

А.Ф. Бункин

### Четырехфотонная спектроскопия комбинационного рассеяния света в дистанционной диагностике атмосферы и океана

Приводится обзор экспериментальных работ по дистанционной спектроскопии оптического эффекта Керра, индуцированного резонансом комбинационного рассеяния (КР). Обсуждаются возможности метода по регистрации малых примесей углеводородов в воде и температуры атмосферы. Описаны конкретные схемы экспериментальных установок, а также способы реализации дистанционных измерений в четырехфотонной спектроскопии КР.

#### Введение

В последние два десятилетия интенсивно развиваются методы дистанционной диагностики атмосферы и океана. Это связано с развитием техники и совершенствованием методов исследования, а также с растущим загрязнением окружающей среды и скудностью знаний о таких фундаментальных процессах, как образование и химические превращения аэрозолей в атмосфере, зарождение и развитие внутренних волн в океане, распределение и динамика распространения естественных и искусственных примесей в водоемах и атмосфере [1–5]. Применяемые в настоящее время лазерные методы дистанционного зондирования, в которых обычно регистрируются эхо-сигналы, связанные со спонтанным комбинационным рассеянием (СКР) света на молекулярных колебаниях основных газов атмосферы, рассеянием Релея, Ми и флуоресценцией примесей при распространении короткого лазерного импульса в атмосфере или верхнем слое океана (ВСО), позволяют частично решить перечисленные выше задачи.

Одним из недостатков традиционных методов дистанционного лазерного зондирования является низкий уровень полезного сигнала СКР, что не позволяет получать информацию о химическом составе диагностируемого слоя ВСО и атмосферы (в океане уверенно регистрируется только спектр СКР валентных колебаний молекул воды, в атмосфере —  $Q$ -полосы  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  линии молекул  $H_2O$ ,  $\nu_1$  линия  $CO_2$ ), хотя потребность в получении спектров СКР других компонент морской воды и атмосферы постоянно возникает в задачах контроля нефтяных загрязнений, морской геологии, изучении биопродуктивности океана и газообмена океана и атмосферы. Отметим, что флуоресценция далеко не всегда является информативным каналом зондирования, так как, например, большинство органических примесей океана, существенно отличающихся по химическому составу, имеют почти идентичный спектр флуоресценции. Это приводит к тому, что в большинстве случаев сигнал флуоресценции отражает лишь некоторое усредненное содержание флуоресцирующих органических веществ ВСО.

Одним из способов преодоления указанных недостатков является использование для дистанционных измерений методов четырехфотонной спектроскопии КР, таких как когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС) или оптический эффект Керра, индуцированный КР (ОККР) [6, 7], уже давно и успешно применяемых в лабораторных условиях для решения многих трудных задач колебательной спектроскопии. Суть методов состоит в фазировании и возбуждении в большом объеме вещества избранного комбинационно-активного молекулярного колебания с частотой  $\Omega_R$  при помощи лазерных волн с частотами  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  таких, что  $\omega_1 - \omega_2 \simeq \Omega_R$ . Зондирование возбужденных колебаний осуществляется пробной волной частоты  $\omega_3$ , при этом измеряется частотная дисперсия амплитуды или состояния поляризации сигнала на частоте  $\omega_4 = \omega_3 \pm (\omega_1 - \omega_2)$  при сканировании разности частот  $\omega_1 - \omega_2$ . Наиболее распространены схемы измерений:  $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$  (КАРС) и  $\omega_1 = \omega_2 + (\omega_1 - \omega_2)$  (ОККР). Это позволяет на 3–4 порядка величины повысить уровень регистрируемого сигнала, спектральное и пространственное разрешение по сравнению со спонтанным КР.

Целью данной работы является обобщение результатов экспериментов, демонстрирующих возможности дистанционной четырехфотонной спектроскопии в решении таких проблем, как детектирование органических примесей в воде, измерение температуры атмосферы и океана.

#### 1. Дистанционная четырехфотонная спектроскопия КР с использованием ВРМБ волн накачки

В традиционных измерениях методами четырехфотонной спектроскопии КР, вследствие необходимости выполнения условий фазового синхронизма взаимодействующих волн, источники и приемники лазерного излучения располагаются по разные стороны исследуемого объема, что не позволяет прямо использовать эти методы для дистанционной регистрации колебательных спектров. Поэтому для реализации преимуществ методов КАРС или ОККР в дистанционных измерениях необходимо, чтобы по крайней мере одна из взаимодействующих волн распространялась в исследуемой среде назад, в направлении фотоприемника. В этом случае в качестве пробной волны можно использовать

сигналы вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна (ВРМБ) или упругого рассеяния (Релея и Ми) одной из волн накачки.

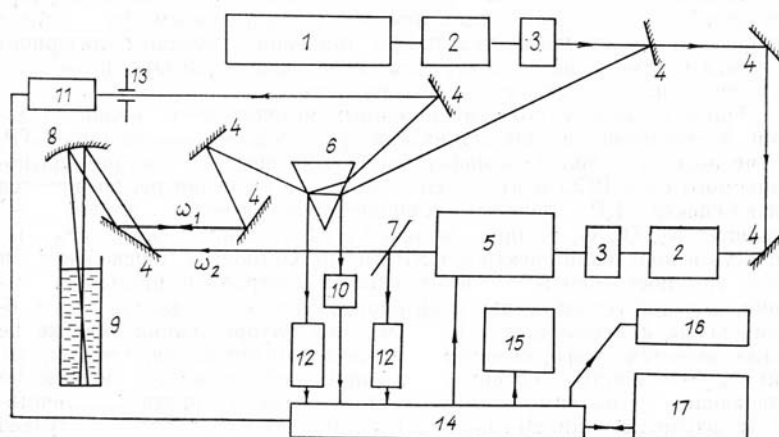


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для дистанционной спектроскопии ОККР: (1), (2) – задающий лазер и усилители на YAG:Nd<sup>3+</sup>; (3) – удвоители частоты на кристаллах СДА; (4) – зеркала; (5) – лазер на красителе; (6) – кальцитовый клин; (7) – делительная пластинка; (8) – фокусирующее зеркало; (9) – исследуемое вещество; (10), (11), (12) – фотоприемники; (13) – диафрагма; (14) – ЭВМ; (15), (16), (17) – внешние устройства ЭВМ

В работах [8–10] сделаны оценки, показывающие возможность дистанционной регистрации сигналов КАРС и ОККР в случае, когда пробной волной является излучение ВРМБ мощной дополнительной волны накачки. При этом спектроскопия ОККР обеспечивает большую дальность измерений, поскольку в этом случае все взаимодействующие волны распространяются коллинеарно. В работе [9] был экспериментально получен спектр КАРС в дистанционной схеме измерений в лабораторных условиях.

