

О.К. Войцеховская, К.А. Замараев, И.И. Ипполитов

МИКРОВОЛНОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ—НОВЫЙ ПОДХОД

Рассматривается способ увеличения коэффициента поглощения слабой линии, основанный на изменении за-селенности нижнего уровня перехода под действием импульса оптической накачки. На примере молекулы H_2O показано, что коэффициент поглощения слабого микроволнового перехода в горячей полосе 010–010 может быть увеличен при действии импульса накачки СО-лазера с энергией 100 мДж и длительностью 10^{-7} с в 10^5 – 10^6 раз.

При таком подходе появляется возможность исследовать спектральные линии, образованные переходами с высокими значениями квантовых чисел, не регистрируемые в обычных условиях.

Предлагается метод измерения содержания определенной примеси в сложной газовой смеси, основанный на индуцированном увеличении коэффициента поглощения микроволнового перехода под действием импульса инфракрасной или оптической накачки. Метод позволяет существенно увеличить концентрационную чувствительность в сравнении с обычно применяемым способом измерения в центре и вне линии поглощения и эффективно избавиться от мешающего поглощения других газов.

Методы измерения концентрации газовых примесей в атмосфере, использующие поглощение электромагнитных волн в отдельных спектральных линиях, получили интенсивное развитие [1]. При этом используется практически весь диапазон электромагнитных волн: микроволновый [2], инфракрасный [3], видимый [4], ультрафиолетовый [5]. Каждый из участков спектра имеет свои специфические особенности, однако суть метода сохраняется: если через исследуемый объем атмосферы проходит излучение мощностью $P(\lambda_1)$ в линии поглощения и мощностью $P(\lambda_2)$ в окне прозрачности, то концентрация поглощающего газа может быть записана как [1]

$$N = \frac{\ln P(\lambda_2) - \ln P(\lambda_1)}{[\kappa(\lambda_1) - \kappa(\lambda_2)] R}, \quad (1)$$

где R — длина измерительной трассы; $k(\lambda_1)$ и $k(\lambda_2)$ — коэффициенты поглощения в центре линии и в окне прозрачности. Из (1) следует, что для заданного уровня измеряемой в эксперименте величины $\ln P(\lambda_2) - \ln P(\lambda_1)$ и при фиксированном R концентрационная чувствительность метода зависит от величины контраста между коэффициентами поглощения в линии и вне ее. Для источников излучения с фиксированной или дискретно перестраиваемой длиной волны ограничиваются теми значениями $\Delta k = k(\lambda_1) - k(\lambda_2)$, которые обусловлены случайными совпадениями центров линий источника и линии поглощения [6]. Для непрерывно перестраиваемых источников имеется возможность точной настройки линии излучения в центр линии поглощения [7]. Однако и в этом случае возможности газоанализатора ограничиваются реальными спектральными параметрами используемой для анализа линии поглощения. Кроме того, для сложных газовых смесей, каковой является атмосфера, имеет место перекрывание линий поглощения исследуемой молекулы с линиями поглощения, относящимися к молекулам сторонних газов, и это приводит к ограничению точности измерений.

В настоящем сообщении предлагается метод, который позволяет существенно повысить чувствительность газоанализа путем инициируемого увеличения дифференциального поглощения Δk и практически исключить влияние интерференции в поглощении за счет сторонних газов. Метод основан на индуцированном увеличении коэффициента поглощения микроволнового перехода под действием импульса инфракрасной или оптической накачки. Близкий по смыслу подход к дистанционному газоанализу атмосферы был рассмотрен в работе [8].

Метод излагается на примере измерения влажности атмосферы с использованием микроволнового диапазона длин волн.

Изучению микроволнового спектра поглощения атмосферы посвящено много работ. Как отмечалось в [9], молекулярное поглощение микроволн в основном обусловлено мономерами и димерами H_2O и молекулярным кислородом. Поглощение молекулами CO , NO , NO_2 , N_2O , SO_2 , O_3 значительно меньше, чем молекулами H_2O из-за малости их дипольных моментов ($\sim 0,1 \cdot 10^{-18}$ CGSE против $1,88 \cdot 10^{-18}$ CGSE для H_2O) и их низкой концентрации в атмосфере, так что верхняя граница отношения их коэффициентов поглощения к коэффициенту поглощения H_2O составляет 10^{-3} . Вид спектров поглощения H_2O и O_2 в интервале волновых чисел 0 – 7 cm^{-1} ($\lambda > 0,143 \text{ см}$) приведен на рис. 1. Кривая 1 на этом рисунке представляет результат расчета спектрального поглощения H_2O [9], причем авторы учли в расчетах поглощение мономерами и димерами H_2O и использовали модифицированную форму линии, полученную из решения кинетического уравнения. Большинство линий поглощения кислорода для диапазона 0 – 7 cm^{-1} группируются вблизи волнового числа $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$. Вычисленный спектр поглощения кислородом представлен на рис. 1 кривой 2 [10]. Из рис. 1 видно, что имеет ме-

