный режим, характеризующийся “затухающими” с ростом z_0 осцилляциями вероятности w_1 . В режиме сильного поля $z_0 \gg 1$, а $w_1 \approx \text{const}$, т. е. колебательное возбуждение не зависит от интенсивности поля и определяется функцией перекрытия спектров излучения и полосы. Подчеркнем, что “затухание” осцилляций w_1 по мере роста z_0 обусловлено не только M - вырождением КВ переходов, но и разбросом их дипольных моментов d_i . Существенно, что при значительном разбросе значений d_i осцилляции w_1 “затухают” быстрее, чем при малом. Так, например, в Q - ветви “затухание” для указанных случаев пропорционально $(ES)^2$ и ES соответственно. Подчеркнем, что для спектрально-ограниченных импульсов нерегулярность положения центров КВ линий полосы не влияет на период и “затухание” осцилляции вероятности w_1 . В этом же разделе 2.1 на примере O_3 проведено сравнение эффективности лазерного возбуждения малоатомных молекул в столкновительных и бесстолкновительных условиях. Обнаружено, что для импульсов

длиннее 10 пс при давлениях газа $p > 3$ Торр более предпочтительными для возбуждения являются, по-видимому, столкновительные условия. Далее в диссертации рассматриваются именно такие условия.

При решении многих задач релаксацию заселенностей вращательных уровней часто описывают в рамках простейшей модели сильных столкновений, область применимости которой требует специального анализа. В разделе 2.2 с помощью численного решения 100-200 уравнений поуровневой кинетики, детально описывающих процесс RT - релаксации КВ уровней активных молекул в условиях лазерной накачки КВ полосы $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$, исследовано возникновение эффекта вращательного «узкого горла» и его снятия. Проведено сравнение результатов, полученных с использованием четырех полуэмпирических выражений для вероятностей $P_{jj'}$ вращательных переходов $j \rightarrow j'$ в столкновении: экспоненциальный закон по разности энергий $\Delta E_{jj'}$ (вероятности типа Поляни-Вудола), одноквантовые переходы $j' = j \pm 1$, обратностепенной по $\Delta E_{jj'}$ закон и модель сильных столкновений, в которой $P_{jj'} = P_{j'j} = \text{const}$. Показано, что механизм вращательной релаксации заметно влияет на возбуждение верхнего колебательного уровня $|1\rangle$ в режимах "узкого горла" и его снятия, причем в рассмотренном диапазоне давлений 3-30 Торр различия нарастают с повышением давления газа. Модель сильных столкновений всегда дает максимальный результат. Отсутствие сведений о механизме вращательной релаксации может внести заметную систематическую ошибку в расчетное значение поглощенной энергии (в рассмотренном примере при 30 Торр до 1.5-2 раз). Обнаружено также, что зависимости заселенности N_l колебательного уровня $|1\rangle$ от интенсивности излучения I функционально похожи для различных моделей релаксации. Отсюда следует, что определение механизма RT - обмена исключительно из экспериментов по эффекту вращательного «узкого горла» (измерения зависимости $N_l(I)$), по-видимому, невозможно. В дальнейших расчетах везде использовалась модель сильных столкновений.

В разделе 2.3 получены аналитические выражения, описывающие насыщение стационарного коэффициента поглощения в КВ полосе $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ молекулярного газа с учетом вовлечения в поглощение многих линий. Проведено обобщение полученных ранее [Л2-Л6] результатов: формулы учитывают спектральный состав излучения накачки, справедливы для произвольного отношения $\tau_R / \tau_{V0}, \tau_{V1} \leq 1$ и τ_{V0} / τ_{V1} (τ_R – время вращательной релаксации, τ_{V0} и τ_{V1} – времена колебательной релаксации

уровней). Разделение колебательного и вращательного вкладов в насыщение проведено в рамках локальной модели Эльзассера для вращательной структуры полосы (одинаковые равноотстоящие лоренцевские линии). Получены и проанализированы явные выражения для безразмерных параметров, описывающих колебательный и вращательный механизмы насыщения. Определены условия преобладания каждого из этих механизмов. Иллюстративные расчеты выполнены для полос поглощения (000)-(010) и (000)-(001) молекул O_3 . Выявлены особенности эффекта насыщения в этих полосах. Обнаружено, что вращательный механизм насыщения в полосе (000)-(001) выражен сильнее, чем в (000)-(010).

Раздел 2.4 посвящен исследованию формирования КВ спектров поглощения малых молекул в КВ неравновесных условиях с возможностью проявления эффекта частичной инверсии заселенностей уровней и отрицательного поглощения. Обнаружено, что эффект частичной инверсии в молекулах типа волчка оказывается гораздо сильнее, чем в линейных молекулах. Установлено, что среди малых газовых составляющих атмосферы (H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O , CO , CH_4 , NO , NO_2 , SO_2 и др.) водяной пар является наилучшим объектом для реализации частичной инверсии (молекула H_2O – асимметричный волчок). Выведены формулы для интегральных интенсивностей КВ линий и коэффициента поглощения в трехуровневой колебательной системе $|0\rangle-|1\rangle-|2\rangle$ с вращательной структурой в неравновесных условиях. Эти формулы, зависящие от четырех температур (поступательной температуры T , вращательной T_R и двух колебательных температур T_{V1} , T_{V2}), дают возможность рассчитывать ИК спектр поглощения неравновесного газа с помощью баз ПСЛ при любом соотношении указанных температур. Эти формулы легко обобщаются на случай произвольной многоуровневой колебательной системы. Показана возможность использования эффекта частичной инверсии для исследования слабых КВ переходов. Конкретные расчеты проведены для полос (000)-(010)-(020) молекулы H_2O при различных температурах. Определены спектральные интервалы, в которых эффект отрицательного поглощения максимален. На основе полученных формул выполнена классификация режимов поглощения и выделено 12 различных видов поведения поглощения на данной частоте с ростом T_{V1} при $T_{V2} = \text{const}$. Эти режимы различаются характером изменения (уменьшение, увеличение) и знаками (+, -) суммарного поглощения и поглощения на переходах $|0\rangle-|1\rangle$, $|1\rangle-|2\rangle$ при $T_{V1} \rightarrow \infty$. Из этих режимов до сих пор были известны лишь три: лазерно- индуцированное поглощение, насыщение усиления, насыщение поглощения. Разработанный общий метод расчета

неравновесных КВ спектров поглощения использован далее в Главе III при моделировании искусственных окон прозрачности атмосферы.

Заключительный раздел 2.5 данной главы посвящен разработке строгой методики численного моделирования двухчастотного лазерного возбуждения КВ уровней молекул в столкновительных условиях (см. Рис. 2) с использованием баз ПСЛ.

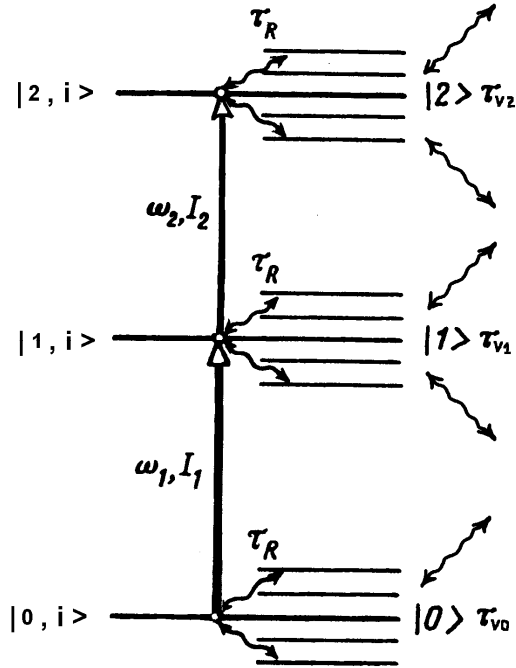


Рис. 2. Схема трех колебательных уровней $|0\rangle$ - $|1\rangle$ - $|2\rangle$ с вращательной структурой в условиях лазерной накачки (ω_1, ω_2 - частоты излучения, I_1, I_2 - интенсивности), вращательной (τ_R) и колебательной ($\tau_{v0}, \tau_{v1}, \tau_{v2}$) столкновительной релаксации; i - номер "тройки" КВ уровней, связанных излучением.

Из уравнений для матрицы плотности трехуровневой КВ системы были выведены точные (не использующие теорию возмущений) аналитические выражения для вероятностей (скоростей) одно- и двухфотонного возбуждения (ДФВ) КВ уровней:

$$W_{01}^i = \frac{2\alpha_i^2 \Gamma_1}{(\Delta_1^i)^2 + \Gamma_1^2} + 2\alpha_i^2 \beta_i^2 \operatorname{Im} \left[\frac{a_i}{(\Delta_1^i - j\Gamma_1)^2} + \frac{a_i}{(\Delta_1^i - j\Gamma_1)(\Delta_1^i - j\Gamma_1)} \right],$$

$$W_{12}^i = \frac{2\beta_i^2 \Gamma_1}{(\Delta_2^i)^2 + \Gamma_1^2} + 2\alpha_i^2 \beta_i^2 \operatorname{Im} \left[\frac{a_i}{(\Delta_2^i - j\Gamma_1)^2} + \frac{a_i}{(\Delta_1^i - j\Gamma_1)(\Delta_2^i - j\Gamma_1)} \right], \quad (2)$$

$$W_{02}^i = -2\alpha_i^2 \beta_i^2 \operatorname{Im} \left[\frac{a_i}{(\Delta_1^i - j\Gamma_1)(\Delta_2^i - j\Gamma_1)} \right], \quad \alpha_i = \frac{\mu_{10}^i E_1}{2\hbar}, \quad \beta_i = \frac{\mu_{21}^i E_2}{2\hbar},$$

$$a_i = \left[\Delta_1^i + \Delta_2^i - j\Gamma_2 - \frac{\alpha_i^2}{\Delta_2^i - j\Gamma_1} - \frac{\beta_i^2}{\Delta_1^i - j\Gamma_1} \right]^{-1}, \quad \Delta_1^i = \omega_1 - \omega_{01}^i, \quad \Delta_2^i = \omega_2 - \omega_{12}^i.$$

В приведенных формулах j - мнимая единица; E_1, E_2 - амплитуды напряженностей электрических полей волн; μ_{10}^i, μ_{21}^i - матричные элементы

