

## СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

В.П. Кочанов

## КОНТУР ЛИНИИ НАСЫЩЕННОГО ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ НА КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДАХ МОЛЕКУЛ

Получены простые аналитические выражения для зависящей от времени заселенности верхнего колебательного состояния молекулы, возбуждаемой прямоугольным импульсом резонансного лазерного излучения с произвольной по величине интенсивностью. Учет колебательной релаксации для замкнутой и незамкнутой схем уровней позволил расширить область применимости формул на случай длинных импульсов. Показано, что если фактор относительной заселенности вращательных уровней, комбинирующих с полем, много больше отношения времен вращательной и колебательной релаксации, то насыщение поглощения на колебательном переходе значительно легче достигается длинными импульсами, нежели короткими.

За последнее десятилетие метод лазерной оптико-акустической спектроскопии (ЛОАС) получил значительное развитие [1–3]. Применение его в спектроскопии атмосферных газов с использованием импульсных рубинового лазера и лазера на  $\text{CO}_2$  позволило авторам [4] наблюдать определенные отклонения от режима линейного поглощения света молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Имеющийся экспериментальный материал показывает возможности ЛОАС по изучению нестационарных процессов возбуждения колебательных переходов молекул, нелинейных по интенсивности лазерного излучения.

Теоретическое описание таких процессов применительно к особенностям метода к настоящему времени разработано недостаточно. В частности, в [5–8] не учтена колебательная релаксация молекул, что ограничивает теорию случаем коротких импульсов. В [10, 11], напротив, рассмотрены только вопросы стационарной нелинейной спектроскопии молекул. Приближение, принятое в [9] для учета колебательной релаксации, пригодно лишь для режима слабонасыщенного поглощения.

В данной статье выведены формулы для контура линии оптико-акустического поглощения, учитывающие колебательную релаксацию молекул и пригодные для сопоставления с экспериментами в широком диапазоне длительностей импульсов и интенсивностей лазерного излучения.

Как следует из аппаратной теории метода [1–4], исходной величиной в расчетах регистрируемого сигнала спектрофона является зависящая от времени полная заселенность  $N_2$  верхнего колебательного уровня молекулы, возбуждаемой импульсом лазерного излучения. Вывод выражений для  $N_2(t)$  произведем в следующих стандартных приближениях:

1) Импульс излучения описывается отрезком косинусоиды длительностью  $\tau$  с однородным пространственным распределением интенсивности в поперечном сечении пучка.

2) В описании динамики возбуждения молекулы применимы балансные уравнения в моделях релаксационных констант и сильных вращательно-неупругих столкновений, что ограничивает длительность импульса снизу соотношением  $\tau > (3\div 5) \Gamma^{-1}$ , где  $\Gamma^{-1}$  — время жизни дипольного момента, индуцированного полем на рассматриваемом колебательно-вращательном (КВ) переходе.

3) Радиационной релаксацией можно пренебречь по сравнению со столкновительной, а вращательная релаксация протекает с одинаковыми скоростями  $\gamma = 1/\tau_{\text{вр}}$  во всех состояниях.

В зависимости от конкретной молекулы и перехода колебательная релаксация может осуществляться по разным схемам. Ограничимся рассмотрением двух простых моделей: замкнутой и незамкнутой схем из двух колебательных состояний.

**Замкнутая схема** представима в виде основного (1) и возбужденного (2) колебательных состояний с соответствующими сетками вращательных уровней. Лазерное излучение связывает два вращательных уровня с заселенностями  $n_1$  и  $n_2$ , принадлежащими соответственно нижнему и верхнему колебательным состояниям. Будем считать, что в равновесных условиях до начала действия импульса заселено только основное колебательное состояние.