сто упоминавшееся выше наложение спектров поглощения H_2O и O_2 , так что при измерениях влажности необходимо корректно исключить мешающее влияние кислорода. В расчетах коэффициента поглощения H_2O , приведенных на рис. 1, учитывалось большое количество линий поглощения водяного пара, наиболее длинноволновой из которых является линия с $\lambda = 1,35 \text{ см}$ (переход $5_{-1} - 6_{-5}$).

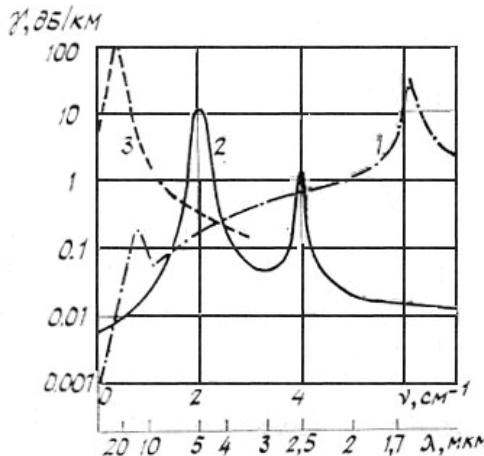


Рис. 1. Спектр поглощения атмосферы для интервала волновых чисел $0 - 7 \text{ см}^{-1}$; 1 – поглощение H_2O ; 2 – поглощение O_2 ; 3 – индуцированное поглощение H_2O

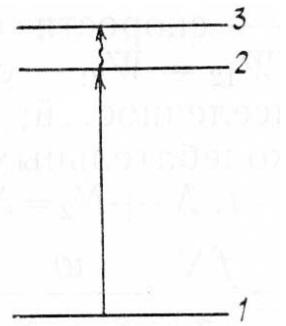


Рис. 2. Схема переходов в молекуле. Уровень 1 принадлежит колебательному состоянию 000, уровни 2, 3 – колебательному состоянию 010

Введем теперь в рассмотрение вращательную линию $3_{-3} - 4_{-1}$, центрированную при $\Delta\nu = 0,4007 \text{ см}^{-1}$ и принадлежащую горячей полосе 010 – 010 молекулы H_2O . В обычных атмосферных условиях интенсивность этой линии является очень низкой в связи с тем, что Больцмановские населенности состояний $010_{3,-3}$ и $010_{4,-1}$ с энергиями соответственно $1907, 6163 \text{ см}^{-1}$ и $1908, 0170 \text{ см}^{-1}$ очень малы и практически одинаковы, так что рассчитанный по методике, изложенной в [11], коэффициент ослабления составляет всего $9,11 \cdot 10^{-5} \text{ дБ/км}$ при влажности $\rho = 7,5 \text{ г/м}^3$ и $T = 300^\circ\text{K}$.

Рассмотрим схему переходов, изображенную на рис. 2. Если, подобно тому, как это делается в известных схемах двойного резонанса [12], на молекулу H_2O воздействовать импульсом излучения, резонансным частоте перехода $1 \rightarrow 2$, то населенности уровней 2 и 3 изменятся и изменится коэффициент поглощения, связанный с переходом между этими уровнями. При длительности импульса накачки, большем времени релаксации в системе уровней 1 и 2, устанавливается новое стационарное состояние и в этих условиях разность населенностей уровней 2 и 3, определяющая наряду с вероятностью перехода величину микроволнового коэффициента поглощения, существенно возрастает. Важно отметить, что в этом процессе вклад поглощения, обусловленный интерферирующими примесями, остается тем же, что и до процесса накачки, и может быть легко исключен в процессе измерения.