дипольных моментов переходов $|1, i\rangle \rightarrow |0, i\rangle$ и $|2, i\rangle \rightarrow |1, i\rangle$; Γ_1 – однородная (столкновительная) полуширина линии для переходов $|0, i\rangle \rightarrow |1, i\rangle$ и $|1, i\rangle \rightarrow |2, i\rangle$; Γ_2 – однородная полуширина линии для перехода $|0, i\rangle \rightarrow |2, i\rangle$. Вращательные статистические веса КВ уровней далее считаются одинаковыми, и поэтому $W_{mn}^i \approx W_{mn}^i$. С использованием (2) были выведены скоростные уравнения для заселенностей трех колебательных уровней, позволяющие точнее, чем ранее [Л2-Л5], моделировать процессы одно- и двухфотонного лазерного возбуждения колебательных уровней с учетом их вращательной структуры:

$$\frac{dN_n}{dt} = \sum_{\substack{m=0, \\ m \neq n}}^2 (W_{mn} N_m - W_{nm} N_n) + (dN_n/dt)_V, \quad (3)$$

$$W_{mn} = \sum_i q_m^i \frac{W_{mn}^i + Y_i \tau_R}{Q_i \tau_R^2}, \quad (4)$$

$$Y_i = W_{01}^i W_{02}^i + W_{01}^i W_{12}^i + W_{12}^i W_{02}^i, \quad Q_i = 3Y_i + \frac{2}{\tau_R} (W_{01}^i + W_{12}^i + W_{02}^i) + \frac{1}{\tau_R^2}.$$

Здесь $(dN_n/dt)_V$ – члены столкновительной колебательной релаксации, W_{mn} – скорости (вероятности в единицу времени) вынужденных излучением колебательных переходов $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$ ($m, n = 0, 1, 2$) с учетом вращательной структуры (суммирование идет по "тройкам" КВ уровней, которые связаны излучением). В разработанной методике естественным и строгим образом учитывается двухфотонное поглощение (ДФП) и КВ каскадные переходы (когда верхнее вращательное состояние рассматриваемой ступени возбуждения является нижним для следующей, т.е. излучение связывает тройку КВ уровней, см. Рис. 2). В ранних работах [Л2-Л5] принимался во внимание лишь колебательный механизм каскадного лазерного возбуждения (верхнее вращательное состояние данной ступени не является нижним для следующей, т.е. излучение связывает лишь пары КВ уровней). Отметим, что в первом случае процесс каскадного возбуждения верхнего колебательного уровня $|2\rangle$ может идти без участия столкновений, во втором же случае для эффективного его возбуждения необходимо столкновительное перераспределение заселенности между вращательными подуровнями состояния $|1\rangle$. Полученные ранее в [Л2-Л5] выражения являются частным случаем формул (4) и (2) при "отключении" КВ каскадных переходов (полагается $Y_i = 0$ в (4)) и ДФВ (полагается $W_{02}^i = 0$ в (4) и $a=0$ в формулах (2)).

В заключительном разделе 2.5 описан алгоритм сведения реальных молекулярных спектров произвольной сложности к совокупности эквивалентных троек КВ уровней, который может быть осуществлен с использованием базы данных ПСЛ. Получено также точное аналитическое решение системы уравнений (3) для динамики установления заселенностей колебательных уровней, возбуждаемых прямоугольными импульсами двухчастотного лазерного излучения.

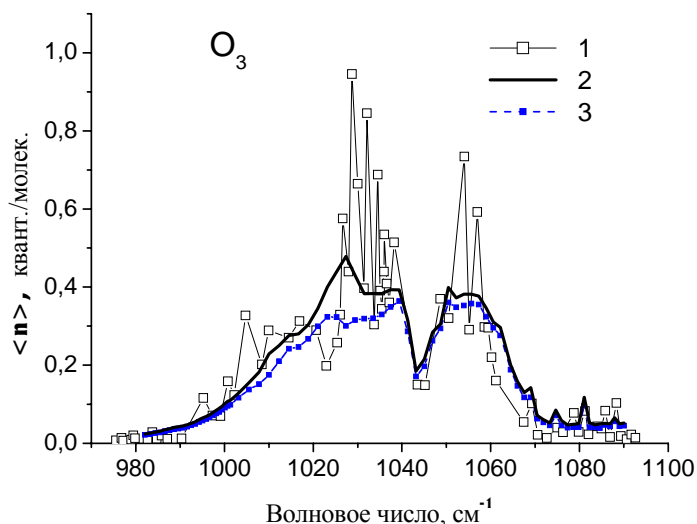


Рис. 3. Спектры поглощенной энергии излучения CO_2 лазера в озоне. $P=3$ Торр, $T=300$ К. Импульс ТЕА CO_2 лазера: общая длительность 1.5 мкс, начальный участок (включая пик) длительностью 75 нс. $\tau_{RT} = 1$ мкс Торр. 1 – эксперимент [Л4], 2 – расчет с учетом всех процессов, 3 – расчет без КВ каскадных переходов и ДФП.

Работоспособность предложенной методики проверена на примере лазерного возбуждения переходов (000)-(001)-(002) озона. Определен вклад процессов каскадного и двухфотонного возбуждения. Показано, что прямое ДФВ уровня (002) эффективно лишь для лазерных частот в районе $1025\text{-}1040\text{ см}^{-1}$, что подтверждается экспериментом [Л5]. Что касается КВ каскадных переходов, то их вклад при давлениях $P \leq 10$ Торр способен увеличить поглощенную озонем энергию излучения на некоторых частотах вплоть до 3 раз. При этом согласие с имеющимися экспериментальными данными значительно улучшается (см. Рис. 3).

Глава III посвящена моделированию нелинейного и неравновесного поглощения излучения в атмосфере. Для расширения возможностей дистанционного зондирования атмосферы, следов за реактивными самолетами и других сред желательно снизить мешающее поглощение водяного пара и углекислого газа, которые играют доминирующую роль в ослаблении ИК излучения атмосферным воздухом. Это можно сделать, например, путем лазерного насыщения основных полос поглощения H_2O и CO_2 . Такая процедура позволит значительно расширить возможности дистанционной диагностики многочисленных малых газовых составляющих, играющих важную роль в экологии атмосферы, а также снизить эффект теплового самовоздействия излучения.

С этой целью была разработана самосогласованная теоретическая и численная методика (компьютерная программа BLEACH) для моделирования нелинейного и неравновесного поглощения атмосферы в ИК диапазоне. Методика состоит из двух взаимосвязанных частей - спектроскопической и кинетической. Ее описание дано в разделе 3.1. Спектроскопическая часть использует: базу HITRAN для 32 атмосферных газов; контур Бенедикта для линий поглощения CO₂ (вплоть до ± 25 см⁻¹ от центра линии); контур Фойгта для формы линий поглощения остальных газов; поглощение континуума водяного пара в области 0-5000 см⁻¹; индуцированное давлением континуальное поглощение N₂ (2080-2740 см⁻¹) и O₂ (1365-1800 см⁻¹); шесть сезонно-широтных атмосферных моделей, содержащих высотные распределения давления, температуры и концентраций газов в диапазоне 0-120 км.

В кинетической части предусмотрено: лазерное возбуждение 8 колебательных переходов CO₂ и H₂O; возможность многочастотной лазерной накачки варьируемого спектрального состава; моделирование эффекта насыщения КВ полосы поглощения с учетом *RT* релаксации и вовлечения многих КВ линий в процесс возбуждения (см. Главу II); использование нестационарных скоростных уравнений для заселенностей 13 колебательных уровней CO₂, N₂, H₂O и O₂, включающих процессы столкновительной VV-, VV'-, VT- колебательной релаксации; моделирование неизвестных констант скоростей VT- релаксации для высоколежащих уровней O₂ и уровней деформационных мод H₂O и CO₂ в приближении гармонического осциллятора; решение нестационарного уравнения для газовой температуры с учетом соответствующих температурных зависимостей сечений поглощения и констант скоростей колебательной релаксации; учет роста давления воздуха в рамках изохорного процесса.

В результате моделирования лазерного насыщения основных полос поглощения CO₂ и H₂O, проведенного в разделе 3.2, стало ясно, что предполагаемого ярко выраженного просветления атмосферы в широком спектральном интервале достичь невозможно. В то же время был обнаружен ряд нетривиальных тепловых и нетепловых эффектов, которым в атмосферной оптике уделялось мало внимания: индуцированное поглощение; отрицательное поглощение, обусловленное как полной, так и частичной инверсией заселенностей уровней; сдвиг микрокон прозрачности; взрывное поглощение излучения. Обнаружены интересные особенности динамики коэффициента поглощения $\alpha(t)$, обусловленные нагревом воздуха. Так, например, учет роста температуры

кардинально меняет зависимость $\alpha(t)$ на временах $t > 1$ мкс (см. Рис. 4). Именно ростом температуры в рассматриваемых условиях обусловлен и взрывной рост поглощения. Отметим интересную особенность зависимости характера изменения $\alpha(t)$ от интенсивности накачки: взрывное поглощение наиболее выражено при умеренных интенсивностях I ; с увеличением же I эффект постепенно пропадает, переходя в просветление. Некоторые из указанных эффектов (сдвиг микрокон прозрачности, отрицательное поглощение) могут быть использованы для просветления атмосферы в узких спектральных интервалах, что приведет также к значительному снижению теплового расплывания лазерного пучка.

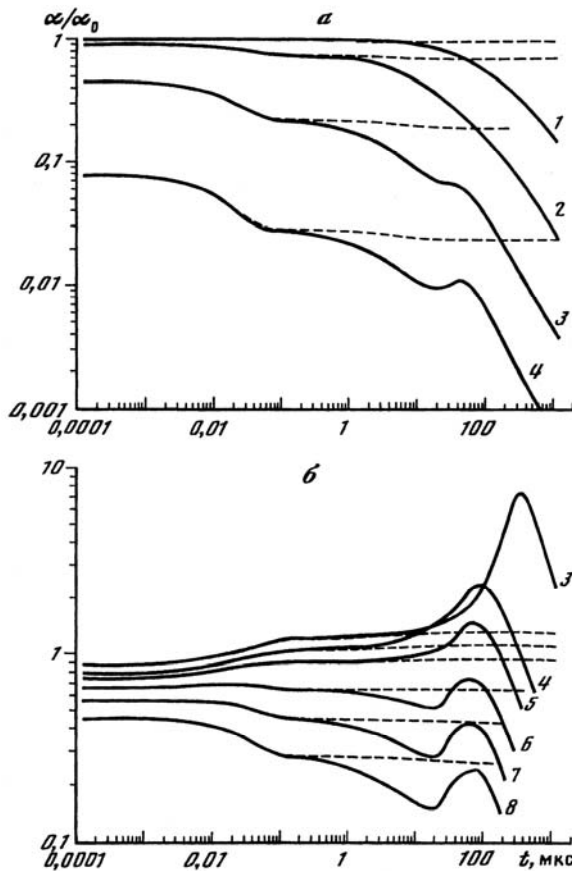


Рис. 4. Насыщение поглощения (а) и взрывное поглощение (б) в парах воды. Зависимость от времени коэффициента поглощения α , отнесенного к начальному равновесному значению α_0 . Накачка основной полосы (000)-(010) H_2O при $\nu=1684,8345 \text{ см}^{-1}$ (а) и горячей полосы (010)-(020) H_2O при $\nu=1534,9355 \text{ см}^{-1}$ (б). Интенсивность накачки – 0.01 (1); 0.1 (2); 1 (3); 10 (4); 20 (5); 50 (6); 100 (7) и 200 МВт/см^2 (8). Высота $H=0$ км. Пунктир - расчет без учета роста газовой температуры ($T=T_0=288.2 \text{ К}$). Начальные значения поглощения: $\alpha_0 = 18,7 \text{ м}^{-1}$ (а); $\alpha_0 = 0,081 \text{ м}^{-1}$ (б).