В [11–14] проведена серия методических экспериментов, цель которых – получение в дистанционной схеме измерений спектров ОККР каких-либо хорошо известных, уединенных линий КР, оценка уровня регистрируемого сигнала, изучение возможности регистрации таким методом малых примесей в воде.

Эксперименты проводились на установке, упрощенно изображенной на рис. 1. Волны накачки обеспечивались излучением второй гармоники мощного одночастотного YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера (1) ( $\omega_1 = 532$  нм) и одномодового лазера на красителе (ЛК), обеспечивающего перестройку спектра  $\omega_2$  в диапазоне 555–640 нм. Мощности волн накачки составляли  $P_1 = P_2 = 1$  МВт,  $\tau_{\text{имп}} = 20$  нс, ширина спектра ЛК  $\Delta\nu_2 = 1$  см<sup>-1</sup>. Волны накачки фокусировались сферическим зеркалом под углом 1° друг к другу в исследуемую жидкость через открытую поверхность. Линейная поляризация волны  $E_1$ , обострялась кальцитовым клином (6), волна  $E_2$  была линейно или циркулярно поляризована.

Фотоумножитель (11) регистрировал энергию деполаризованной части волны ВРМБ  $E_{1\text{ОККР}}$ , которая отклонялась кальцитовым клином и выделялась от некогерентных засветок системой диафрагм и зеркал (полная длина пути волны  $E_{1\text{ВР}}$  составляла  $\sim 10$  м). Одновременно в каждом лазерном импульсе фотоумножителями (12) измерялась энергия волн ВРМБ ( $E_{1\text{ВР}}$ ) и накачки  $E_2$ . Статистическая обработка сигналов проводилась микро-ЭВМ, которая также управляла сканированием частоты ЛК и выводила спектры на теледисплей и принтер.

Спектры ОККР регистрировались в этаноле, ацетоне, водных растворах углеводов, водных, нефтяных эмульсиях. Во всех случаях фотоумножителем (11) регистрировался мощный сигнал частоты  $\omega_1$ , который во избежание повреждений ФЭУ предварительно ослаблялся более чем в  $10^6$  раз. Регистрируемый сигнал полностью исчезал при блокировке волны  $E_2$ , т.е. он возникал в результате четырехфотонного процесса  $\omega_1 = \omega_2 - (\omega_2 - \omega_1)$ . Во многих случаях уровень сигнала дистанционного ОККР достигал  $10^{15}$  фотонов/импульс при расходимости  $5 \cdot 10^{-4}$ , поэтому частотную дисперсию регистрируемого сигнала при настройке  $\omega_1 - \omega_2$  на частоту КР-активного молекулярного колебания  $\Omega_K$  можно легко наблюдать визуально. В случае линейной поляризации волн накачки для интенсивности дистанционного регистрируемого сигнала ОККР при условии лоренцевой формы линии КР можно получить [6, 7, 11]:

$$I_{1\text{ОККР}} \sim \left| \frac{2}{3} + \sum_{j=1}^N \frac{(1 - \rho_j) \chi_{1111}^{-Rj} / \chi_{1111}^{(3)NR}}{-i - \Delta_j} \right|^2 I_2^2 I_{1\text{ВР}}, \quad (1)$$

где  $\rho_j$  — степень деполаризации  $j$ -й линии КР;  $\chi_{1111}^{-Rj}$  — пиковое значение резонансного вклада в кубическую восприимчивость среды  $\chi_{1111}^{(3)}$  от  $j$ -й линии;  $\chi_{1111}^{(3)NR}$  — нерезонансная часть восприимчивости;  $\Delta_j = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega_{Rj}) / \Gamma_j$ ;  $\Omega_{Rj}$  и  $\Gamma_j$  — частота и полуширина на полувысоте резонанса КР;  $I_{1вр}$  и  $I_2$  — интенсивности волн  $E_{1вр}$  и  $E_2$ . В случае циркулярной поляризации волн  $E_2$  имеем [6, 7, 11]:

$$I_{1ОККР} \sim \left| \sum_{j=1}^N \frac{(1 - 3\rho_j) \chi_{1111}^{-Rj} \chi_{1111}^{(3)NR}}{-i - \Delta_j} \right|^2 I_2^2 I_{1вр}, \quad (2)$$

т.е. происходит подавление в спектрах ОККР нерезонансного пьедестала, связанного с  $\chi_{1111}^{(3)NR}$ .

На рис. 2 представлены спектры дистанционного ОККР линии КР этанола с частотой  $\Omega_R / 2\pi c = 890 \text{ см}^{-1}$  в случаях линейной поляризации волн накачки (а) и циркулярной поляризации волн  $E_2$  (б). Видно, что в дистанционной геометрии спектр оптического эффекта Керра, индуцированного КР, четко регистрируется, относительная ошибка измерений не превышает 10%; в случае (б) происходит существенное подавление  $\chi_{1111}^{(3)NR}$ .

Подчеркнем, что указанным способом можно проводить регистрацию колебательных спектров прозрачных жидкостей с достаточно больших расстояний, ограничиваемых только необходимостью превышения порога ВРМБ одной из волн накачки в исследуемой среде. При этом сигнал, имеющий высокую интенсивность и малую расходимость, автоматически попадает назад в систему регистрации, что позволяет проводить дистанционные измерения без громоздкой и дорогостоящей спектральной и светособирающей аппаратуры.