В принятых предположениях система балансных уравнений имеет вид

$$\begin{cases} \dot{N}_2/\gamma + \varepsilon N_2 = \frac{1}{2} \alpha (n_1 - n_2) \equiv G \\ \dot{N}_1/\gamma - \varepsilon N_2 = -G \\ \dot{n}_1/\gamma + n_1 - qN_1 - \varepsilon qN_2 = -G \\ \dot{n}_2/\gamma + n_2 - qN_2 + \varepsilon n_2 = G \end{cases} \quad \begin{cases} N_2(0) = n_2(0) = 0 \\ N_1(0) = 1 \\ n_1(0) = q \end{cases} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{2\sigma I}{\gamma h \omega q} = \frac{I}{I_{\text{нас}}} = \frac{1}{\gamma \Gamma} \left( \frac{d_{12} E}{\hbar} \right)^2 \left[ 1 + (\Omega/\Gamma)^2 \right]; \quad \varepsilon = \gamma_{\text{вр}}/\gamma,$$

где  $\omega$  — частота лазерного излучения;  $\Omega$  — ее расстройка от частоты резонансного КВ-перехода;  $d_{12}$  — матричный элемент дипольного момента данного КВ-перехода;  $q$  — относительная заселенность рассматриваемых вращательных уровней, принятая одинаковой для обоих колебательных состояний;  $E$  и  $I$  — напряженность электрического поля и интенсивность лазерного излучения;  $\sigma$  — сечение поглощения света на данном КВ-переходе;  $I_{\text{нас}}$  — интенсивность насыщения поглощения;  $\gamma_{VT} = 1/\tau_{VT}$  — скорость колебательно-поступательной релаксации;  $\varepsilon$  — отношение времен вращательной и колебательной релаксации. Величина  $\kappa = \kappa(\Omega)$  есть зависящий от расстройки частоты параметр насыщения индивидуального КВ-перехода мощностью.

Точное решение (1) суть

$$N_2(t) = \frac{1}{2} q \kappa F(t), \quad (2)$$

$$F(t) = \begin{cases} (1 + \varepsilon) / \prod_{i=1}^3 s_i - \sum_{i=1}^3 (1 + \varepsilon - s_i) (1 - s_i) (p_i/s_i) e^{-s_i \gamma t} / \prod_{i=1}^3 p_i, & 0 \leq t \leq \tau \\ F(\tau) \exp[-\gamma_{VT}(t - \tau)], & t \geq \tau, \end{cases}$$

$$p_1 = s_2 - s_3, \quad p_2 = s_1 - s_3, \quad p_3 = s_1 - s_2,$$

где  $s_i$ ,  $i = 1 \div 3$  — взятые со знаком минус корни характеристического уравнения

$$s^3 + a s^2 + b s + c = 0; \quad (3)$$

$$a = 2 + \kappa + 2\varepsilon; \quad b = 1 + 3\varepsilon + \varepsilon^2 + \kappa \left( 1 + \frac{3}{2} \varepsilon + q - \frac{1}{2} \varepsilon q \right);$$

$$c = \varepsilon + \varepsilon^2 + \kappa \left( \varepsilon + q + \frac{1}{2} \varepsilon^2 - \frac{1}{2} \varepsilon^2 q \right).$$

При  $\gamma t \leq 1$  выражение (2) для  $F(t \leq \tau)$  с относительной погрешностью  $\leq 4\%$  представимо в виде

$$F(t) = \gamma t + \frac{1}{2} (\gamma t)^2 (2 + \varepsilon - s_1 - s_2) + \frac{1}{6} (\gamma t)^3 (1 + \varepsilon - s_1) (1 - s_1) (s_1^2 p_1 - s_2^2 p_2 + s_3^2 p_3) / (p_1 p_2 p_3). \quad (4)$$

Из (4) и (2) следует, что для длительностей импульса  $\tau$ , меньших времени вращательной релаксации  $\tau_{\text{вр}}$ , с учетом только основного члена разложения  $F(t)$  (4)  $N_2(\Omega) \approx \frac{1}{2} q \kappa(\Omega) \gamma t$ , т. е. контур линии поглощения полностью определяется зависимостью  $\kappa(\Omega)$  и насыщение колебательного перехода не успевает происходить даже при больших интенсивностях излучения  $I > I_{\text{нас}}$ .