В разделе 3.3 рассматривается линейное и нелинейное поглощение в излучения СО лазеров атмосфере. Эти лазеры в настоящее время являются перспективными по спектральным и энергетическим характеристикам. Проанализированы особенности спектров генерации лазеров на основном тоне $\nu \rightarrow \nu-1$ ($\lambda=4.9-7.5$ мкм) и на первом колебательном обертоном $\nu \rightarrow \nu-2$ ($\lambda=2.5-4.2$ мкм), включая поглощение в атмосфере, где водяной пар играет основную роль.

В [10] были рассчитаны спектральные характеристики селекционирующих ячеек и пропускания в атмосфере излучения СО лазера на основном тоне. Показано, что использование внутрирезонаторной селекционирующей ячейки длиной около 5 м с насыщенными парами воды при 20°C приводит к установлению существенно нового

обедненного спектра генерации СО лазера на основном тоне. Применение селективирующей ячейки позволяет снизить средний коэффициент поглощения многочастотного излучения в 20-27 раз при относительной влажности воздуха 1-10%. В то же время при высоких интенсивностях распространение даже отселектированного спектра излучения может быть затруднено из-за развития эффекта лазерно- индуцированного поглощения, обусловленного нагревом воздуха. При атмосферном давлении этот эффект оказывается наиболее выраженным на временах порядка десятков и сотен микросекунд.

Далее в разделе 3.3 проведен сравнительный анализ поглощения излучения обертоного СО лазера и HF/DF лазеров в атмосфере. Показано, что многие частоты обертоного СО лазера испытывают сильное поглощение ($\alpha \geq 1 \text{ м}^{-1}$). Частоты с сильным поглощением в H_2O могут использоваться для нагрева сред, содержащих воду, а также обнаружения сверхмалых концентраций H_2O . С другой стороны, линии излучения обертоного СО лазера с $\lambda \geq 3.4 \text{ мкм}$ удобны для эффективной передачи энергии через атмосферу. Спектральный диапазон излучения обертоного СО лазера значительно шире, а плотность линий генерации выше, чем у HF и DF лазеров. Доля слабопоглощаемых в атмосфере частот для обертоного СО лазера высокая и является промежуточной в сравнении с HF и DF лазерами. Таким образом, обертоный СО лазер обладает значительными возможностями для приложений в атмосферной диагностике, причем эти возможности в целом больше, чем у HF/DF лазеров. Более подробно этот вопрос разобран в Главе VI.

Исследование нелинейного поглощения излучения обертоного СО лазера в атмосфере показало, что характер динамики поглощения для различных частотах может быть различным - увеличение или уменьшение, причем для некоторых частот изменения достигают нескольких раз. Обнаружено, что излучение указанного лазера может сильно изменить спектр поглощения воздуха, причем эти изменения сильно зависят от интенсивности и спектрального состава излучения, высоты в атмосфере, спектра поглощения вещества и его концентрации. Обнаружено также взаимодействие эффектов нагрева воздуха излучением накачки и насыщения поглощения, имеющее место на малых временах действия излучения при больших интенсивностях. Это взаимодействие по-разному проявляется на различных зондирующих частотах, что заметно сказывается на соответствующих высотных профилях поглощения зондирующего излучения в атмосфере (Рис. 5).

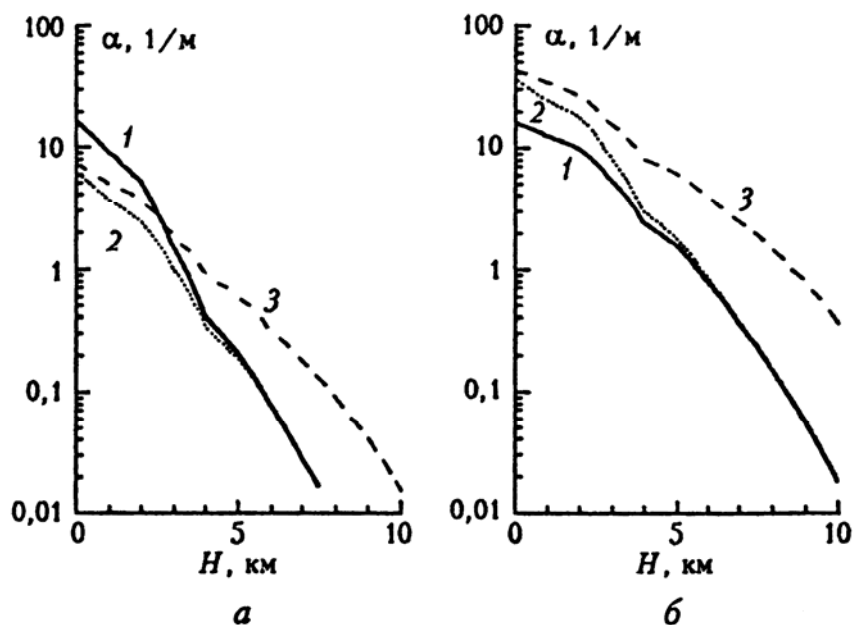


Рис. 5. Высотные профили коэффициента поглощения для тропической атмосферы на частотах зондирования $3546,9 \text{ см}^{-1}$ (а) и $3752,2 \text{ см}^{-1}$ (б) при воздействии на атмосферные пары воды излучения обертонового СО лазера (линия 8-6 Р(21), $\nu=3853,9633 \text{ см}^{-1}$). Интенсивность излучения $I=1 \text{ МВт/см}^2$, $\tau_{\text{и}}=1 \text{ мкс}$. Континуальное поглощение учтено. 1 – учет насыщения поглощения и роста температуры; 2 – учет только насыщения поглощения, температура воздуха в пучке постоянна и соответствует температуре на данной высоте; 3 – линейное поглощение ($I=0$).

Раздел 3.4 посвящен моделированию континуального поглощения водяного пара в колебательно неравновесных условиях. Континуум H_2O определяет поглощение атмосферы в окнах прозрачности. Несмотря на большое число публикаций (см., например, библиографию на Интернет-сайте www.watervaporcontinuum.com), природа континуального поглощения H_2O до сих пор окончательно неясна. Существуют две основные гипотезы, на которых базируются объяснения поглощения водяного пара в окнах прозрачности атмосферы: вклад далеких крыльев сильных КВ линий мономера H_2O и поглощение излучения в КВ полосах димеров воды $(\text{H}_2\text{O})_2$. Наиболее известная и широко используемая сейчас полуэмпирическая модель СКД континуума для чистой (без аэрозоля) атмосферы была разработана Клафом, Кнейзисом и Дэвисом в 1989 г. [Л7]. Их подход позволяет единым образом описать континуальное поглощение в широком диапазоне частот от микроволн до ближнего ИК. Этим модель СКД выгодно отличается от других эмпирических моделей, пригодных только для относительно узких спектральных интервалов. Модель СКД основана на мономерной гипотезе о природе континуума и рассчитана на применение только в равновесных условиях.

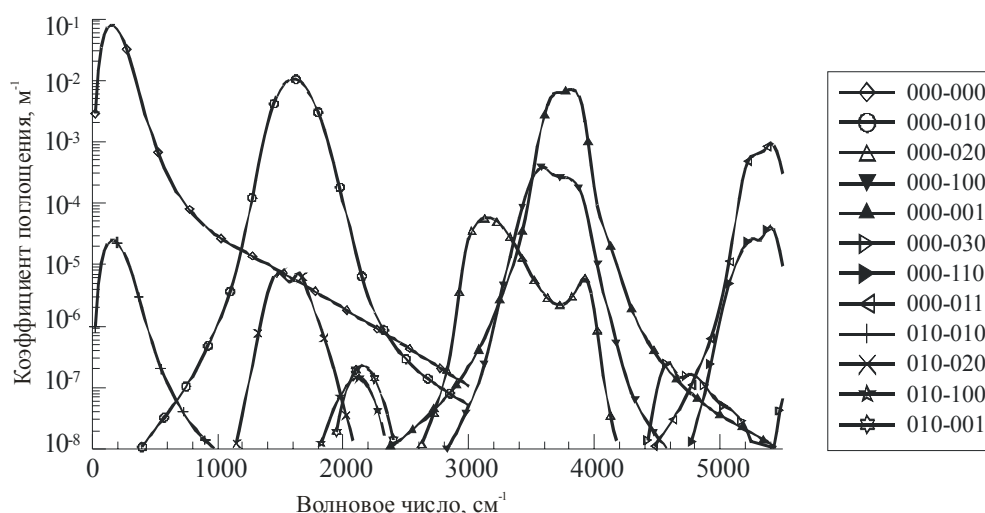


Рис. 6. Вклад отдельных полос H_2O в равновесное континуальное поглощение. Стандартная атмосфера. $P=1$ атм, $T=288$ К, $C_{\text{H}_2\text{O}}=7.75 \cdot 10^3$ ppmV.

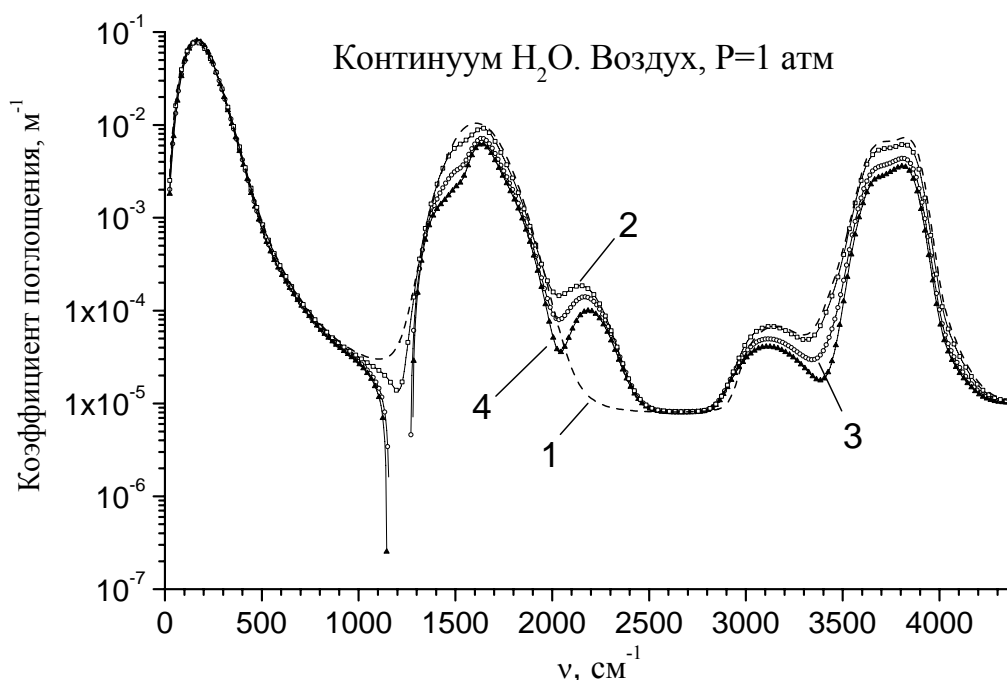


Рис. 7. Спектр континуума водяного пара в условиях возбуждения всех H_2O уровней с одинаковой колебательной температурой T_v (в этом случае возможна только частичная инверсия). Стандартная атмосфера. $P=1$ атм, $T=288$ К. 1 - $T_v = T=288$ К (равновесие); 2 - $T_v=2000$ К; 3 - $T_v=5000$ К; 4 - $T_v=10000$ К.