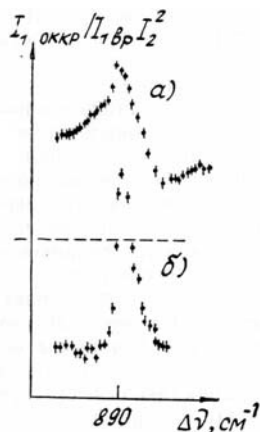


Рис. 2. Спектры дистанционного ОККР этанола (линия  $\Omega_R / 2\pi c = 890 \text{ см}^{-1}$ ): а) обе волны накачки линейно поляризованы  $e_1 e_2 = 60^\circ$ , б) волна  $E_2$  циркулярно поляризована

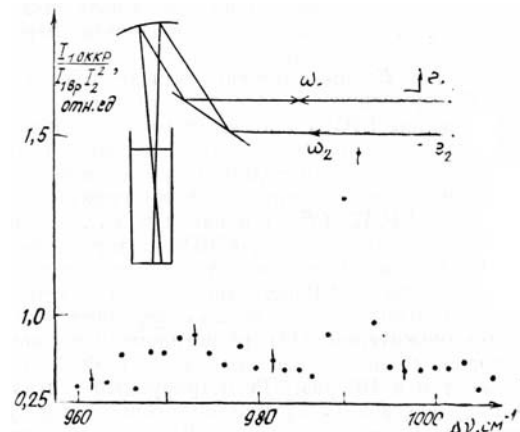


Рис. 3. Спектр дистанционного ОККР бензола в воде при относительной концентрации  $30 \text{ млн}^{-1}$  (линия  $\Omega_R / 2\pi c = 992 \text{ см}^{-1}$ ). Вверху показана геометрия измерений

Сопоставим уровни сигналов линейной и четырехфотонной спектроскопии КР в дистанционном зондировании. Мощность рассеянного в телесный угол  $\delta\Omega$  стокова излучения спонтанного КР определяется выражением

$$P_{\text{спонт.}} = Nl \frac{d\sigma}{d\Omega} \sigma_{\Omega} P_1, \quad (3)$$

где  $N$  — плотность молекул, содержащих регистрируемый резонанс КР;  $l$  — длина зондируемой области;  $d\sigma / d\Omega$  — дифференциальное сечение рассеяния;  $P_1$  — мощность зондируемого излучения. В случае зондирования верхнего слоя океана и регистрации сигнала СКР валентных колебаний молекул воды с дистанции 10 м лидаром с диаметром зеркала 30 см из водного столба длиной  $l = 1 \text{ м}$  оценка по (3) дает:  $P_{\text{спонт.}} / P_1 = 10^{-8}$ .

Мощность сигнала дистанционного ОККР (в центре линии КР) в случае гауссовых пучков с одинаковыми радиусами  $w_0$  задается выражением:

$$P_{\text{ОККР}} \simeq N^2 l^2 \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^2 \frac{2^6 \pi^2 c^4}{\omega_2^6 \hbar^2 l^2 n^4 \omega_0^4} P_2^2 P_{1вр}, \quad (4)$$

где  $P_{1вр}$  — мощность волны ВРМБ;  $l_{вз}$  — длина области пересечения волн  $E_2$  и  $E_{1вр}$  в исследуемой среде;  $\Gamma$  — полуширина резонанса КР;  $c$  — скорость света;  $n$  — показатель преломления среды. Считая в случае зондирования океана  $l_{вз} = 10$  см,  $\omega_0 = 1$  мм,  $P_2 = 1$  МВт,  $P_{1вр} = 0,2 \cdot P_1 = 2$  МВт, для зондирования валентных колебаний молекул воды оценка по (4) дает  $P_{ОКР}/P_1 = 10^{-3}$ , т.е.  $P_{ОКР}/P_{спонт.} = 10^5$ , что и наблюдалось уже в самых первых лабораторных экспериментах.

Важным в практических приложениях является выяснение возможностей дистанционного ОКР по регистрации малых примесей в воде. В частности, в настоящее время чрезвычайно актуальна задача обнаружения и идентификации фоновых концентраций углеводородов в воде в связи с необходимостью экспрессной и дистанционной диагностики нефтяных загрязнений водоемов. В связи с этим были проведены эксперименты [12, 13] по регистрации с помощью дистанционного ОКР примесей в воде бензола, этанола и нефтяной эмульсии. Ставилась задача выяснения минимальной концентрации примесей, обнаруживаемой данным методом.

На рис. 3 приведен спектр раствора бензола в воде с концентрацией  $30$  млн $^{-1}$ ; вертикальные линии — абсолютные ошибки измерений; накопление сигнала в каждой спектральной точке проводилось по пятидесяти лазерным импульсам; вверху на рис. 3 — оптическая схема эксперимента. Спектр регистрировался вблизи наиболее сильной линии КР бензола с частотой  $\Omega_R / 2\pi c = 992$  см $^{-1}$ . Минимально обнаруживаемая концентрация примеси в этих экспериментах ограничивалась неполным подавлением когерентного фона (горизонтальная линия на рис. 3) и относительно большой шириной спектра лазера на красителе ( $\Delta\nu_2 = 1,0$  см $^{-1}$ ). По оценкам, при сужении в 2÷3 раза ширины линии генерации ЛК и двукратном подавлении когерентного фона, чувствительность метода повышается еще на порядок (отметим, что в таких измерениях увеличение времени накопления сигнала не приводит к существенному уменьшению ошибок, так как уровень сигнала значительно превышает собственные шумы фотоприемника и системы регистрации).