Выбор метода для описания динамики населенностей энергетических уровней зависит от длительности импульса накачки. Действительно, для нормальных атмосферных условий ($P = 1 \text{ атм}$, $T = 300^\circ\text{K}$) характерные полуширины спектральных линий молекул составляют $\gamma \approx 0,1 \text{ см}^{-1}$. Тогда время релаксации поляризации $T_2 \sim (2\pi\gamma)^{-1} \sim 5 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ близко ко времени свободного пробега между двумя последовательными соударениями. Следовательно, для импульсов накачки, для которых $\tau \gg T_2$, эффекты когерентности несущественны и для описания динамики населенностей можно воспользоваться уравнениями баланса. В случае, когда действует импульс накачки прямоугольной формы, резонансный переход $1 \rightarrow 2$, эти уравнения можно записать в виде:

$$\begin{aligned}\dot{n}_1 &= -(w + \kappa_R)n_1 + w n_2 + f_1 \kappa_R N_1 + f \kappa_V N_2, \\ \dot{n}_2 &= w n_1 - (w + \kappa_R + \kappa_V)n_2 + f_2 \kappa_R N_2, \\ \dot{n}_3 &= -(\kappa_R + \kappa_V)n_3 + f_3 \kappa_R N_2.\end{aligned}\quad (2)$$

Здесь κ_R , κ_V – скорости вращательной и $V-T$ -релаксации соответственно; $W = W_{12} = W_{21}$ – скорость накачки; f_1 , f_2 , f_3 – Больцмановские факторы населенностей; N_1 и N_2 – полные населенности нижнего и верхнего колебательных состояний. Решения системы (2) для случая $f_1 = f_2 = f_3 = f$, $N_1 + N_2 = N = \text{const}$ имеют вид [13]:

$$n_{1,2}(t) = n_{1,2}^{\text{cr}} \pm \frac{fN}{z} \frac{w}{s_3 - s_2} \{s_3(s_2 + \kappa_V + f\kappa_R)e^{s_2 t} - s_2(s_3 + \kappa_V + f\kappa_R)e^{s_3 t}\}, \quad (3)$$

$$n_3(t) = n_3^{\text{cr}} - \frac{f^2 N}{z} \frac{w \kappa_R}{s_3 - s_2} \{s_3 e^{s_2 t} - s_2 e^{s_3 t}\}, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned}
 n_1^{\text{cr}} &= \frac{fN}{z} (\kappa_V \kappa_R + \kappa_V w + f \kappa_R w), \\
 n_2^{\text{cr}} &= \frac{fN}{z} (w \kappa_V + f \kappa_R w), \\
 n_3^{\text{cr}} &= \frac{f^2 N}{z} \cdot w \cdot \kappa_R, \\
 z &= \kappa_V \kappa_R + 2\kappa_V w + 2f \kappa_R w, \\
 s_{2,3} &= -\frac{\kappa_R}{2} (1 \mp F) - \frac{\kappa_V}{2} (1 \pm F) - w (1 \mp F), \quad F = \left\{ 1 - \frac{8f \kappa_R w}{(2w + \kappa_R - \kappa_V)^2} \right\}^{1/2}.
 \end{aligned} \tag{4'}$$

Из (3), (4) найдем:

$$n_2(t) - n_3(t) = \frac{fN}{z} w \kappa_V - \frac{fN}{z} \frac{w}{s_3 - s_2} \{s_3(s_2 + \kappa_V) e^{s_2 t} - s_2(s_3 + \kappa_V) e^{s_3 t}\}. \tag{5}$$

Для оценки коэффициента поглощения в центре перехода $2 \rightarrow 3$ воспользуемся лоренцовским контуром линии, поскольку, согласно [9] в центре перехода форма линии удовлетворительно описывается этим распределением. Тогда

$$K_{23} = \frac{S_{23}}{\pi \Delta v_{23}}, \tag{6}$$

где $\Delta v_{23}(\text{cm}^{-1})$ — полуширина линии перехода $2 \rightarrow 3$ и

$$S_{23} = \frac{8\pi^3}{3hc} v_{23} (n_2 - n_3) \cdot |\mu_{23}|^2 \tag{7}$$

— ее интенсивность.