На основе разделения вклада отдельных полос (см. Рис. 6) нами впервые была разработана модель континуального поглощения H_2O , пригодная для колебательно неравновесных условий, путем обобщение модели СКД на случай произвольного соотношения заселенностей колебательных уровней H_2O в предположении R-T равновесия [23]. Учитывались уровни H_2O вплоть до (120) и (021). Был рассчитан континуум H_2^{16}O при самоуширении и уширении воздухом в

спектральной области $0-5500 \text{ см}^{-1}$. Обнаружены сильные его изменения из-за колебательного возбуждения (см. Рис. 7). Показана возможность значительного неравновесного просветления континуума вплоть до отрицательных значений поглощения в некоторых спектральных областях, которое объясняется эффектами как полной, так и частичной инверсии заселенности уровней H_2O . Так, например, отрицательное поглощение в районе 1200 см^{-1} (см. Рис. 7) возникает из-за частичной инверсии в моде ν_2 . Получено также неравновесное увеличение континуального поглощения в других спектральных областях. Обнаружено, что спектр континуума сильно зависит (количественно и качественно) от соотношения заселенностей колебательных уровней H_2O и парциального давления водяного пара в газовой смеси. На основе разработанной модели предложен способ более гибкого описания континуума H_2O с помощью полуэмпирических χ -функций для форм КВ спектральных линий мономера воды. Способ состоит в измерении спектров неравновесного ИК поглощения водяного пара в различных КВ полосах и определении вместо одной одинаковой для всех полос χ -функции (как в обычном методе СКД) нескольких χ_k - функций, характеризующих каждую полосу k в отдельности.

Глава IV посвящена применению метода классических траекторий в моделировании образования столкновительных комплексов, вращательной релаксации и уширения спектральных линий молекул. Необходимость использования этого метода обусловлена потребностями в отсутствующей информации о параметрах столкновительных процессов. Современные традиционные полуклассические теории уширения и сдвига спектральных линий (Андерсона-Цао-Карната [Л8], Робера-Бонами [Л9]) из-за серьезных упрощений динамики столкновений часто дают неадекватные результаты и в итоге нуждаются в подгоночных параметрах. Подчеркнем, что корректный анализ спектроскопических проявлений межмолекулярных взаимодействий возможен лишь при самосогласованном и точном описании динамики столкновений частиц. Полностью квантовые методы, с другой стороны, требуют больших вычислительных затрат и поэтому их современное применение в спектроскопии межмолекулярных взаимодействий ограничено простыми системами. Метод же классических траекторий обладая простотой, наглядностью, надежностью и универсальностью, позволяет без подгоночных параметров получать информацию для любых условий, в том числе неравновесных.

В разделе 4.1 рассмотрены общие вопросы метода классических траекторий: обоснована его применимость, описаны различные траекторные модели (точная трехмерная, планарная, компланарная). В разделе 4.2 рассмотрено формирование бимолекулярных газофазных столкновительных комплексов (СК), являющихся промежуточными образованиями в различных химических реакциях, и из которых образуются стабильные кластеры (димеры и др.). Эти комплексы могут оказывать влияние на процессы релаксации и уширение спектральных линий. Подробно исследовано образование столкновительных комплексов $\text{CO}_2\text{-Ar}$ и $\text{CO}_2\text{-He}$. Проведен статистический анализ параметров образующихся СК и показано, что комплексы могут быть как коротко-, так и долгоживущими и характеризуются широким разбросом межчастичных расстояний. Обнаружено, что доля СК среди общего количества столкновений быстро растет с уменьшением температуры. Показано, что вращательная релаксация, идущая через столкновения с образованием СК, оказывается гораздо более эффективной, чем через обычные неупругие столкновения (особенно для переходов с малыми ΔJ). Было обнаружено также, что неравновесность по скоростям сильно влияет на образование комплексов и вращательную релаксацию. Сравнительный анализ различных траекторных моделей показал, что компланарное (двумерное) приближение является неудовлетворительным для моделирования формирования СК. Детали формы потенциала межмолекулярного взаимодействия также заметно влияют на параметры СК (особенно на время жизни комплекса и его размер). Для $\text{CO}_2\text{-Ar}$ лишь сечения вращательного обмена оказываются малочувствительными к деталям формы рассмотренных потенциалов. В конце раздела 4.2 была проведена аналитическая аппроксимация результатов траекторных расчетов сечений образования СК $\text{CO}_2\text{-Ar}$ в рамках модифицированной модели Сорбье-Маррелла. Это дало возможность получить практические формулы для оценки констант скоростей $k(T, E_r)$ и $k(T, T_R)$ реакции образования СК в неравновесных условиях (T – поступательная и T_R – вращательная температуры, E_r – энергия вращения).

В разделе 4.3 обсуждаются результаты моделирования ударного уширения КВ спектральных линий методом классических траекторий. В рамках классического варианта ударной теории [Л10] легко учитываются точно все три эффекта, влияющие на уширение: неупругие столкновения, дефазировка вращения молекулы в столкновении и деориентация ее плоскости вращения. Расчеты проводились для различных систем типа атом - жесткая линейная молекула: Ar-CO_2 , He-CO_2 , Ar-

C_2H_2 , He- C_2H_2 . Рассматривались ИК спектры поглощения, а для C_2H_2 также и спектры изотропного комбинационного рассеяния. В случае CO_2 -Ar метод классических траекторий хорошо воспроизводит экспериментальные значения ширин линий CO_2 и их J -зависимости при температурах 120 - 765 К. Классические результаты для CO_2 -Ar при 77 К хорошо совпадают с результатами полностью квантовых методов сильной связи (close coupling, CC) и связанных состояний (coupled states, CS). Отметим недостаточную точность классического метода (по крайней мере, в его настоящем варианте) для системы CO_2 -He – его результаты оказываются более чем на 10% завышенными в сравнении с экспериментом. Продемонстрировано хорошее согласие расчетов с экспериментом и результатами квантовых методов для систем C_2H_2 - Ar, He при различных температурах не только для спектров поглощения, но и изотропного комбинационного рассеяния. Показано, что классический подход работает гораздо лучше полуклассического метода Робера- Бонами в случае всех рассмотренных молекулярных пар (см. Рис. 8, 9).

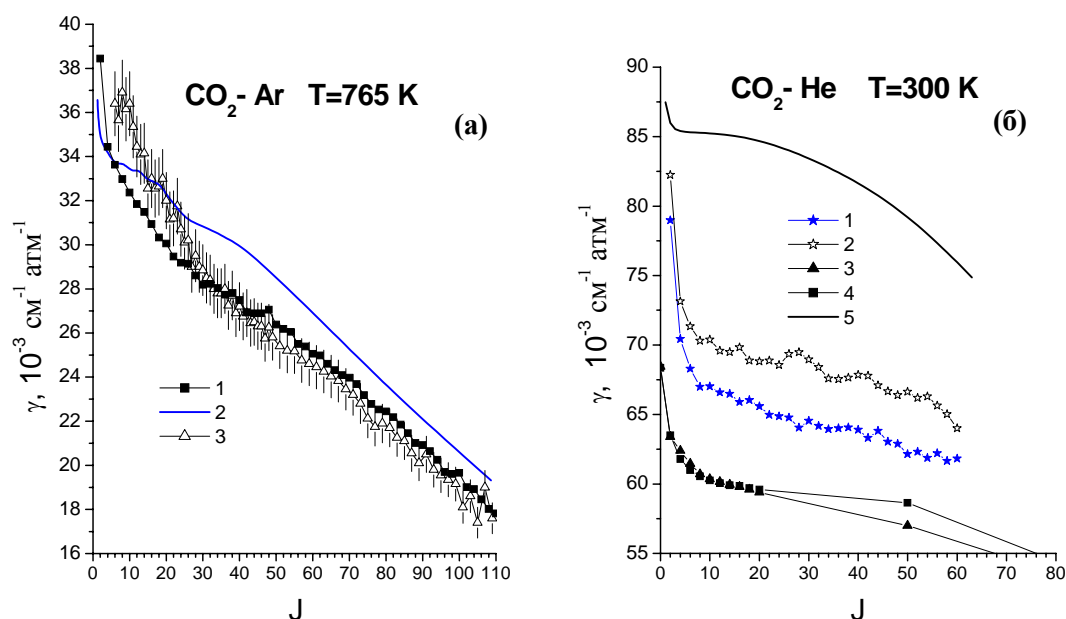


Рис. 8. Ударные полуширины ИК линий поглощения CO_2 в смеси с Ar и He.

(а) - CO_2 -Ar. Потенциал Паркера-Сноу-Пака. 1 – классический расчет; 2 – полуклассический метод Робера-Бонами [Л12]; 3 – эксперимент [Л11].

(б) - CO_2 -He. 1, 2 - классические расчеты (1 - потенциал Можинского, 2 – потенциал Паркера-Сноу-Пака), 3 – квантовые расчеты СС/СS [Л13] (потенциал Можинского), 4 – эксперимент [Л13], 5 - полуклассический метод Робера-Бонами [29] (потенциал Паркера-Сноу-Пака).