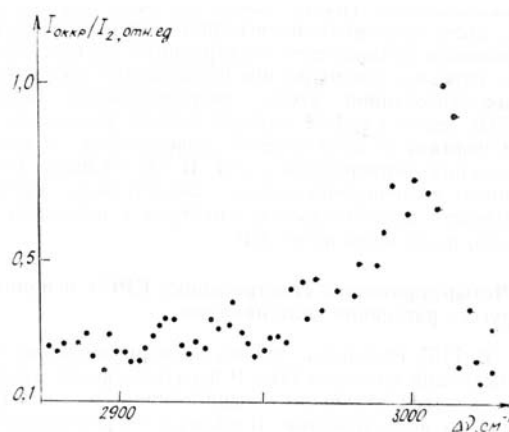


Рис. 4. Спектр ОКР нефтяной эмульсии. (Месторождение «Банка Лам», Каспийское море)

Одним из перспективных направлений обнаружения в водоемах углеводородов антропогенного происхождения является, по-видимому, дистанционная регистрация и последующая идентификация спектров ОКР, соответствующих валентным С—Н колебаниям, лежащим для большинства органических веществ в диапазоне  $2800\div 3000$  см $^{-1}$ , поскольку эти линии являются наиболее сильными в спектре КР.

На рис. 4 дан пример спектра ОКР в диапазоне  $2800\div 3100$  см $^{-1}$  водной эмульсии тяжелой нефти Каспийского моря (месторождение «Банка Лам») в объемной концентрации  $10^{-7}$ . Одна из сложностей регистрации спектров ОКР водных растворов в указанной спектральной области состоит в учете и точном вычитании крыла полосы КР валентных О—Н колебаний молекул воды. С этой целью в отдельных экспериментах изучались спектры ОКР воды, и было показано, что в области  $2800\div 3100$  см $^{-1}$  форма спектров не зависит от температуры и солености воды. Спектры рис. 4 получены после вычитания вклада от сигнала ОКР воды. Из рис. 4 видно, что исследованный образец нефти имеет богатый колебательный спектр в области  $2900\div 3000$  см $^{-1}$ , где расположены наиболее сильные линии КР, отвечающие валентным С—Н колебаниям. Детальная расшифровка данного спектра (и других аналогичных) является отдельной задачей и может быть проведена с помощью ЭВМ на основе сопоставления частот максимумов данного спектра с известными частотами основных линий КР углеводородов, входящих в состав нефтей. Однако в настоящее время углеводородный состав большинства нефтей известен лишь в общих чертах, поэтому интерпретация полученных спектров требует дополнительных химических исследований.

Отметим, что концентрации примесей, спектры которых приведены на рис. 3, 4, примерно на порядок ниже концентрации нефтепродуктов, характерной для загрязненных участков водоемов типа акваторий портов и сточных вод нефтеперерабатывающих заводов.

К недостаткам обсуждаемой здесь схемы дистанционного ОККР следует отнести трудность превышения порога ВРМБ для одной из волн накачки, что предъявляет жесткие требования к мощности, модовому и спектральному составу зондирующего излучения. В частности, оценки показывают, что получение панорамных колебательных спектров шириной более  $20\div 30 \text{ см}^{-1}$  с дистанций более  $10\div 15 \text{ м}$  невозможно с помощью существующих в настоящее время лазеров на красителе вследствие повышения порога ВРМБ с расширением спектра возбуждающей волны. Трудно также получать вертикальные профили примесей, поскольку мелкомасштабное поверхностное волнение, приводящее к фазовым искажениям зондирующих пучков, ограничивает максимальную глубину зондирования несколькими метрами. По-видимому, наиболее эффективно схема дистанционного ОККР с использованием ВРМБ одной из волн накачки может использоваться для идентификации нефтяных загрязнений поверхности водоемов и дистанционного измерения температуры воды. В следующем разделе мы опишем лишнюю вышеперечисленных недостатков методику дистанционного получения колебательных спектров с помощью оптического эффекта Керра, индуцированного КР.

## 2. Четырехфотонная спектроскопия КРС с использованием упругого рассеяния волн накачки

В [15] ставилась задача экспериментально выяснить возможность регистрации спектров ОККР в случае, когда в качестве пробного пучка используется излучение, возникающее за счет рассеяния Релея и Ми одной из волн накачки. В отличие от описанного выше варианта дистанционного ОККР здесь для возникновения идущего назад пробного излучения не требуется создания в исследуемой среде высокой плотности мощности падающего излучения и, следовательно, возникают менее жесткие требования к мощности волн накачки, к фазовым искажениям пучков, к спектральным характеристикам излучения.

Измерения проводились на установке, изображенной на рис. 1; упрощенная схема эксперимента приведена на рис. 5. Две линейно поляризованные волны накачки  $E_1, E_2$ , ( $\varphi = \widehat{e_1 e_2} = 60^\circ$ ) пересекались под углом несколько градусов в кювете с исследуемым веществом ( $2L$  — длина области пересечения). Сигнал ОККР частоты  $\omega_2 = \omega_1 - (\omega_1 - \omega_2)$ , возникающий при упругом рассеянии волны  $E_2$  в канал волны  $E_1$ , регистрировался фотоумножителем через монохроматор МДР-4 и подавался в микро-ЭВМ для обработки. Монохроматор использовался для дальнейшего подавления паразитных засветок.

Оценим уровень регистрируемого сигнала при такой постановке эксперимента. Пусть  $\epsilon_i^{(2)}(\tilde{z}) = \alpha_{ij} E_{2j}(\tilde{z})$  — поле затравочного источника на частоте  $\omega_2$ , возникающее в некоторой точке  $\tilde{z}$  в области пересечения волн накачки в результате упругого рассеяния волны  $E_2$  ( $\alpha_{ij}$  — тензор рассеяния). Считая при малой апертуре приемника волну  $\epsilon_{(z)}^{(2)}$  плоской, в приближении заданного поля  $E_1$  с учетом параметрического взаимодействия для проекции поля  $\epsilon^{(2)}$  на оси 1, 2 (см. рис. 5) и ВКР-усиления получим систему укороченных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon_1^{(2)}}{dz} &= \gamma_{11} |E_1|^2 \epsilon_1^{(2)} + \gamma_{12} |E_1|^2 \epsilon_2^{(2)}; \\ \frac{d\epsilon_2^{(2)}}{dz} &= \gamma_{21} |E_1|^2 \epsilon_1^{(2)} + \gamma_{22} |E_1|^2 \epsilon_2^{(2)}, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma_{11} &= i \frac{12\pi\omega_2}{cn} (\chi_{1122}^{(3)} \cos^2 \varphi + \chi_{1221}^{(3)} \cos^2 \varphi + \chi_{1212}^{(3)}); \\ \gamma_{12} &= \gamma_{21} = i \frac{6\pi\omega_2}{cn} \sin 2\varphi (\chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)}); \\ \gamma_{22} &= i \frac{12\pi\omega_2}{cn} (\chi_{1122}^{(3)} \sin^2 \varphi + \chi_{1221}^{(3)} \sin^2 \varphi + \chi_{1212}^{(3)}). \end{aligned}$$