Из (5) — (7) находим сечение поглощения в центре перехода $2 \rightarrow 3$

$$\sigma_{23} = \frac{\kappa_{23}}{N} = \frac{8\pi^2}{3 \cdot hc \Delta v} \cdot v_{23} \frac{fw}{z} \left\{ \kappa_V - \frac{1}{s_3 - s_2} [s_3(s_2 + \kappa_V) e^{s_2 t} - s_2(s_3 + \kappa_V) e^{s_3 t}] \right\} \cdot |\mu_{23}|^2. \tag{8}$$

Введем величину

$$K = \frac{K_{23}(t)}{K_{23}^0} = \frac{n_2(t) - n_3(t)}{n_2^0 - n_3^0} = \frac{N}{n_2^0 - n_3^0} \frac{fw}{z} \left\{ \kappa_V - \frac{1}{s_3 - s_2} [s_3(s_2 + \kappa_V) e^{s_2 t} - s_2(s_3 + \kappa_V) e^{s_3 t}] \right\}, \tag{9}$$

представляющую собой изменение коэффициента поглощения на переходе $2 \rightarrow 3$ при действии импульса накачки на переходе $1 \rightarrow 2$; n_2^0 и n_3^0 — Больцмановские населенности уровней 2 и 3 соответственно.

Связь сечения поглощения с обычно применяемым в микроволновой спектроскопии погонным коэффициентом ослабления γ дБ/км имеет вид:

$$\gamma_{23} = \gamma_{23}^0 \cdot N \cdot 10^6 \lg e. \tag{10}$$

Из (8) — (10) найдем

$$\gamma_{23} = K \gamma_{23}^0. \tag{11}$$

Для дальнейших оценок конкретизируем схему переходов на рис. 2.

Табл. 1 дает характеристики возможных колебательно-вращательных переходов из вращательных состояний основного колебательного уровня 000 H_2O в состояние $J'_r = 3_3$ колебательного уровня 010 .

Колебательно-вращательные переходы H_2O $000_{J''=0, \tau''=0} \rightarrow 010_{J'=3, \tau'=3}$, частоты которых близки к частотам генерации линий СО–лазера (v , $\Delta v - \text{см}^{-1}$, $S - \text{см}^{-1}/\text{г} \cdot \text{см}^{-2}$, $T=300^\circ\text{K}$)

$J''\tau''$	v_{12} [14]	S [11]	Δv [15]	L [11]	$v_{\text{лаз}}$ [16]
2_1	1772,7145	5277,47	0,0841	2,386	1772,861
3^-_3	1770,8545	33,838	0,0874	0,0214	1772,0917
3_1	1695,4598	1681,68	0,0835	1,053	1696,179
4^-_1	1607,2539	155,86	0,0829	0,1437	1607,241
4_3	1419,5084	3274,50	0,0683	3,395	1413,133

В табл. 1 приведены помимо центров линии v_{12} их интенсивности S , полуширины за счет столкновений Δv , силы линий L , а также частоты СО–лазера, $v_{\text{лаз}}$, более близкие к рассматриваемым переходам. Из таблицы видно, что наилучшие совпадения центра линии поглощения и линии генерации СО–лазера имеют место для переходов $000_{21} \rightarrow 010_{33}$ и $000_{4-1} \rightarrow 010_{33}$.

Но при выборе конкретного рабочего перехода, накачивающего уровень 2 (рис. 2), следует принимать во внимание следующее.

Переход с большей силой линии предпочтительней вследствие того, что условия насыщения для него достигаются при меньших энергиях лазерного импульса. Вместе с тем значительная интенсивность линии поглощения на переходе $1 \rightarrow 2$ приводит к сильному поглощению па накачивающей частоте (даже в условиях насыщения) и соответственно к сокращению дальности зондирования.

Далее в качестве примера проведем расчет величины коэффициента усиления $K(t)$, определенной формулой (9), для перехода $000_{21} \rightarrow 010_{33}$.

Нашей дальнейшей задачей является численный расчет величины $K(t)$, определенной формулой (9). Для выбранной схемы уровней $\frac{N}{n_2^0 - n_3^0} = 3 \cdot 10^8$, скорость накачки w определяется выражением:

$$w = B_{12} \cdot \rho_v^-, \quad (12)$$

где $B_{12} = \frac{64\pi^4 \cdot v_{12}^2 \cdot g_1}{3h} |\mu_{12}|^2$ — коэффициент Эйнштейна для индуцированного перехода; $\rho_v^- = \frac{E_0}{S^0 \cdot c \cdot \tau \cdot \Delta v} -$

объемная спектральная плотность энергии. В последнем выражении E_0 — энергия импульса накачки, эрг; S^0 — площадь поперечного сечения импульса, см^2 ; τ — длительность импульса, с; c — скорость света; Δv — ширина спектра генерации, см^{-1} .