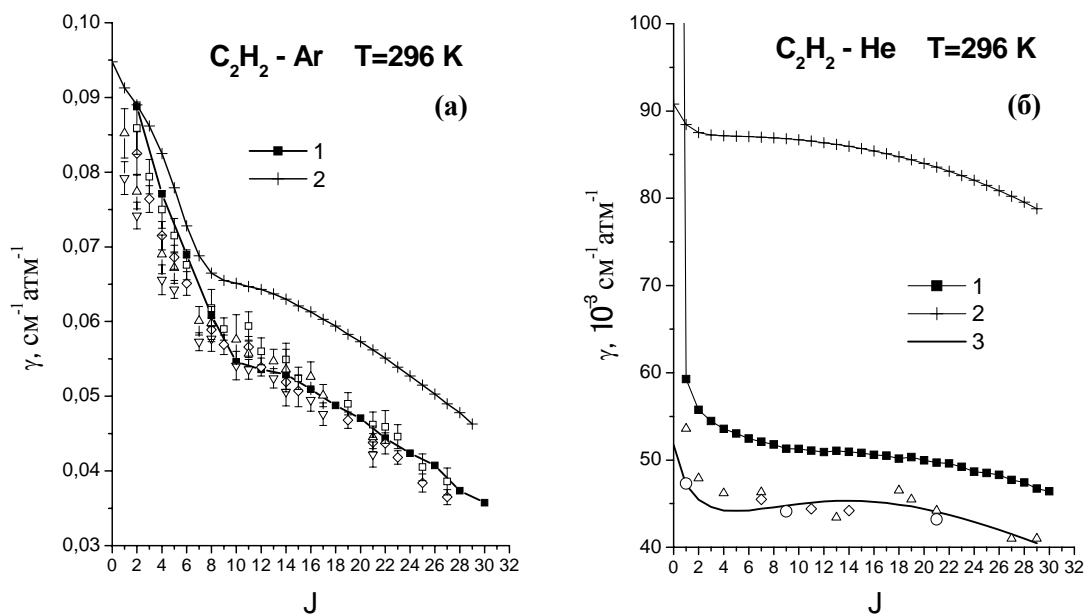


Рис. 9. Ударные полуширины ИК линий поглощения C_2H_2 в смеси с Ar (а) и He (б). 1 - классический расчет, 2 - полуклассический метод Робера-Бонами [30]. 3 – квантовые расчеты СС/СS [Л14]. Открытые символы – различные экспериментальные данные. В расчетах C_2H_2 -Ar использовался потенциал Янга, для C_2H_2 -He - потенциал Можинского.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы: 1) классические расчеты опровергают широко распространенное в литературе мнение, согласно которому изменение траектории движения частиц за счет R - T взаимодействия не влияет на уширение. На этом мнении базируются все существующие полуклассические методики. Расчеты показали, что взаимодействие между поступательными и вращательными степенями свободы сталкивающейся пары атом-молекула в состоянии изменить поступательное движение настолько, чтобы дать заметные изменения во вращении. Использование изотропных траекторий вместо самосогласованных, как правило, ведет к меньшим величинам ударных ширин линий; 2) использование компланарного приближения при описании движения сталкивающихся частиц сильно завышает ширины линий. При моделировании уширения линий приемлема только трехмерная динамика столкновений; 3) во всех рассмотренных случаях вклад неупругих соударений в уширение линий является определяющим, за исключением случая малых J и низких температурах; 4) столкновительные комплексы заметно увеличивают ширину линии, особенно при малых J и низких температурах; 5) использование приближения средней тепловой скорости в расчетах, как правило, занижает уширение линий. Таким образом, простой, наглядный и достаточно точный метод

классических траекторий является альтернативой полностью квантовым методам в количественных исследованиях столкновительного уширения спектральных линий. Однако он нуждается в дальнейшем совершенствовании, главным образом, в части более аккуратного применения принципа соответствия при расчете вероятности упругого соударения.

В разделе 4.4 описан усовершенствованный метод [5] для моделирования контуров КВ полос поглощения жестких линейных молекул методом классических траекторий. Компланарная траекторная динамика заменена точной трехмерной с возможностью использования неэмпирических потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Без подгоночных параметров выполнены расчеты поглощения за кантом полосы 4.3 мкм CO_2 , уширенной аргонном. Для спектрального интервала 2395-2580 cm^{-1} при $T=300$ К получено хорошее согласие теоретических результатов с экспериментальными данными (см. Рис. 10).

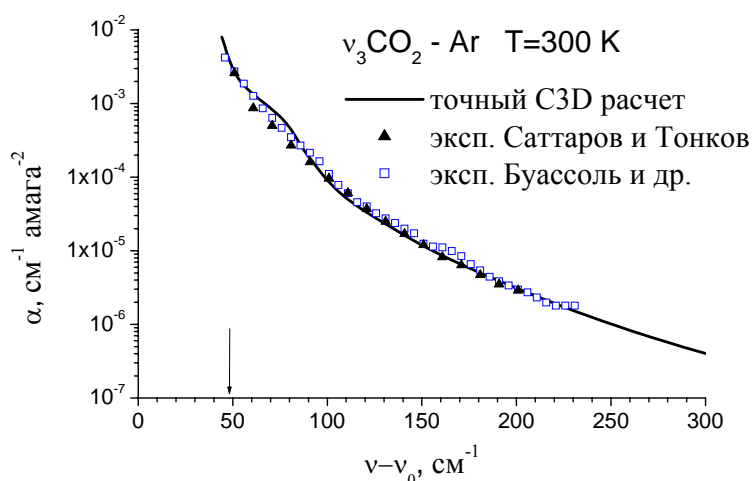


Рис. 10. Спектр поглощения за кантом R -ветви полосы 4,3 мкм CO_2 , уширенной аргонном. Центр полосы $\nu_0=2349,146$ cm^{-1} . $T=300$ К. Стрелка показывает положение канта полосы. Сравнение трехмерных классических расчетов (С3D) с экспериментом [Л15, Л16].

Проведен анализ качества различных траекторных моделей применительно к расчету поглощения в крыле полосы CO_2 . Показано, что компланарное приближение дает худшие результаты, чем точные трехмерные уравнения.

В заключение Главы IV исследовано влияние неравновесности по вращательным и поступательным степеням свободы на контур полосы ν_3 CO_2 за кантом. Неравновесность распределения молекул CO_2 по вращательным уровням моделировалась путем "отрыва" вращательной температуры T_R от поступательной T . Неравновесность по скоростям вводилась путем использования приближения средней тепловой относительной скорости, т.е. заменой максвелловского распределения дельта-функцией. Было обнаружено, что вращательная неравновесность слабее влияет на спектр поглощения за кантом рассмотренной

полосы CO₂, чем поступательная. Использование в расчетах приближения средней скорости вместо усреднения по максвелловскому распределению проявляется в заметно более резком спаде спектра поглощения при больших смещенных частотах ($\nu > 100 \text{ см}^{-1}$).

Главы V-VI посвящены применению развитых в данной диссертации и других работах представлений и методов к решению современных задач диагностики загрязненной атмосферы.

В **Главе V** рассматриваются две актуальные задачи микроволновой спектроскопии атмосферы: 1) дистанционное энергообеспечение дистанционно пилотируемых летательных аппаратов (ДПЛА) энергией радиоволн и 2) радиотеплолокация вихревого самолетного следа с целью его визуализации.

В разделе 5.1 описана спектроскопическая модель и проанализировано поглощение атмосферного воздуха и самолетного следа в области 1-1000 ГГц. Проведен сравнительный анализ вкладов различных газов и аэрозолей. Высокое качество используемой расчетной методики подтверждено сравнением расчетного спектра ослабления воздуха с результатами различных измерений поглощения водяного пара в атмосфере. В разделе 5.2 проводится выбор частотного диапазона для дистанционной подпитки ДПЛА излучением. Эффективность дистанционного энергообеспечения ДПЛА заметно увеличивается при уменьшении длины волны излучения за счет уменьшения дифракционной расходимости пучка, но может резко снижаться из-за возрастания поглощения водяным паром. Оптимальный вариант - переход в коротковолновую область длин волн излучения $\lambda < 1 \text{ см}$ ($f > 30 \text{ ГГц}$) с одновременной настройкой на одно из микроокон прозрачности. При этом следует также учитывать технологические возможности преобразования принимаемой на борту ДПЛА энергии и другие факторы. Многофакторное моделирование показало, что диапазон частот $f < 50 \text{ ГГц}$ ($\lambda > 6 \text{ мм}$) оказывается наиболее предпочтительным для дистанционного обеспечения ДПЛА энергией радиоволн.

В разделе 5.3 рассматривается возможность визуализации вихревого самолетного следа методом микроволновой радиометрии. Своевременное обнаружение вихревого следа тяжелого реактивного самолета необходимо для обеспечения безопасности полета других летательных средств. Для таких целей обычно используются доплеровские ИК лидары, однако возможности их применения сильно зависят от состояния воздушной среды. С другой стороны, микроволновая область спектра удобна тем, что в ней влияние атмосферных частиц на ослабление излучения значительно меньше, чем в ИК и видимой областях. Нами

был предложен метод обнаружения вихревого самолетного следа по измерению радиояркостного контраста цель (след) - фон (окружающая атмосфера) [22]. Метод основан на том, что именно избыток воды (а не небольшой прирост температуры) в продуктах сгорания углеводородного топлива чрезвычайно увеличивает радиояркостный контраст следа за самолетом. Преимущества такого метода – высокая чувствительность, простота, дешевизна, малые габариты аппаратуры.

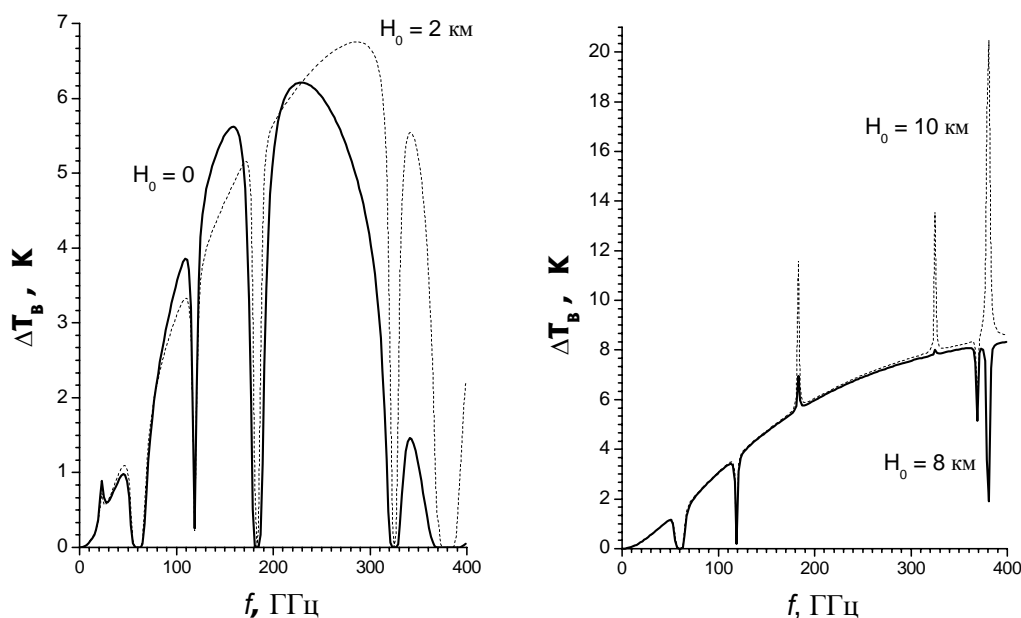


Рис. 11. Спектры радиояркостного контраста следа ΔT_B для различных высот H_0 расположения радиометра над землей. Дальность до следа $L=3$ км, зенитный угол линии визирования $\theta=0$. Параметры следа: прирост температуры по сравнению с окружающей атмосферой $\Delta T=10$ К; ширина следа на линии визирования $\Delta L=100$ м; относительная влажность $RH=100\%$; плотность водного аэрозоля $\rho_w=0,1$ г/м³.