Общее решение системы (5) громоздко, поэтому здесь будет приведено решение только для случая, соответствующего эксперименту на рис. 5. При этом затравочные источники считаются  $\delta$ -коррелированными (что хорошо выполняется для рассеяния Ми на частицах, средние расстояния между которыми много больше  $\lambda_i$ ). Учтем также, что степень деполяризации рассеяния мала, т.е.  $\alpha_{12} \simeq \alpha_{21} \simeq 0$ . Тогда для регистрируемой в эксперименте интенсивности проекции на ось (2) волны частоты  $\omega_1$  в канале волны частоты  $\omega_1$  получим:

$$I_{\text{ОККР}}(\omega_2) = I_2 |x|^2 \int_0^{2L} |e^{\gamma_{11}(z-\tilde{z})} - e^{\gamma_{22}(z-\tilde{z})}|^2 dz;$$

$$\eta_{1,2} = \frac{1}{2} |E_1|^2 \{ \gamma_{11} + \gamma_{22} \pm \sqrt{4\gamma_{12}^2 + (\gamma_{11} - \gamma_{22})^2} \};$$

$$x = \frac{\gamma_{12}}{\sqrt{4\gamma_{12}^2 + (\gamma_{22} + \gamma_{11})^2}}; \quad I_2 = \frac{c n S}{4\pi} |\varepsilon_1^{(2)}|^2,$$

$n$  — концентрация рассеивающих центров,  $S$  — площадь перетяжки волны  $E_2$ .

Выполняя интегрирование, считая  $2L \text{Re} \eta_{1,2} \ll 1$ , подставляя в явном виде  $\gamma_{ij}$ , получим для поляризованных линий КР при точной настройке на молекулярный резонанс:

$$I_{\text{ОККР}}(Z) = 2 \frac{dR}{d\theta} \cdot \Delta\theta \cdot I_2 \cdot L \cdot \sin^2 2\varphi \cdot \exp \left( z \cdot \frac{24\pi\omega_2}{cn} |E_1|^2 I m \chi_{1111}^{(3)} \right),$$

где  $dR/d\theta$  — дифференциальный коэффициент упругого рассеяния;  $\Delta\theta$  — расходимость волны  $E_1$ .

Из (7) следует, что в точном резонансе регистрируемый сигнал в основном обусловлен ВКР—усилением.

Методические измерения проводились в этаноле, поскольку эта жидкость, обладая хорошо изученным спектром ОККР, имеет низкий коэффициент деполаризации молекулярного рассеяния. Специальные усилия предпринимались для подавления двулучепреломления в оптических элементах установки.

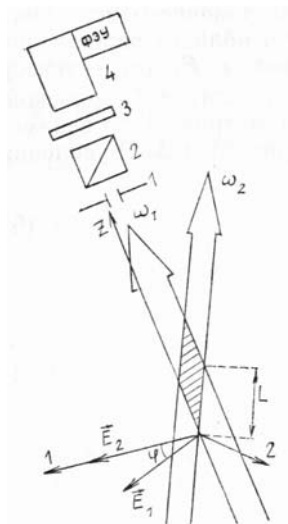


Рис. 5. Оптическая схема эксперимента по наблюдению ОККР с упругим рассеянием волны с частотой  $\omega_2$

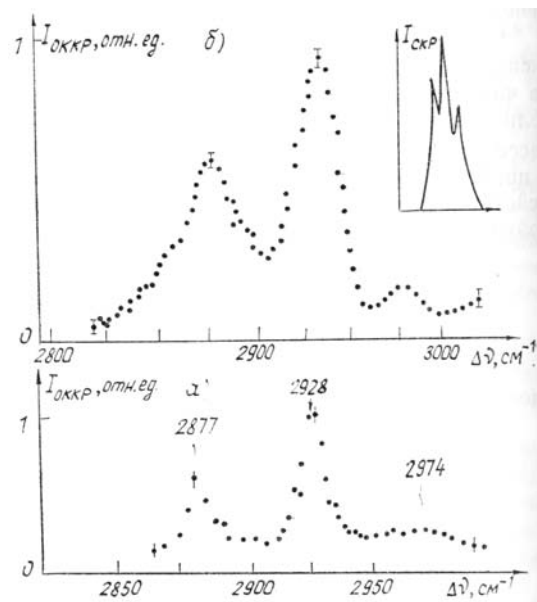


Рис. 6. Спектры ОККР этанола в районе  $2800 \div 3000 \text{ см}^{-1}$ : а) стандартная методика регистрации; б) одна из взаимодействующих волн возникает в результате упругого рассеяния. Вверху показан спектр спонтанного КР

На рис. 6, а, 6, б приведены спектры ОККР валентных С—Н колебаний этанола в диапазоне  $2800 \div 3000 \text{ см}^{-1}$ , полученные в обычной схеме (а) и в том случае, когда пробной волной являлось упруго рассеянное излучение. В последнем случае длина области пересечения пучков  $2L$  составляла 4 см, расходимость сигнала ОККР —  $3 \cdot 10^{-4}$ , уровень сигнала  $(5 \div 10) \cdot 10^{10}$  фотонов за импульс, что соответствует стандартным уровням сигнала КАРС в конденсированных средах при зондировании импульсными лазерами умеренной мощности. Сигнал ОККР в этих измерениях можно было легко наблюдать визуально сквозь монохроматор. Из сопоставления рис. 6, а, 6, б ясно, что спектры ОККР в обоих случаях имеют идентичную форму; стрелками отмечены линии с частотами  $2877 \text{ см}^{-1}$ ,  $2928 \text{ см}^{-1}$ ,  $2974 \text{ см}^{-1}$ . Пьедестал в спектрах обусловлен вкладом нерезонансной составляющей  $\chi^{(3)}$ .