Для молекулы типа асимметричного волчка имеем [17] $|\mu_{12}|^2 = |\langle 010 | \mu | 000 \rangle|^2 \cdot L$, где L — сила, $|\langle 010 | \mu | 000 \rangle|^2$ — квадрат колебательного матричного элемента дипольного момента, оценка которого по интегральной интенсивности полосы $000 \rightarrow 010$ дает величину $1,6 \cdot 10^{-38} \text{ см}^5 \cdot \text{г} \cdot \text{с}^{-1}$. С учетом занесения $L = 2,386$ из табл. 1 найдем $|\mu_{12}|^2 = 3,8 \cdot 10^{-38} \text{ см}^5 \cdot \text{г} \cdot \text{с}^{-1}$. Тогда, например, для $E_0 = 0,1 \text{ Дж}$, $\tau = 10^{-7} \text{ с}$, $\Delta v = 0,1 \text{ см}^{-1}$, $S^0 = 10 \text{ см}^2$ найдем $W = 8 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Больцмановский фактор f для рассматриваемых уровней может быть принят $f = 10^{-2}$. Скорость вращательной релаксации $K_R = \tau_R^{-1}$, где τ_R — время вращательной релаксации. Его точное значение для состояния 010_{33} (молекулы H_2O неизвестно, поэтому дальнейшие оценки основываются на экспериментальных данных, обзор которых выполнен в работе [18]). Измерение времени вращательной релаксации в смесях $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ дали значения $\tau_R = (1,02 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ с}$. Близкое к этому значение получается и из теоретических оценок, которые дают для времени вращательной релаксации простых молекул величину $\tau_{\text{вр}} = (5 \div 10) \tau_{\text{пр}}$, где $\tau_{\text{пр}}$ — время между двумя последовательными столкновениями молекул в газе. Исходя из этого, примем для дальнейших оценок $k_R = 10^9 \text{ с}^{-1}$. Для скорости $V-T$ -релаксации, основываясь на данных, приведенных в [18], примем $k_V = 10^6 \text{ с}^{-1}$.

Рис. 3 показывает зависимость $\lg K$ от времени для трех различных скоростей накачки $W = 8 \cdot 10^7, 8 \cdot 10^8, 8 \cdot 10^9 (\text{с}^{-1})$ и значений $f = 10^{-2}, K_R = 10^9 \text{ с}^{-1}, K_V = 10^6 \text{ с}^{-1}$. Отсюда видно, что коэффициент усиления в поглощении K па переходе $2 \rightarrow 3$ достигает величины $\sim 10^5 \div 10^6$ от значения поглощения, определяемого больцмановским распределением молекул по вращательным уровням в отсутствие накачки. Величина погонного коэффициента ослабления в последнем случае, вычисленная по (10) для абсолютной влажности $\rho = 7,5 \text{ г}/\text{м}^3$ и $T = 300^\circ\text{K}$ составляет $9,11 \cdot 10^{-5} \text{ дБ}/\text{км}$, в то время как в течение импульса накачки в зависимости от W достигает $\sim (90 \div 100) \text{ дБ}/\text{км}$. Соответствующее изменение в спектре поглощения представлено кривой 3 на рис. 1, вычисленной со средним на интервале $1 \div 100 \text{ нс}$ значением K , рассчитанным для скорости накачки $W = 8 \cdot 10^9$. Параметры лазерного импульса накачки, определяющие эту скорость, составляют $E_0 = 1 \text{ Дж}$, $\Delta v = 0,1 \text{ см}^{-1}$, $S^0 = 10 \text{ см}^2$.

Таким образом, в локальных объемах за счет резонансной накачки импульсом лазерного излучения возможно искусственно создать существенный контраст поглощения молекулами H_2O на одной частоте микроволнового диапазона.