Были определены спектральные интервалы для обнаружения следа в различных условиях. Показано, что его радиотепловая визуализация вполне возможна. В то же время радиояркостный контраст самолетного следа на атмосферном фоне сильно зависит от выбора частоты радиометра и высоты его расположения над землей H_0 . При малых высотах ($H_0 \leq 2$ км) контраст максимален в микроокнах прозрачности 160 и 230 ГГц, превышая в некоторых случаях 10 К, что вполне достаточно для экспериментальной регистрации. Радиояркостный контраст при наблюдении в окне прозрачности заметно зависит от дальности наблюдения L , ширины следа ΔL на линии визирования, зенитного угла. Спектр радиояркостного контраста следа кардинально меняется, если радиометр поднимается над землей: с увеличением высоты некоторые вращательные линии H_2O "инвертируются", и максимальный контраст достигается именно в их центрах, при этом сильно

возрастая по величине (см. Рис. 11). В таких условиях частоты центров линий H_2O 183.31 ГГц, 325.15 ГГц, 380.20 ГГц и др. могут быть рекомендованы для радиометрического обнаружения самолетного следа.

Для быстрых оценок контраста самолетного следа в различных условиях разработана простая аналитическая модель для ΔT_B трехслойной кусочно-однородной среды с подсветкой. На ее основе предложен метод повышения чувствительности детектирования самолетного следа (метод дифференциального контраста - "мерцающий" внешний источник подсветки). Разработанная аналитическая модель может быть использована для изучения влияния на ΔT_B помех (завес) перед следом и позади него, а также внешних источников радиоизлучения (Солнце, Луна, искусственные источники).

В разделе 5.4 предлагается способ уменьшения континуального поглощения водяного пара в миллиметровых и субмиллиметровых окнах прозрачности. Способ основан на "разогреве" вращательных степеней свободы ($T_R > T$) основного колебательного состояния (000) H_2O без изменения колебательной температуры, следствием чего будет являться смещение интенсивных линий вращательного спектра H_2O в более высокочастотную область и соответствующее снижение поглощения в миллиметровой и субмиллиметровой области.

Заключительная **Глава VI** посвящена лазерному газоанализу многокомпонентных смесей в ИК диапазоне. В разделе 6.1 описана компьютерная программа *ANLINES* (analytical lines), разработанная для выбора аналитических лазерных частот, пригодных для спектроскопического анализа различных газовых смесей. Основные характеристики *ANLINES* следующие: 1) программа позволяет работать с монохроматическими частотами излучения различных спектральных диапазонов: лазера на CO_2 в области 9-11 мкм (включая основную изотопную конфигурацию молекулы и три ее изотопные модификации), $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ лазера в области основных и обертоновых переходов, H^{19}F и D^{19}F лазеров в области основных переходов, а также лазеров на N_2O и NH_3 ; 2) анализируемая смесь может быть сформирована из любого количества газов, имеющих спектры высокого разрешения, и веществ, имеющих спектры низкого разрешения. Настоящая версия программы работает со спектрами высокого разрешения 35 газов, содержащихся в базе данных HITRAN-96: H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O , CO , CH_4 , O_2 , NO , SO_2 , NO_2 , NH_3 , HNO_3 , OH , HF , HCl , HBr , HI , ClO , OCS , H_2CO , HOCl , N_2 , HCN , CH_3Cl , H_2O_2 , C_2H_2 , C_2H_6 , PH_3 , COF_2 , SF_6 , H_2S , HCOOH , HO_2 , O , ClONO_2 , а также с 3 спектрами низкого разрешения - бензола C_6H_6 , толуола C_7H_8 и *p*-ксилола C_8H_{10} ; 3) сечения и

коэффициенты поглощения могут рассчитываться для произвольных давлений и температур смеси. Дополнительно вычисляются атмосферные коэффициенты поглощения в рамках высотно- сезонно- широтных моделей, учитывается континуальное поглощение H_2O , N_2 и O_2 ; 4) выбор аналитических частот проводится с использованием критерия превышения пороговой величины сечения поглощения данного газа и/или отсутствия превышения максимальной отстройки лазерной частоты от центра линии поглощения (для спектров с высоким разрешением); 5) рассчитываются количественные параметры, характеризующие чувствительность и селективность детектирования конкретного газа в смеси: минимально обнаружимая концентрация, парциальная чувствительность и парциальная селективность, перекрестная чувствительность.

Далее в разделах 6.1-6.2 программа *ANLINES* применяется для практических расчетов и сравнения диагностических параметров различных лазеров. В частности, оцениваются и сравниваются возможности лазеров на CO_2 , CO , HF , DF , NH_3 , N_2O в ИК диагностике 38 компонентной смеси (35 газов HITRAN-96 + 3 летучих органических соединения). Показано, что лазеры на молекулах NH_3 и CO в настоящее время обладают наилучшими характеристиками в спектроскопическом детектировании. Отметим, что импульсный электроионизационный CO лазер генерирует излучение сразу на фундаментальных ($\Delta V=1$, $\lambda=4,9-7,5$ мкм) и на обертоновых ($\Delta V=2$, $\lambda=2,5-4,2$ мкм) переходах, что снижает его спектральную мощность. Однако с точки зрения газоанализа такая одновременная генерация фундаментального и обертонового излучения одним лазером является скорее преимуществом, чем недостатком: в этом случае значительно расширяется спектральный диапазон, и диагностические возможности обертонового и 5 мкм CO лазеров суммируются. Такой "широкодиапазонный" лазер может иметь уникальные преимущества перед всеми другими лазерами в спектроскопическом газоанализе.

Аналізу таких преимуществ посвящен раздел 6.2, где проведено сравнительное исследование детектирования загрязняющих веществ в атмосфере и выхлопах двигателей (CO , NO , SO_2 , NO_2 , NH_3 , HNO_3 , OH , H_2CO , HCN , H_2O_2 , H_2S , HO_2 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , C_7H_8 , *p*- C_8H_{10} , C_3H_4O и др.) с помощью CO , HF/DF и CO_2 лазеров. Выбраны оптимальные спектральные области для диагностики поглощения 40 органических и неорганических атмосферных загрязняющих веществ, имеющих заметное поглощение в области генерации обертонового CO лазера (2.5-4.2 мкм). Результаты исследования наглядно демонстрируют, что широкодиапазонный CO лазер имеет значительные преимущества в количественном спектроскопическом

газоанализе многокомпонентных смесей в сравнении с традиционными CO₂ и HF/DF лазерами.

В разделе 6.3 рассматриваются вопросы, связанные с определением концентраций веществ с помощью перестраиваемого трассового лазерного газоанализатора трехмикронного диапазона, работающего на основе генератора разностной частоты. Цель состояла в совершенствовании характеристик этого прибора, обладающего широкой областью плавной перестройки частоты ($\lambda=2.5-4.5$ мкм), достаточной мощностью излучения и устойчивостью работы в полевых условиях. Недостатком его является относительно большая ширина спектральной линии излучения ($\sim 0.2-0.3$ см⁻¹) при неизвестной форме контура. В связи с этим нами был разработан метод прямого экспериментального определения формы контура линии узкополосного некогерентного излучения (включая ближние крылья), основанный на измерении пропускания газовой среды контролируемого состава при модуляции длины ячейки с газом либо давления [26]. Метод позволяет избежать решения интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода и связанных с этим проблем регуляризации. Для проведения измерений в диапазоне $\lambda=2.5-4.5$ мкм рекомендованы конкретные КВ переходы и оптимальные давления CO₂, N₂O и CH₄.

Предложена численная методика обработки результатов экспериментов по лазерному газоанализу многокомпонентных смесей с перекрывающимися спектрами при использовании дифференциального поглощения некогерентного зондирующего излучения [6]. Численные эксперименты по решению прямой и обратной задач лазерного газоанализа трехкомпонентных смесей выявили сильную чувствительность результатов газоанализа к ошибкам измерений пропускания, причина которой заключается в перекрытия спектров веществ смеси. Также показано, что в ряде случаев определение концентраций газовых составляющих смеси может из-за некогерентности зондирующего излучения (уже при $\gamma_{\text{лаз}} \sim 0.1$ см⁻¹) оказаться неоднозначным.

В разделе 6.4 рассматривается ИК диагностика газов самолетного следа. Проанализированы спектры поглощения химически активных газов: OH, HO₂, H₂O₂, NO, NO₂, HNO₃, SO, SO₂, SO₃, S₂O, HSO в широком диапазоне длин волн. Точное измерение их концентраций важно с точки зрения прогнозирования хода химических реакций в различных областях следа. Обнаружено, что многие полосы указанных газов перекрываются между собой, с интенсивными полосами воды и углекислого газа, а также с полосами других соединений выхлопа двигателя, что затрудняет их детектирование. Для каждой конкретной полосы поглощения

определены такие мешающие газы. Выделены полосы рассмотренных соединений, которые попадают в окна прозрачности атмосферы. Для окислов серы это 500-600 см^{-1} (SO_2 , SO_3), 1150-1200 см^{-1} (SO , SO_2 , S_2O), 2450-2800 см^{-1} (SO_2 , SO_3 , HSO). Обнаружено, что наименьшее влияние мешающих газов для окислов серы наблюдается в области 2400-2700 см^{-1} , в которой имеются многочисленные линии генерации обертонового СО лазера.

Далее в этом разделе с использованием аппарата предельных информационно-метрических шкал проведен количественный анализ возможностей лазерной трассовой лазерной ИК абсорбционной спектроскопии при детектировании малых газовых компонент самолетного следа. Для случая трехслойной кусочно-однородной трассы луча (атмосфера-след-атмосфера) получены формулы для минимально различимой и минимально обнаружимой концентрации детектируемого газа. Рассмотрены условия полного перехвата пучка при работе по зеркальному отражателю. Конкретные расчеты выполнены для молекул SO_2 , NO и NO_2 в условиях вблизи среза сопла двигателя самолета Боинг 707. Показано, что измерение малых концентраций молекул SO_2 (< 10 ppmV), NO (< 80 ppmV) и NO_2 (< 10 ppmV) в следе вполне возможно, но чувствительность измерений при этом сильно ограничивается фоном CO_2 и H_2O и, следовательно, желательно его снижение.

В заключительном разделе 6.5 Главы VI обсуждается возможность применения неравновесной спектроскопии к детектированию малых газовых составляющих. Проанализированы два способа: 1) уменьшение фонового поглощения CO_2 и H_2O и 2) увеличение сечения поглощения детектируемого газа при переходе к измерениям в горячих полосах. Рассматриваемые методы предполагают воздействие лазерного излучения на зондируемую область с целью создания неравновесных заселенностей уровней молекул.