Таким образом, результаты методических экспериментов, изложенные в разделах 1, 2, показывают, что дистанционные измерения в рамках четырехфотонной спектроскопии КР возможны, при

этом уровень регистрируемого сигнала превосходит спонтанное КР на 3÷6 порядков величины, а расходимость составляет  $\approx 10^{-3}$ . Использование в качестве пробного излучения распространяющейся назад упруго рассеянной волны накачки позволяет в перспективе получать панорамные колебательные спектры за один лазерный импульс. Естественным продолжением этих работ является создание ОККР-спектрометра для дистанционной диагностики океана в натуральных условиях.

### 3. Дистанционная спектроскопия оптического эффекта Керра, индуцированного КР в натуральных условиях

Для осуществления дистанционных измерений методом ОККР в натуральных условиях был специально разработан спектрометр, оптическая схема которого приведена на рис. 7. Задающим генератором служил одномодовый лазер на YAG:Nd<sup>3+</sup>, излучение которого, проходя три усилителя на YAG:Nd<sup>3+</sup>, преобразовывалось во вторую гармонику в термостабилизированном кристалле СДА. Высокое оптическое качество кристаллов усилителей позволяло получать на выходе последнего каскада усиления пучок диаметром 8 мм в TEM<sub>00</sub> моде с энергией  $\approx 1$  Дж ( $\tau_{\text{имп}} = 10$  нс), энергия импульсов второй гармоники ( $\lambda_1 = 532$  нм) составляла 150÷200 мДж. Часть излучения основной частоты отводилась в дополнительный усилитель и после преобразования во вторую гармонику использовалась для накачки лазера на красителе родамин 6Ж (ЛК), имевшего энергию в максимуме генерации 20 мДж, область перестройки 550÷580 нм и ширину линии генерации  $\approx 1$  см<sup>-1</sup>.

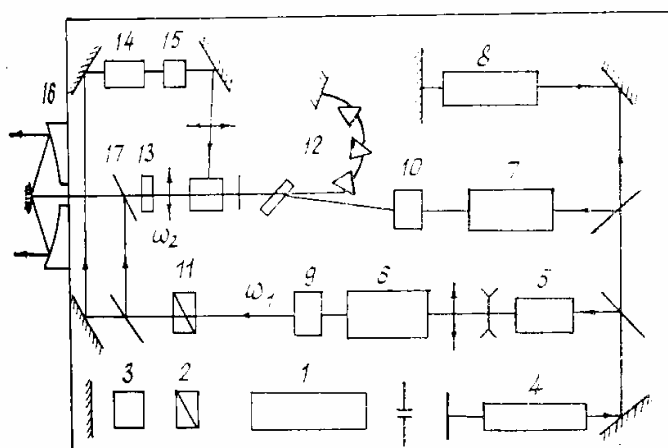


Рис. 7. Оптическая схема установки для дистанционной спектроскопии ОККР в натуральных условиях: (1), (2), (3) — задающий лазер на YAG:Nd<sup>3+</sup>; (4)–(8), (17) — усилители; (9), (10), (15) — удвоители частоты на кристаллах СДА; (11) — призма Рошона; (12) — лазер на красителе; (13) — ромб Френеля; (16) — фокусирующий телескоп; (17) — совмещающее зеркало

Лазерные пучки с частотами  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  совмещались на селективном зеркале и фокусировались на поверхность воды телескопом, выходное сферическое зеркало имело диаметр 22 см. Для получения циркулярной поляризации в пучок  $E_2$ , вносился двоянный ромб Френеля, линейная поляризация волны  $E_1$ , обострялась призмой Рошона.

Распространяющийся в обратном направлении сигнал ОККР отводился призмой Рошона и через световод поступал на вход фотоприемника (ФЭУ-79). Сигнал с ФЭУ после фильтрации и усиления заносится в память микро-ЭВМ, осуществляющей накопление и статистическую обработку сигнала, а также сканирование частоты ЛК. Весь спектрометр собран в виде единого каркаса из инваровых стержней. Особое внимание уделялось лучевой и механической стойкости диэлектрических покрытий зеркал и кристаллов.

Натурные эксперименты осуществлялись в октябре 1986 г. и августе 1987 г. на Черном море в районе Геленджика. Спектрометр устанавливался на пирсе под открытым небом, минимальное расстояние до воды составляло 6 м, оно могло варьироваться ориентацией спектрометра. Типичные условия экспериментов: высота волн 20÷40 см, коэффициент поглощения света ( $\lambda_1 = 532$  нм) в воде 0,3÷0,4 м<sup>-1</sup>.

Сигнал ВРМБ из верхнего слоя моря наблюдался в 90% выстрелов станций до 20 м при всех состояниях морского волнения при полной падающей энергии ( $\lambda_1 = 532$  нм)  $E \geq 30$  мДж и плотности мощности излучения в фокусе телескопа  $\geq 30$  МВт/см<sup>2</sup>. В 10% лазерных вспышек ВРМБ в морской воде наблюдалось и без фокусировки возбуждающего излучения (при этом плотность мощности на поверхности моря составляла 1 МВт/см<sup>2</sup>), что, по-видимому, объясняется фокусировкой падающего излучения линзами, возникающими на поверхности воды за счет волнения. Деполяризация сигнала

ВРМБ в атмосфере и морской воде в наших экспериментах не регистрировалась, степень деполяризации излучения ВРМБ не превышала  $10^{-3}$ , при этом эффективность преобразования падающего излучения в волну ВРМБ составляла 15÷20%. В ряде экспериментов наблюдался также нерезонансный сигнал ОККР на уровне  $10^{13} \div 10^{14}$  фотонов за импульс.

Таким образом, проведенные натурные эксперименты показали, что реализация дистанционных измерений параметров верхнего слоя океана с помощью четырехфотонной спектроскопии КР становится реальностью уже на современном уровне развития лазерной техники. Важным вопросом является также выяснение возможностей ОККР в диагностике атмосферы.