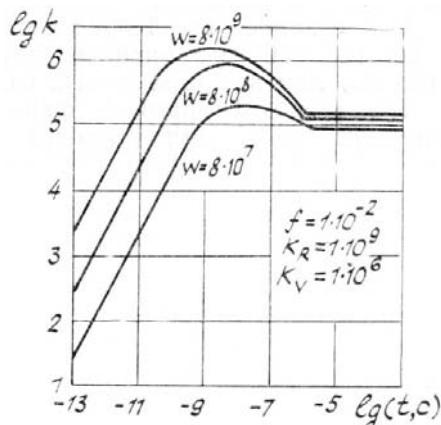


Рис. 3. Динамика коэффициента усиления интенсивности микроволнового перехода под действием импульса накачки

Этот контраст обеспечивает необыкновенно высокую чувствительность обнаружения H_2O в исследуемом объеме в условиях неизменного поглощения на этой спектральной частоте молекулами O_2 .

Для анализа возможностей использования предлагаемого подхода в дистанционном зондировании необходимо рассматривать задачу распространения мощного импульса излучения в условиях нелинейного взаимодействия с атмосферой.

1. Хинкли Э.Д., Ку Р.Т., Келли П.Л. /Под ред. Э. Д. Хинкли. Лазерный контроль атмосферы. — М.: Мир, 1979. — 247 с.
2. Наумова А.П. — Изв. АН СССР, ФАО, 1968, № 2, с 170
3. Вуег R.L. — Opt. and Quant. Electron. 1975, v. 7, № 5, p. 147.
4. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.П., Сапожникова В.А. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии атмосферных газов. Новосибирск: Наука, 1984. — 127 с.
5. Alden M., Edner H., Svanslerg S. — Opt. Lett., 1982, v. 7, № 11, p. 543.
6. Межес Р. /Под ред. Н. Оменетто. Аналитическая лазерная спектроскопия. — М.: Мир, 1982. — 325 с.
7. Астахов В.И., Галактионов В.В., Засавицкий И.И. и др. — Квантовая электроника, 1982, № 3, с. 531.
8. Measures R.M. — Appl. Opt., 1977, v. 16, № 11, p. 3016.
9. Жевакин С.А., Наумов А.П. — Изв. вузов. Радиофизика, 1967, № 9—10, с. 1213.
10. Жевакин С.А., Наумов А.П. — Радиотехника и электроника, 1965, № 6, с. 987.
11. Войцеховская О.К., Макушкин Ю.С., Трифонова Н.Н., Черепанов В.Н. Программа расчета центров и интенсивностей колебательно-вращательных линий молекул типа асимметричного волчка. ГОСФАП, № 004348.
12. Шимода К. /Под ред. Вальтера Г. Лазерная спектроскопия атомов и молекул. — М.: Мир, 1979, с. 192.
13. Замараев К.А., Ипполитов И.И., Петренко В.С. — ЖПС, 1987 (в печати).
14. Quelachvili G. — JOSA, 1983, v. 73, № 2, p. 137.
15. Benedict W.S., Calfee R.F. Line Parameters for the 1.9 and 6.3 Micron Water Vapor Bands. — ESSA. Professional Paper, 1967.
16. Beck R., Englisch N., Gurs K. Tables of Laser Lines in Gases and Vapors. Springer Ser. in Optical Sciences, Springer—Verlag, 1978.
17. Зуев В.Е., Ипполитов И.И., Макушкин Ю.С., Фомин В.В. — Оптика и спектроскопия, 1968, т. 25, с. 36.
18. Пономарев Ю.Н. Ред. журн. Изв. вузов, Физика, 1983, № 8, с. 127. — Томск, 1983. Деп. в ВИНТИ № 737-83.

Институт оптики атмосферы
СО АН СССР, Томск
Сибирский физико-технический
Институт им. В. Д. Кузнецова, Томск

Поступила в редакцию
10 августа 1987 г.

O. K. Voitsekhovskaya, K. A. Zamaraev, I. I. Ippolitov. Microwave Spectroscopy of atmospheric Gases. A New Approach.

The feasibility of enhancing the weak spectral line absorption coefficient through the change of the population of the lower transition level by means of the optical pump pulse is discussed.

For example, the H_2O absorption coefficient for a weak microwave transition in the hot 010—010 band is shown to be increased by a factor of 10^5 — 10^6 using a 100 mJ, 10^{-7} sec pulse from a CO pumping laser.

The proposed approach makes it possible to study the spectral lines due to transitions with high quantum numbers.