Воспользовавшись малостью  $\varepsilon$ ,  $q \ll 1$  [1–4], можно получить следующие приближенные решения кубического уравнения (3):

$$\begin{cases} s_1 = \varepsilon + \kappa q; \\ s_2 \approx 1 + \frac{1}{2} (\kappa + \varepsilon - Q) - \frac{1}{2} \kappa q - \frac{1}{4} (\kappa - \varepsilon) Q; \\ s_3 = 1 + \frac{1}{2} (\kappa + \varepsilon + Q) - \frac{1}{2} \kappa q + \frac{1}{4} (\kappa - \varepsilon) Q; \quad 0 \leq \kappa \sim \varepsilon, \quad q \ll 1; \\ Q = \sqrt{\kappa^2 + \varepsilon^2}; \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} s_1 = \varepsilon + q \frac{\kappa}{1 + \kappa} - \frac{\varepsilon^2}{1 + \kappa} - \frac{1}{2} \varepsilon q \frac{\kappa^2}{(1 + \kappa)^2} + q^2 \frac{\kappa^2}{(1 + \kappa)^3}; \\ s_2 = 1 + \frac{1}{2} \varepsilon + \frac{3}{4} \frac{\varepsilon^2}{\kappa}; \\ s_3 = 1 + \kappa + \frac{1}{2} \varepsilon - q \frac{\kappa}{1 + \kappa} - \frac{1}{4} \varepsilon^2 \frac{3 - \kappa}{\kappa(1 + \kappa)} + \\ + \frac{1}{2} \varepsilon q \frac{\kappa^2}{(1 + \kappa)^2} - q^2 \frac{\kappa^2}{(1 + \kappa)^3}, \quad \varepsilon, \varepsilon^2/q \ll \kappa < \infty. \end{cases} \quad (6)$$

В результате подстановки (6) в (2) имеем

$$N_2(t) = \begin{cases} \frac{1}{2} r \frac{x}{1+x(1+r)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{1+x(1+r)}{1+x} \gamma_{VT} t\right) + O(\varepsilon, q) \right], & 0 \leq t \leq \tau; \\ N_2(\tau) \exp[-\gamma_{VT}(t-\tau)], & t \geq \tau; \quad r \equiv q/\varepsilon. \end{cases} \quad (7)$$

В случае применимости (5) формула для  $N_2(t)$  следует из выражения (7), если пренебречь в нем членами  $\sim x$  в сравнении с единицей.

При анализе особенностей насыщения в крыльях линий следует учитывать, что формула (7) справедлива для расстройек частот  $\Omega$ , определяемых соотношением

$$\Omega^2 \ll \Omega_m \equiv \Gamma^2 x_0 / \max(\varepsilon, \varepsilon^2/q); \quad x_0 \equiv x(0). \quad (8)$$

В случае  $\Omega \geq \Omega_m$  необходимо использовать (5) и соответствующую модификацию (7), оговоренную выше.

Рассматривая решение (7) на временах

$$\tau_{\text{вп}} < t \ll t_c \equiv 1/(\gamma_{VT} + q\gamma) = \tau_{VT}/(1+r), \quad (9)$$

из (7) получаем

$$N_2(t) \simeq \frac{1}{2} q\gamma t \frac{x}{1+x} = \frac{1}{2} q\gamma t x_0 \Gamma^2 / [\Gamma^2(1+x_0) + \Omega^2], \quad t \leq \tau. \quad (10)$$

Частотная зависимость  $N_2(\Omega)$  (10) тождественна форме линии Карплуса—Швингера [12] для насыщенного поглощения на двухуровневом переходе. Параметр насыщения  $x_0$  при этом определяется характеристиками индивидуального КВ-перехода, т. е. величинами  $I$ ,  $d_{12}$ ,  $\Gamma$  и  $\gamma$  (1).

В случае  $t \gg t_c$  выражение (7) сводится к стационарному пределу

$$N_2(t) = \frac{1}{2} r \frac{x}{1+x(1+r)}, \quad t_c \ll t \leq \tau. \quad (11)$$

Форма линии поглощения вновь приобретает Карплус-Швингеровский вид, но с параметром насыщения, в  $1+r$  раз большим  $x_0$ . Следовательно, в случае медленной колебательной релаксации, когда  $r \gg 1$ , насыщение колебательного перехода достигается с помощью импульсов длительностью  $\tau \geq t_c$  при значительно меньших интенсивностях, чем для более коротких импульсов. Вместо константы вращательной релаксации  $\gamma$  в параметре насыщения при этом фигурирует величина  $\gamma_{VT}/q \ll \gamma$ .