В Главе III было показано, что накачка перехода (000)-(010) H_2O ведет к 1) индуцированному поглощению в горячих линиях; 2) просветлению поглощения перехода (000)-(010) из-за эффекта насыщения; 3) отрицательному поглощению, вызванному частичной инверсии. Совместное действие этих эффектов проявляется в сложном нетривиальном изменении спектра поглощения, в частности, в микроокнах прозрачности. Расчеты показали, что интервал 1537-1580 см^{-1} оказывается привлекательным для диагностики NH_3 , NO_2 , CH_4 , H_2S и других молекул из-за эффективного просветления сильных линий H_2O . После возбуждения полосы (000)-(010) H_2O концентрации указанных газов могут быть измерены

традиционными методами, например, методом дифференциального поглощения. Ясно, что эти измерения должны быть сделаны очень быстро (за время меньшее, чем время колебательной релаксации).

Другая возможность повышения чувствительности измерений состоит в увеличении сечения поглощения детектируемого газа путем перехода к измерениям на горячих переходах $v \rightarrow v+1$, $v \geq 1$ при его колебательном возбуждении (при этом сечение поглощения $\sigma_{v,v+1} \approx (v+1)\sigma_{01}$). Так как это может сопровождаться изменением поглощения фона, то данный способ является довольно тонким, т.к. необходимо следить за тем, чтобы выбранный горячий переход не попал в область еще более сильного поглощения фона. В качестве примера рассмотрены двухатомные молекулы CO, NO, ClO, OH, HF, HBr, HI и обнаружено, что среди них лишь OH, HF, HI удовлетворяют этому требованию.

Более детально идеология накачка- зондирование развита в предлагаемом для измерений концентраций газов методе двойного ИК резонанса в системе КВ уровней $|0\rangle-|1\rangle-|2\rangle$ при насыщенном поглощении перехода $|0\rangle-|1\rangle$. Суть метода состоит в предварительном возбуждении уровня $|1\rangle$ детектируемых молекул и применении дифференциального поглощения на смежном горячем переходе $|1\rangle-|2\rangle$. Сущность (и необходимое требование) предлагаемого подхода, состоит в том, что излучение накачки меняет в районе частоты зондирования $\omega_2 \approx \omega_{12}$ спектр поглощения только одной детектируемой компоненты смеси, а спектры остальных газов оставляет неизменными. Данное обстоятельство позволяет отсечь влияние других газов методом дифференциального поглощения на одной зондирующей частоте ω_2 . Преимущество данного метода в сравнении с традиционными подходами состоит не только в смещении частоты зондирования из области сильного поглощения фона в область меньшего поглощения, но и в возможности простой отсечки фона всех остальных компонент. Выведены формулы для определения концентрации детектируемых молекул. Проведен поиск КВ переходов, удобных для реализации данного метода на молекулах O₃, SO₂, NO₂, N₂O, NO, CO, HCl. На примере детектирования O₃ показано, что чувствительность предлагаемого метода оказывается не хуже чувствительности обычной методики дифференциального поглощения на основном переходе $|0\rangle-|1\rangle$ в случае доминирования поглощения озона. В то же время селективность его значительно выше, что важно при мешающем поглощении других газов. На примере O₃ рассчитаны высотные и температурные зависимости интенсивности насыщения КВ

перехода. Получены условия насыщения на трассе с учетом пространственной ориентации пучка излучения накачки и его начальной фокусировки.

В **Приложение** вынесены: 1) уравнения для матрицы плотности трехуровневой КВ системы и их преобразование в скоростные уравнения; 2) таблица констант скоростей столкновительной колебательной релаксации, включенных в теоретическую модель BLEACH.; 3) таблицы 50 частот излучения обертонового СО лазера, поглощение которых в воздухе максимально и минимально; 4) схема программы численного моделирования столкновительных процессов методом классических траекторий; 5) спектральные распределения интегральных интенсивностей КВ линий поглощения молекул OH, NO₂, H₂O₂, CO, NO, NO₂, HNO₃ в диапазоне до 10000 см⁻¹.

Основные результаты и выводы работы

1. Установлено, что лазерно- индуцированная неравновесность распределений молекул по скоростям на резонансных излучению КВ уровнях заметно меняет вероятность лазерного возбуждения колебаний, коэффициент поглощения излучения и показатель преломления в области аномальной дисперсии. На основе развитых моделей предложен способ одновременного определения скоростей упругой и вращательно неупругой столкновительной релаксации заселенностей КВ уровней молекул.

2. Исследовано бесстолкновительное возбуждение колебательных переходов малых молекул типа асимметричного волчка в поле спектрально- ограниченного лазерного импульса. Установлено существование трех режимов взаимодействия молекул с полем, различающихся зависимостью вероятности возбуждения от интенсивности излучения. На примере O₃ проведено сравнение эффективности возбуждения в столкновительных и бесстолкновительных условиях. Показано, что для лазерных импульсов с длительностью $\tau_i > 10$ пс при давлениях $p > 3$ Торр более эффективными оказываются столкновительные условия возбуждения.

3. Развита математический аппарат для расчета спектра линейного поглощения ИК излучения в неравновесных условиях. Выведены формулы для интегральных интенсивностей линий и коэффициента поглощения в двух- и трехуровневой колебательной системе с вращательной структурой в неравновесных условиях. Эти формулы, зависящие от поступательной, вращательной и колебательной температур, обеспечивают описание спектра поглощения в случае как колебательной, так и вращательной неравновесности. Введена классификация режимов поглощения.

4. Предложена строгая методика численного моделирования с помощью баз параметров спектральных линий двухчастотного лазерного возбуждения трех колебательных уровней молекул в столкновительных условиях. Впервые точно (без использования теории возмущений) учтен вклад двухфотонных процессов и КВ каскадных переходов. Работоспособность методики проверена на примере ИК лазерного возбуждения O_3 и установлено, что вклад КВ каскадных переходов способен увеличить поглощенную озоном энергию излучения вплоть до 3 раз, заметно улучшая при этом согласие с экспериментом в сравнении с ранними, более простыми методиками.

5. На основе развитого математического аппарата для описания лазерного возбуждения нижних уровней молекул разработана самосогласованная методика численного моделирования нелинейного и неравновесного поглощения ИК излучения в атмосфере. Установлено, что среди малых газовых составляющих атмосферы (H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O , CO , CH_4 , NO , NO_2 , SO_2 и др.) водяной пар является наилучшим объектом для реализации эффекта частичной инверсии. Разработана модель, применимая для исследования континуального поглощения H_2O в колебательно неравновесных условиях. Показано, что интенсивное ИК излучение способно качественно и количественно менять спектр поглощения атмосферного воздуха (вплоть до образования отрицательного поглощения в канале пучка). Обнаруженные эффекты могут использоваться для управления прозрачностью атмосферы путем уменьшения сильного мешающего поглощения молекул H_2O и CO_2 с помощью ИК лазеров (формирование каналов просветления), а также для постановки экспериментов с целью окончательного выяснения природы континуума H_2O в различных спектральных областях и для построения надежной модели континуума при высоких температурах.

6. Моделирование ударного уширения спектральных линий в системах CO_2 -Ar, He и C_2H_2 -Ar, He показало, что метод классических траекторий является простой и надежной альтернативой квантовым методам, требующим больших вычислительных затрат. Установлено, что при моделировании уширения линий и образования столкновительных комплексов приемлема только трехмерная динамика столкновений, а использование траекторий, рассчитанных с изотропным потенциалом вместо реального (анизотропного), как правило, ведет к меньшему уширению линий. Исследована роль столкновительных комплексов во вращательной релаксации и уширении линий и обнаружено, что они заметно увеличивают ширину линии, особенно при малых J и низких температурах. Процент

комплексов и скорость вращательной релаксации в них сильно зависят от степени неравновесности распределений сталкивающихся частиц по скоростям.

7. Без подгоночных параметров проведено моделирование контура полосы поглощения $4,3 \text{ мкм CO}_2$ от центра до далеких крыльев. Получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных результатов за кантом R - ветви полосы. Установлено сильное влияние неравновесности по вращательным и поступательным степеням свободы на спектр в далеком крыле полосы.

8. Проведен анализ возможностей визуализации вихревого самолетного следа по измерению его радиояркостного контраста на фоне окружающей атмосферы в спектральном диапазоне до 1000 ГГц . Показано, что водяной пар является удобным естественным выхлопным газом-маркером для визуализации следа в микроволновой области спектра. Определены конкретные узкие спектральные интервалы для обнаружения следа на различных высотах расположения радиометра. Разработана простая аналитическая модель для быстрой оценки радиояркостного контраста в различных условиях. На основе этой модели предложен метод повышения чувствительности радиотеплового обнаружения самолетного следа.

9. Проведена сравнительная многофакторная оценка диагностических возможностей различных газовых лазеров (CO_2 , HF , DF , NH_3 , N_2O и CO) при многочастотном количественном спектроскопическом газоанализе многокомпонентных смесей. Обнаружено, что в настоящее время наилучшими диагностическими возможностями обладают лазеры на NH_3 и на CO . Показано, что широкодиапазонный CO лазер (генерирующий излучение как на фундаментальных, так и на обертоновых переходах) обладает уникальными возможностями в многочастотной спектроскопической диагностике загрязнений атмосферы, в том числе выхлопов двигателей.

10. Предложены способы улучшения чувствительности и селективности спектроскопического детектирования газов малых концентраций с помощью предварительного ИК лазерного возбуждения молекул в зондируемом объеме среды. Рассмотрены две возможности повышения чувствительности измерения концентрации: 1) уменьшение фонового поглощения CO_2 и H_2O и 2) увеличение сечения поглощения детектируемого газа путем перехода к зондированию в горячих полосах. Предложен метод трассового абсорбционного лазерного газоанализа с использованием двойного ИК резонанса.