#### 4. Возможности дистанционной диагностики атмосферы с помощью спектроскопии ОККР

Явления поглощения и КР света давно применяются для дистанционной диагностики атмосферы, позволяя определять наличие примесей в атмосфере на уровне  $10^{-2} \div 10^{-5}$ , оценивать температуру воздуха [4, 5]. Однако во многих конкретных задачах чувствительность традиционных методов по регистрации примесей и точность определения температуры недостаточны. Известно [6, 7], что метод когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) и другие варианты четырехфотонной спектроскопии КР имеют большие преимущества перед спонтанным КР в экспрессности, чувствительности, точности измерения температуры при газовом анализе [16].

Эти преимущества особенно проявляются при экспрессной диагностике нестационарных процессов в газах, пламенах и низкотемпературной плазме [17]. Так, точность измерения температуры здесь достигает 1% [16, 18], время измерения  $10^{-8}$  с [18], чувствительность по детектированию малых примесей  $10^{-5} \div 10^{-6}\%$ . Однако эти достоинства метода КАРС не реализованы в дистанционных измерениях из-за необходимости выполнения условий фазового синхронизма. Возможным способом преодоления этого недостатка является использование одного из дистанционных вариантов спектроскопии ОККР, описанных в предыдущих разделах. Мы проиллюстрируем возможности ОККР в диагностике атмосферы на примере измерения температуры воздуха с помощью регистрации спектров высокого разрешения Q-полосы атмосферного азота [19].

Спектры КАРС и ОККР с разрешенной структурой Q-полосы позволяют определять вращательную температуру молекул  $T_r$  (равную в случае атмосферы поступательной температуре) по относительной интенсивности отдельных вращательных компонент [16÷18]:

$$\frac{I_{J'}(\omega_2)}{I_J(\omega_2)} = \frac{g_{J'}(2J'+1)^2}{g_J(2J+1)^2} \exp \left\{ -\frac{2hcB_r}{kT_r} [J'(J'+1) - J(J+1)] \right\}, \quad (8)$$

где  $J, J'$  – вращательные квантовые числа;  $g_J, g_{J'}$  – факторы вырождения по ядерному спину;  $B_r$  – вращательная постоянная (для  $N_2$  она равна  $1,99 \text{ см}^{-1}$  [20]),  $I_J, I_{J'}$  – интенсивности компонент спектра ОККР. Выражение (8) верно при условии бальмовского распределения по колебательной и вращательной подсистемам среды,  $\chi_{1111}^{-R} / \chi_{1111}^{(3)NR} \gg 1$ , что реализуется для четных по  $J$  компонент Q-полосы  $N_2$ . Из (8) видно, что в случае разрешения вращательной структуры Q-полосы спектроскопия ОККР позволяет определять  $T_r$ .

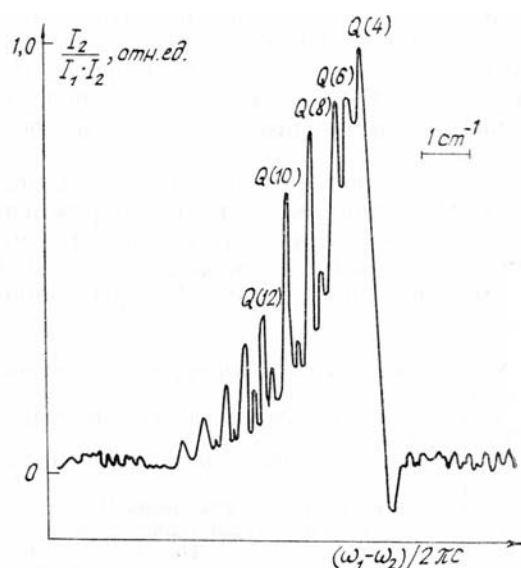


Рис. 8. Спектр ОККР Q-полосы атмосферного азота с частично разрешенной вращательной структурой



Эксперименты проводились на спектрометре, аналогичном изображенному на рис. 1. Спектральное разрешение составляло  $0,08 \text{ см}^{-1}$ , минимальный шаг сканирования частоты  $\omega_2$  лазера на красителе —  $0,06 \text{ см}^{-1}$ . Длина области пересечения волн  $E_1, E_2$  составляла 50 см. Регистрировались спектры ОККР  $Q$ —полосы атмосферного азота ( $\Omega R/2\pi c = 2330 \text{ см}^{-1}$ ) и  $Q$ —,  $O$ — и  $S$ —полосы при панорамном сканировании разности частот  $\omega_1 - \omega_2$ . Все измерения проводились при высоком отношении сигнал/шум, регистрируемый сигнал во избежание повреждений фотоприемника ослаблялся в  $10^5$  раз, дисперсия измеряемой величины  $I_{\text{ОККР}} / I_2 I_1^2$  при усреднении по тридцати лазерным вспышкам не превышала 3%.

На рис. 8 в качестве примера приведен спектр  $Q$ —полосы атмосферного азота, записанный с разрешением  $0,1 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $12 \text{ см}^{-1}$ , на котором четко видны отдельные компоненты колебательно-вращательной структуры вплоть до  $Q(16)$ . Форма спектров, полученных в разных сериях экспериментов, хорошо повторялась.

Сопоставляя высоту максимумов  $Q(8)$ ,  $Q(10)$  и  $Q(12)$ , можно по формуле (8) оценить температуру  $T_r$  молекул  $N_2$  исследуемого объема атмосферы:  $294 \pm 5^\circ \text{K}$ .

Таким образом, приведенные эксперименты показали, что спектроскопия ОККР позволяет получать колебательные спектры атмосферного азота с высоким уровнем регистрируемого сигнала ( $\approx 10^{13} \div 10^{14}$  фотонов за импульс в центре полосы КР), со спектральным разрешением  $\leq 0,1 \text{ см}^{-1}$ , с пространственным разрешением 50 см, определяемым длиной области пересечения взаимодействующих волн. Достигнутый уровень сигнала и спектральное разрешение в настоящее время недоступны для спонтанного КР. Полученная точность измерения температуры азота является достаточной для многих практически важных задач. Более точное определение температуры в измерениях такого типа, как и в методе КАРС, может осуществляться путем сравнения на ЭВМ полученных спектров с больцмановской моделью распределения населенностей, учитывающей ангармонизм колебаний, вращательную диффузию [16, 18, 21]. Высокий уровень регистрируемого сигнала позволяет получать спектры ОККР атмосферных газов за один лазерный импульс, если одна из волн накачки имеет ширину спектра  $10 \div 15 \text{ см}^{-1}$ .