Отметим, что характеристическое время  $t_c$  (9), регулирующее переход к предельным случаям (10), (11), может быть много меньшим времени колебательной релаксации, если последняя осуществляется значительно медленнее вращательной. С достоверностью это происходит при  $\gamma_{VT} \ll \gamma q$ , т. е.  $\varepsilon \ll q$  ( $r \gg 1$ ). Учет данного обстоятельства, а также возможно значительного различия параметров насыщения для случаев коротких и длинных импульсов необходим, в частности, при определении фактора заселенности КВ-переходов молекул методом насыщения поглощения лазерным излучением, предложенным в [6].

**Незамкнутая схема уровней** отличается от замкнутой тем, что рассматриваемые колебательные состояния 1 и 2 находятся в соседстве с другими и между ними происходит постоянное перераспределение заселенностей за счет столкновений, приводящее систему к равновесию. Будем считать также, что нижнее состояние 1 не является основным.

Система балансных уравнений для заселенностей в указанных условиях и ранее принятых обозначениях имеет вид

$$\begin{cases} \dot{N}_2/\gamma + \varepsilon(N_2 - N_2^0) = \frac{1}{2} x(n_1 - n_2) \equiv G \\ \dot{N}_1/\gamma + \varepsilon(N_1 - N_1^0) = -G \\ \dot{n}_1/\gamma + (1 + \varepsilon)n_1 - q(N_1 - \varepsilon N_1^0) = -G \\ \dot{n}_2/\gamma + (1 + \varepsilon)n_2 - q(N_2 - \varepsilon N_2^0) = G \end{cases} \quad \begin{cases} N_1(0) = N_1^0 \\ N_2(0) = N_2^0 \\ n_1(0) = qN_1^0 \\ n_2(0) = qN_2^0, \end{cases} \quad (12)$$

где  $N_{1,2}^0$  – равновесные значения заселенностей колебательных состояний 1 и 2. Ее точным решением является

$$\Delta N_2(t) \equiv N_2(t) - N_2^0 = \frac{1}{2} (N_1^0 - N_2^0) q \kappa F(t),$$

$$F(t) = \begin{cases} \frac{1+\varepsilon}{s_1 s_2} - \frac{1+\varepsilon-s_1}{s_1(s_2-s_1)} e^{-s_1 \gamma t} + \frac{1+\varepsilon-s_2}{s_2(s_2-s_1)} e^{-s_2 \gamma t}, & 0 \leq t \leq \tau \\ F(\tau) \exp[-\gamma_{VT}(t-\tau)], & t \geq \tau; \end{cases} \quad (13)$$

$$s_{1,2} = \frac{1}{2} b \mp \sqrt{\frac{1}{4} b^2 - c},$$

$$b = 1 + \kappa + 2\varepsilon, \quad c = \varepsilon + \varepsilon^2 + \kappa(\varepsilon + q).$$

Разложение экспонент в (13) в ряд при  $\gamma t \ll 1$  дает

$$F(t) \simeq \gamma t + \frac{1}{2} (\gamma t)^2 (1 + \varepsilon - s_1 - s_2), \quad 0 \leq t \leq \tau. \quad (14)$$

Вычисление  $s_{1,2}$ , являющихся корнями квадратного характеристического уравнения, с использованием малости  $\varepsilon$ ,  $q \ll 1$  и последующая их подстановка в выражение для  $F(t)$  (13) приводит к формуле для  $\Delta N_2(t)$ , совпадающей с (7) с точностью до членов порядка  $O(\varepsilon, q)$ . Таким образом, формулы (7)–(11) и проистекающие из них выводы о характере насыщения остаются в силе также и для незамкнутой системы из двух колебательных состояний. Тот, вообще говоря, заранее не очевидный факт, что основные особенности насыщения КВ-переходов молекул не зависят от схемы колебательной релаксации, говорит об определяющей роли в механизме насыщения прежде всего наличия двух каналов релаксации – быстрого (вращательная релаксация) и медленного (колебательная).