Цитируемая литература:

- Л1. Летохов В.С., Макаров А.А. Кинетика возбуждения колебаний молекул инфракрасным лазерным излучением// ЖЭТФ, 1972, Т. 63, Вып. 6, № 12, С. 2064-2076.
- Л2. Chugunov A.V., Djidjoev M.S., Ivanov S.V., Panchenko V. Ya. Nonlinear Absorption of Strong IR Radiation by Triatomic Molecules// Optics Letters, 1985, V. 10, № 12, P. 615-617.
- Л3. Иванов С.В., Панченко В.Я., Чугунов А.В. Воздействие сильных лазерных ИК-полей на трехатомные молекулы// Изв. АН СССР, сер. физ., 1986, Т. 50, № 4, С. 695-701.
- Л4. Джиджоев М.С., Иванов С.В., Панченко В.Я., Чугунов А.В. Поглощение мощного ИК-излучения в озоне// Квантовая электроника, 1986, Т. 13, № 4, С. 740-750.
- Л5. Джиджоев М.С., Иванов С.В., Чугунов А.В. Исследование многофотонных и каскадных процессов поглощения мощных ИК-полей молекулами озона// Изв. АН СССР, сер. физ., 1987, Т. 51, № 2, С. 254-258.
- Л6. Папуловский В.Ф. Насыщение в молекулярных системах// Оптика и спектроскопия, 1974, Т. 37, № 2, С. 246-249.
- Л7. Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R.W. Line shape and the water vapor continuum// Atmospheric research, 1989, V. 23, P. 229-241.
- Л8. Anderson P.W. Pressure broadening in the microwave and infra-red region// Phys. Rev., 1949, V. 76, № 5, P. 647-661; C.J. Tsao and B. Curnutte. Line-widths of pressure-broadened spectral lines// JQSRT, 1962, V. 2, № 1, P. 41-91.
- Л9. Robert D. and Bonamy J. Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations// J. Phys. (Paris), 1979, V. 10, P. 923-943.
- Л10. Gordon R.G. Theory of the width and shift of molecular spectral lines in gases// J. Chem. Phys., 1966, V. 44, № 8, 3083-3089.
- Л11. Thibault F., Calil B., Buldyreva J., Chrysos M., Hartmann J.-M., Bouanich J.-P. Experimental and theoretical CO₂-Ar pressure-broadening cross sections and their temperature dependence// Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, V. 3, P. 3924-3933.
- Л12. Buldyreva J. and Chrysos M. Semiclassical modelling of infrared pressure-broadened linewidths: a comparative analysis in CO₂-Ar at various temperatures// J. Chem. Phys., 2001, V. 115, № 16, 7436-7441.
- Л13. Thibault F., Calil B., Boissoles J., Launay J.M. Experimental and theoretical CO₂-He pressure broadening cross section// Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, V. 2, P. 5404-5410.
- Л14. Heijmen T.G.A. et al. Rotational state-to-state rate constants and pressure broadening coefficients for He-C₂H₂ collisions: Theory and experiment// J. Chem. Phys., 1999, V. 111, № 6, P. 2519-2531.
- Л15. Саттаров Х., Тонков М.В. Исследование ИК поглощения в крыле колебательно-вращательной полосы ν_3 CO₂// Оптика и спектроскопия, 1983, Т. 54, № 6, С. 944-946.
- Л16. Boissoles J., Menoux V., Le Doucen R., Boulet C., Robert D. Collisionally induced population transfer effect in infrared absorption spectra. II. The wing of the Ar-broadened ν_3 band of CO₂// J. Chem. Phys., 1989, Vol. 91, № 4, P. 2163-2171.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Иванов С.В., Панченко В.Я. Бесстолкновительное лазерное возбуждение молекулярных колебательных переходов со сложной вращательной структурой// *Оптика атмосферы*, 1989, Т. 2, № 12, С. 1265-1272.
2. Иванов С.В., Панченко В.Я. Лазерная ИК- спектроскопия озона. *Итоги науки и техники. Сер. Современные проблемы лазерной физики. Т. 1. Лазерная атомно-молекулярная технология и диагностика элементарных процессов*. М.: ВИНТИ, 1990, С. 56-151.
3. Базелян А.Э., Иванов С.В., Коган М.Н. О роли неравновесных распределений по скоростям в задаче лазерного возбуждения колебательно- вращательных переходов молекул// *ЖЭТФ*, 1991, Т. 99, № 4, С. 1088-1102.
4. Базелян А.Э., Иванов С.В., Коган М.Н., Панченко В.Я. Резонансная самофокусировка в газе при лазерно-индуцированной неравновесности распределений молекул по скоростям// *Оптика атмосферы и океана*, 1992, Т. 5, № 4, С. 408-412.
5. Gal'tsev A.P., Ivanov S.V. The numerical modeling of the vibration-rotation absorption bands contours// *Proc. SPIE*, 1993, V. 2205, P. 380-384. (Proc. 11-th Symposium and School on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Alexander I. Nadezhdinskii, Yurii N. Ponomarev, Leonid S. Sinitsa Chairs Editors; 28 June - 3 July 1993 Moscow, Russia).
6. Иванов С.В., Панченко В.Я., Разумихина Т.Б. Лазерный газоанализ многокомпонентных смесей с перекрывающимися спектрами: теория и программа обработки экспериментальных данных// *Оптика атмосферы и океана*, 1993, Т. 6, № 8, С. 1023-1029.
7. С.В. Иванов, В.Я. Панченко. Инфракрасная и микроволновая спектроскопия озона: исторический аспект// *Успехи физических наук*, 1994, Т. 164, № 7, С. 725-742.
8. Ivanov S.V., Novoderezhkin V.I., Panchenko V.Ya., Solomatin V.S., Kholodnykh A.I. Laser Infrared Spectrometer for Atmosphere Gas Analysis and Medicine// *Optical Engineering*, 1994, V. 33, No 10, P. 3202-3205.
9. Иванов С.В., Русьянов Д.А. Об определении скоростей упругой и вращательно-неупругой столкновительной релаксации колебательно-вращательных уровней молекул// *Химическая физика*, 1996, Т. 15, № 9, С. 105-114.
10. Долинина В.И., Иванов С.В., Ковш И.Б., Кучеров А.Н., Макашев Н.К., Пеньков Б.А., Урин Б.М., Шустов А.В. Моделирование генерационных характеристик и

- распространение излучения СО- лазера с селектирующей ячейкой// *Квантовая электроника*, 1996, Т. 23, № 6, С. 521-526.
11. Иванов С.В., Русьянов Д.А. Лазерный трассовый газоанализ атмосферы с использованием спектроскопии двойного инфракрасного резонанса// *Оптика атмосферы и океана*, 1998, Т. 11, № 4, С. 335- 342.
 12. Shustov A.V., Serokhvostov S.V., Ivanov S.V. Several Aspects of UAV Utilizing for Airborne Environmental Monitoring// *Proceedings of the Third International Airborne Remote Sensing Conference and Exhibition*, 7-1 July 1997, Copenhagen, Denmark. V. II. P. II-699 - II-706.
 13. Ivanov S.V., Panchenko V.Ya. Novel Optical Methods of Pollution Monitoring// In: *Proceedings of the International Conference on Ecology of Cities*, 8-12 June, 1998, Rhodes, Greece, P. 25-37.
 14. Бузыкин О.Г., Иванов С.В., Русьянов Д.А. Управление пропусканием атмосферы с помощью инфракрасных лазеров// *Изв. РАН. Сер.Физическая*, 1999, Т. 63, № 10, С. 1986-1991.
 15. Бузыкин О.Г., Иванов С.В. Частичная инверсия в малых молекулах: новые возможности для спектроскопической диагностики газов// *Оптика и спектроскопия*, 2000, Т. 88, № 5, С. 772 - 781.
 16. Ivanov S.V. Microwave absorption spectra of the atmosphere and aircraft wake//In: *Flight safety, aircraft vortex wake and airport operation capacity. Collection of papers. Trudy TsAGI*, 1999, Vol. 2641, P. 329-339.
 17. Buzykin O.G., Ionin A.A., Ivanov S.V., Kotkov A.A., Seleznev L.V., Shustov A.V. Resonant absorption of first-overtone CO laser radiation by atmospheric water vapor and pollutants// *Laser and Particle Beams*, 2000, V. 18, P. 697-713.
 18. Бузыкин О.Г., Иванов С.В., Ионин А.А., Котков А.А., Селезнев Л.В. Линейное и нелинейное поглощение излучения обертонового СО лазера в атмосфере// *Оптика атмосферы и океана*, 2001, Т. 14, № 5, С. 400-407.
 19. Бузыкин О.Г., Иванов С.В., Ионин А.А., Котков А.А., Селезнев Л.В. Количественная спектроскопическая диагностика загрязнений атмосферы с помощью излучения СО-лазера на первом обертоне// *Изв. РАН. Сер. Физическая*, 2002, Т. 66, № 7, С. 962– 967.
 20. Бузыкин О.Г., Иванов С.В. К насыщению поглощения в колебательно-вращательных полосах молекул// *Оптика и спектроскопия*, 2002, Т. 92, № 3, С. 406 - 412.

21. Ivanov S.V. Trajectory study of CO₂-Ar and CO₂-He collision complexes// In: *Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere*. Ed. by Claude Camy-Peyret and Andrei A. Vigasin. NATO Science Series IV: Earth and Environmental Sciences. V. 27. Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 2003. P. 49-63.
22. Бузыкин О.Г., Иванов С.В. О визуализации самолетного следа методом микроволновой радиометрии// Труды ЦАГИ, 2002, вып. 2657. С. 78-89.
23. Бузыкин О.Г., Иванов С.В. Континуальное поглощение водяного пара в колебательно неравновесных условиях// Оптика атмосферы и океана, 2003, Т. 16, № 3, С. 235-244.
24. Ivanov S.V., Ionin A.A., Kotkov A.A., Kozlov A.Yu., Seleznev L.V., Buzykin O.G. Detection capabilities of different molecular lasers in infrared spectroscopic diagnostics of multicomponent gas mixtures// *Proc. SPIE*, 2003, V. 5149, P. 161-168.
25. Иванов С.В., Ионин А.А., Котков А.А., Козлов А.Ю., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Бузыкин О.Г. Детектирование выхлопных газов двигателя с помощью СО₂- и СО-лазеров// *Химическая физика*, 2004, Т. 23, № 8, С. 62-70.
26. Иванов С.В., Панченко В.Я. Метод измерения спектральной формы линии излучения трассового лазерного газоанализатора трехмикронного диапазона// *Журнал прикладной спектроскопии*, 2004, Т. 71, № 4, С. 532-538.
27. Ivanov S.V. Peculiarities of atom-quasidiatom collision complex formation: classical trajectory study// *Molec. Phys.*, 2004, V. 102, № 16-17, P. 1871-1880.
28. Lokshtanov S.E., Ivanov S.V., Vigasin A.A. Statistical physics partitioning and classical trajectory analysis of the phase space in CO₂-Ar weakly interacting pairs// *J. Molec. Structure*, 2005, V. 742, P. 31-36.
29. Buldyreva J., Ivanov S.V., Nguyen L. Collisional linebroadening in the atmosphere of light particles: problems and solutions in the framework of semiclassical treatment// *J. Raman Spectrosc.*, 2005, V. 36, P. 148-152.
30. Ivanov S.V., Nguyen L., Buldyreva J. Comparative analysis of purely classical and semiclassical approaches to collision line broadening of polyatomic molecules: I. C₂H₂-Ar case // *J. Molec. Spectrosc.*, 2005, V. 233, P. 60-67.
31. Buzykin O.G., Ivanov S.V., Ionin A.A., Kotkov A.A., Kozlov A.Yu. Spectroscopic Detection of Sulfur Oxides in the Aircraft Wake// *J. Russian Laser Research*, 2005, V. 26, № 5, P. 402-426.