В натуральных условиях эксперименты такого типа можно проводить, например, помещая в конце трассы отражатель, если речь идет о непрерывном и дистанционном контроле какого-либо стационарного объекта (загрязняющего атмосферу химического производства, аварийного реактора АЭС, газового факела). Другая возможность открывается при диагностике с летательного аппарата атмосферы над океаном. При этом в качестве пробной волны можно, как и ранее, использовать излучение ВРМБ одной из волн накачки.

## Заключение

Возможности методов четырехфотонной спектроскопии КР света в решении практически важных задач диагностики не исчерпываются примерами, приведенными в данной работе. Так, чрезвычайно перспективным является, на наш взгляд, использование этих методов для измерения температуры и солености океана. При этом экспериментально достигнутые в лабораторных условиях точности определения температуры равны  $0,1 \div 0,2^\circ \text{C}$  и концентрации соли —  $5 \cdot 10^{-3} \text{ мг/л}$ . Учитывая, что первые образцы лазерной техники для дистанционного ОККР в настоящее время находятся в стадии натуральных испытаний, можно ожидать, что в течение ближайших лет будут проведены эксперименты по дистанционной и экспрессной регистрации органических примесей и температуры океана с помощью четырехфотонной спектроскопии КР.

В дистанционной диагностике атмосферы перспективы четырехфотонной спектроскопии КР изучены слабее. Здесь еще предстоит экспериментально исследовать в лабораторных условиях возможности ОККР по регистрации малых концентраций таких практически важных примесей воздуха, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_2$ . Важно также теоретически и экспериментально изучить возможность использования упругого рассеяния в атмосфере волн накачки в качестве пробного излучения для ВКР-усиления и спектроскопии оптического эффекта Керра, индуцированного КР, поскольку это позволяет в перспективе получать панорамные колебательные спектры атмосферных газов за один лазерный импульс.

Развитие четырехфотонной спектроскопии КР для задач дистанционной диагностики объектов окружающей среды становится все более актуальным также из-за того, что многие задачи, по-видимому, в принципе не могут быть решены с помощью традиционных спектральных методов: поглощения, флуоресценции, комбинационного рассеяния света.

1. Аналитическая лазерная спектроскопия/Под ред. М. Оменетто. — М.: Мир, 1982. — 606 с.
2. Иванов А. П. Физические основы гидрооптики. — Минск: Наука и техника, 1985, — 503 с.
3. Шифрин К. С. Введение в оптику океана. — Л.: Гидрометеониздат, 1983. — 273 с.
4. Лазерный контроль атмосферы/Под ред. А. Хинкли. — М.: Мир, 1978.
5. Аппаратура и методики дистанционного зондирования параметров атмосферы/Под ред. В.Е. Зуева. — Новосибирск: Наука, 1980.

6. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы линейной оптики в спектроскопии рассеяния света. — М.: Наука, 1981. — 543 с.
8. Бункин А.Ф., Власов Д.В., Гараев Р.А. — Квантовая электроника, 1983, т. 10, №3, с. 669–670.
9. Бункин А.Ф., Власов Д.В., Гараев Р.А. — Квантовая электроника, 1983, т. 10, №9, с. 1902–1903.
10. Бункин А.Ф., Власов Д.В., Галумян А.С. — Квантовая электроника, 1985, т. 12, №3, с. 619–621.
11. Бункин А.Ф., Галумян А.С., Мальцев Д.В. — Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 43, №1, с. 43–46.
12. Бункин А.Ф., Галумян А.С., Мальцев Д.В., Сурский К.О. — Квантовая электроника, 1986, т. 13, №7, с. 1317–1318.
13. Бункин А.Ф., Галумян А.С., Мальцев Д.В., Сурский К.О., Шапиро Г.Я. — Квантовая электроника, 1987, т. 14, №7, с. 1501–1506.
14. Бункин А.Ф., Галумян А.С., Жупанов Х.А., Мальцев Д.В., Сурский К.О. — Изв. АН СССР. Сер. Физич., 1987, т. 23, №8, с. 1256–1262.
15. Бункин А.Ф., Галумян А.С., Мальцев Д.В., Сурский К.О., Стрельцов В.Н. — Квантовая электроника, 1987, т. 14, №3, с. 633–636.
16. Валянский С.И., Верещагин К.А., Волков А.Ю., Илюхин А.А., Пашинин П.П., Смирнов В.В., Фабелинский В.И. Локальная невозмущающая диагностика параметров газовых сред. — В кн.: Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния в кристаллах и газах. — Труды ИОФАН. — М.: Наука, 1986, с. 117–136.
17. Бункин А.Ф., Коротеев Н.И. — УФН, 1981, т. 134, №1, с. 93–123.
18. Hall R.J., Sckbret A.C. — Optical Eng., 1981, v. 20, №4, p. 494–499.
19. Бункин А.Ф., Галумян А.С., Мальцев Д.В., Сурский К.О. — Квантовая электроника, 1985, т. 12, №10, с. 2182–2185.
20. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях/Под ред. А. Вебера. — М.: Мир, 1982.
21. Greenhalh D.A., Hall R.J., Porter F.M., England W.A. — J. Raman. Spectr., 1984, v. 15, №2, p. 71–79.

Институт общей физики  
АН СССР, г. Москва

Поступила в редакцию  
24 сентября 1987 г.

A.F. Bunkin. **Remote sensing of the atmosphere and ocean by four photon raman spectroscopy.**

The paper reviews the experimental results pertaining to the remote spectroscopy the Raman resonance induced Kerr-effect. The possibility of sea oil pollution detection and atmospheric temperature measurement is discussed. The experimental arrangements are shown.