Вышерассмотренная ситуация характеризуется лорентцевским (столкновительным) типом уширения линий. Вместе с тем в случае малых давлений уширяющих газов преобладает доплеровское уширение, когда  $\gamma_{VT}, \gamma, \Gamma \leq \kappa \bar{v}$ , где  $\kappa$  – волновое число излучения,  $\bar{v}$  – среднетепловая скорость поглощающей молекулы. При этом формулы (2), (4), (7), (10), (11), (13), (14) подлежат усреднению по скоростям  $v$ . Последнее осуществляется путем замены в  $\kappa(\Omega)$  расстройки частот  $\Omega$  на  $\Omega - \kappa v$  и интегрирования по  $v$  от  $-\infty$  до  $\infty$  выражений для  $N_2(v)$  и  $\Delta N_2(v)$ , умноженных на максвелловское распределение по скоростям  $W_M(v) = \exp[-(v/\bar{v})^2] / \sqrt{\pi} \bar{v}$ .

Далее выведем формулу для регистрируемого сигнала спектрофона. Как известно [1–4], электрический сигнал спектрофона пропорционален максимальной величине прироста давления  $\Delta P$  вследствие перехода в теплоэнергии возбуждения молекул лазерным импульсом. Временная зависимость  $\Delta P(t)$  описывается уравнением [13, 3, 8]

$$\frac{d\Delta P}{dt} = \frac{2}{3} \hbar \omega \gamma_{VT} N(t) + \gamma_T \Delta P, \quad (15)$$

где  $\gamma_T = 1/\tau_T$  – скорость тепловой релаксации спектрофона,  $N(t)$  – плотность возбужденных молекул, определяемая выражениями для  $N_2(t)$ ,  $\Delta N_2(t)$ . Представим  $N(t)$  в виде

$$N(t) = \frac{1}{2} n q \kappa F(t),$$

$$F(t) = \begin{cases} \kappa_0 - \sum_{i=1}^m \kappa_i \exp(-s_i \gamma t), & 0 \leq t \leq \tau \\ F(\tau) \exp[-\gamma_{VT}(t-\tau)], & t \geq \tau, \end{cases} \quad (16)$$

где  $n$  обозначает плотность поглощающих излучение молекул в основном состоянии в случае замкнутой схемы уровней и разность плотностей молекул в колебательных состояниях 1 и 2 для незамкнутой схемы в условиях равновесия; величины  $m$ ,  $\kappa_i$ ,  $s_i$ ,  $i = 0 \div m$  определяются формулами (2), (5), (6), (13). После этого находим максимальное во времени значение решения (15)  $\Delta P_{\max}$ :

$$\Delta P_{\max} = \alpha (1 - \beta) A (\beta A/B)^{\frac{1}{1-\beta}}; \quad (17)$$

$$\alpha = \frac{1}{3} \hbar \omega n q; \quad \beta = \gamma_T / \gamma_{VT}; \quad B = F(\tau) / (1 - \beta); \quad A = B + \tilde{F}(\tau);$$

$$\tilde{F}(\tau) = \gamma_{VT} \int_0^{\tau} F(t) e^{\gamma t} dt = \kappa_0 (e^{\gamma \tau} - 1) / \beta - \varepsilon \sum_{i=1}^m \frac{\kappa_i}{s_i - \beta \varepsilon} \{1 - \exp[-(s_i \gamma - \gamma_T) \tau]\}.$$

При  $\beta \ll 1$  выражение (17) для  $\Delta P_{\max}$  можно приближенно представить как

$$\Delta P_{\max} \simeq \alpha \kappa A [1 + \beta \ln(A\beta/Be)]. \quad (18)$$

Далее сделаем некоторые числовые оценки  $\tau_T, \varepsilon$  и  $q$ . Как следует из [3],

$$\tau_T \simeq 0,174 \rho R^2 C_V / K, \quad (19)$$

где  $\rho$  — плотность возмущающего газа;  $R$  — радиус ячейки спектрофона;  $C_V$  — теплоемкость газа при постоянном объеме;  $K$  — его теплопроводность. Подставляя в (19) справочные значения  $C_V$  и  $K$ , для  $T = 273^\circ\text{K}$ ,  $R = 0,5$  см и уширения воздухом имеем  $\tau_T = 0,16$  с · атм<sup>-1</sup> ·  $P$ , где  $P$  — давление газа. Принимая в качестве характерных значений для поглощающего газа  $\gamma_{VT} \simeq 10^{-6}$  с<sup>-1</sup> · атм<sup>-1</sup> ·  $P$  [4], получим  $\beta \simeq 1,6 \cdot 10^{-7}$  при  $P = 1$  атм и  $\beta = 1$  при  $P = 4 \cdot 10^{-4}$  атм = 0,3 Торр. Поскольку, как упоминалось выше, балансные уравнения применимы при  $\tau \gtrsim (3-5) \Gamma^{-1}$ , то, полагая  $\Gamma \gtrsim 2\pi \cdot 0,1$  см<sup>-1</sup> · атм<sup>-1</sup> ·  $P$ , получим  $\tau \gtrsim 2 \cdot 10^{-10}$  с · атм/ $P$ , т.е. равенство  $\beta = 1$  достигается для  $\tau \geq 0,5 \cdot 10^{-6}$  с. Для более коротких импульсов, например,  $\tau = 10^{-8}$  с, параметр  $\beta \leq 0,5 \cdot 10^{-2}$  при  $P \gtrsim 15$  Торр. Таким образом, во многих случаях для сигнала спектрофона применима формула (18), с сохранением в ней только первого члена.

Для большинства молекул при атмосферных условиях  $\gamma \sim 10^9$  с<sup>-1</sup>. Отсюда, ориентируясь на приведенное выше значение  $\gamma_{VT}$ , имеем типичные  $\varepsilon \simeq 10^{-3}$ .

Параметр  $q$  для линейных молекул дается выражением (см., например, [14]):

$$q = \frac{Bhc(2J+1)}{\kappa_B T} \exp[-BhcJ(J+1)/\kappa_B T]. \quad (20)$$

Здесь  $J$  — вращательный момент молекулы,  $\kappa_B$  — постоянная Больцмана,  $B$  — вращательная постоянная. Из (20), например, для лазерного перехода  $10^0-00^1$  CO<sub>2</sub>,  $\lambda = 10,6$  мкм, при  $J = 20$ ,  $B = 0,39$  см<sup>-1</sup> [15],  $T = 293^\circ\text{K}$  следует  $q \simeq 3,5 \cdot 10^{-2}$ . Учитывая также, что  $\gamma_{VT}^{-1}$  (CO<sub>2</sub>)  $\simeq 1 \cdot 10^{-5}$  с · атм/ $P$  [16], получим  $r = q/\varepsilon \simeq 3,5 \cdot 10^2 \gg 1$ . Последнее неравенство означает, что данный переход CO<sub>2</sub> примерно на два порядка легче насытить импульсами длиннее  $t_c = \tau_{VT}/(1+r) \simeq 3 \cdot 10^{-8}$  с/ $P$  (атм), чем импульсами значительно меньшей длительности.

Аналогичная оценка  $q$  для перехода  $4_{-3}(000)-5_{-4}(103)$  H<sub>2</sub>O,  $\lambda = 694,38$  нм основывается на формуле [17]

$$q = \frac{g_i}{Z} \exp(-E_i/\kappa_B T), \quad g_i = 2 - (-1)^{i_i}, \quad (21)$$

$$Z = 2 [\pi (\kappa_B T/hc)^3 / (ABC)]^{1/2} \exp[hc(BC)^{1/2}/4\kappa_B T],$$

где  $i_i$  — квантовое число асимметрического волчка, относящееся к основному состоянию,  $E_i = 224,838$  см<sup>-1</sup> [18] — энергия нижнего уровня  $4_{-3}(000)$ ,  $A = 27,88$  см<sup>-1</sup>,  $B = 14,52$  см<sup>-1</sup> и  $C = 9,28$  см<sup>-1</sup> [18] — вращательные постоянные молекулы H<sub>2</sub>O. Для  $T = 293$  К фактор  $q = 5,8 \cdot 10^{-3}$ . Данные по скорости колебательной релаксации состояния  $103$  H<sub>2</sub>O имеются только для паров воды без примеси буферных газов [19]. Согласно [19]  $\tau_{VT} \simeq 4,2 \cdot 10^{-8}$  с · атм/ $P$ . Полагая, что релаксация состояния  $103$  в атмосфере происходит не медленнее, чем на два порядка величины по сравнению с чистыми парами воды [4] и используя значение  $\tau_{вр} \simeq 10^{-9}$  с · атм/ $P$ , получим  $\varepsilon \gtrsim 4 \cdot 10^{-3}$  и  $r \leq 1$ .

Следовательно, в данной ситуации различия в параметрах насыщения рассматриваемого перехода для  $\tau > t_c$  и  $\tau < t_c$  на порядки величины, как в случае CO<sub>2</sub>, нет.

Автор благодарит В.А. Капитанова, В.В. Лазарева, Ю.Н. Пономарева, Б.А. Тихомирова за обсуждение экспериментальных особенностей ЛОАС.

1. Жаров В. П. //Опико-акустический метод в лазерной спектроскопии. Новые методы спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1982. С. 126–202.
2. Антипов А. Б., Капитанов В. А., Пономарев Ю. Н., Сапожникова В. А. Опико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука. 1984. 128 с.
3. Жаров В. П., Летохов В. С. Лазерная опико-акустическая спектроскопия. М.: Наука. 1984. 320 с.
4. Агеев Б. Г., Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. Нелинейная опикоакустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука. 1987. 128 с.
5. Летохов В. С., Макаров А. А. //ЖЭТФ. 1972. Т. 63. Вып. 6(12). С. 2064–2076.
6. Летохов В. С., Макаров А. А., Рябов Е. А. //ДАН СССР. 1973. Т. 212. № 1. С. 75–78.
7. Лопасов В. П., Пономарева С. Б., Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. //Квантовая электроника. 1980. Т. 7. № 12. С. 2582–2588.
8. Пономарев Ю. Н., Пономарева С. Б., Тихомиров Б. А. //Известия вузов. Физика. 1983. № 11. С. –11.
9. Пономарев Ю. Н., Пономарева С. Б. //Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 51. № 3. С. 529–534.
10. Алексеев В. А., Малюгин А. В. //ЖЭТФ. 1978. Т. 74. Вып. 3. С. 911–923.
11. Папуловский В. Ф. //Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. Вып. 2. С. 246–249.
12. Karplus R., Schwinger J. A. //Phys. Rev. 1948. V. 73. № 9. P. 1020–1026.
13. Kreuzer L. B. //J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 7. P. 2934–2943.
14. Флайгер У. Строение и динамика молекул. Т. 2. М.: Мир. 1982. С. 532.
15. Chedin A. //J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 76. № 2. P. 430–491.
16. Aoki T., Katayama M. //Jap. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. P. 1303–1311.
17. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ. 1949. 536 с.
18. Lucia S., Helminger P., Kirchoff W. H. //J. Phys. Chem. Ref. Data. 1974. V. 3. P. 211.
19. Агеев Б. Г., Никифорова О. Ю., Пономарев Ю. Н. //Квантовая электроника. 1983. Т. 10. № 3. С. 608–611.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,  
Томск

Поступила в редакцию  
6 июня 1990 г.

**V. P. Kochanov. Line Shape for the Case of Saturated Optoacoustic Light Absorption by the Vibration-Rotation Molecular Transitions.**

Simple analytical expressions are derived for the time-dependent population density of a vibrational state of a molecule excited by a rectangular pulse of resonance laser radiation with an arbitrary intensity. The account for vibrational relaxation in a closed and open schemes of energy levels enabled us to extend the range of these formulas applicability for the case of long pulses. It is shown that if the relative population density of rotational levels that interact with the incident field essentially exceeds the ratio of rotational to vibrational relaxation time, then saturation of the absorption by a vibrational transition is reached easier when long pulses of incident radiation are used.