

Развитие методов и техники лазерной спектроскопии в Институте оптики атмосферы СО РАН

М.М. Макогон, Ю.Н. Пономарев, Л.Н. Сеница*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 24.06.2009 г.

Рассмотрены основные результаты, полученные в Институте оптики атмосферы СО РАН, по проблемам пассивного спутникового зондирования земной поверхности. Акцент сделан на результатах исследований, полученных в течение последних лет и связанных с созданием программно-информационных средств, позволяющих учесть влияние атмосферы на измеряемые характеристики световых потоков с помощью оптико-электронных приборов космического или авиационного базирования.

Ключевые слова: лазер, спектроскопия, молекулы, атмосфера; laser, spectroscopy, molecules, atmosphere.

Введение

Основатель направления спектроскопия атмосферы в Институте оптики атмосферы СО РАН академик Владимир Евсеевич Зуев на этапе формирования экспериментальных программ сделал выбор в пользу комплексного развития методов лазерной спектроскопии, которые обеспечивали:

– высокое спектральное разрешение $10^{-2} \div 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, необходимое для детального исследования структуры сложных спектров, формы контуров спектральных линий, закономерностей уширения и сдвигов линий поглощения давлением, эффектов интерференции линий в спектре;

– высокую чувствительность по коэффициенту поглощения до 10^{-9} см^{-1} , позволяющую детектировать слабые линии поглощения, не регистрируемые в спектрах пропускания солнечного излучения всей толщей атмосферы, но значимые для учета потерь энергии лазерного излучения на длинных приземных трассах;

– высокую скорость регистрации спектров (метод внутривибрационной лазерной спектроскопии), позволяющую наблюдать спектры короткоживущих химических соединений на интервалах времени $10^{-6} \div 10^{-3} \text{ с}$;

– высокую интенсивность квазимонохроматического излучения, достаточную для исследования эффектов нелинейного взаимодействия лазерных пучков с молекулярными газами в задачах нелинейной атмосферной оптики.

С первых дней существования в Институте оптики атмосферы СО РАН в лаборатории лазерной

спектроскопии начали свое развитие, практически одновременно, три метода лазерной спектроскопии, сохранившие свою значимость, актуальность и перспективность до настоящего времени, а именно:

1) метод лазерной спектроскопии;

2) метод внутривибрационной лазерной спектроскопии;

3) метод лазерной оптико-акустической спектроскопии.

Для реализации каждого из этих методов были созданы линейки лазерных спектрометров, совершенствующихся вместе с перестраиваемыми по частоте лазерами видимого, УФ- и ИК-диапазонов. Создаваемые образцы лазерных спектрометров служили прототипами серии высокочувствительных лазерных газоанализаторов с концентрационной чувствительностью на ppm–ppt-уровне.

В предлагаемой статье дан краткий обзор основных этапов развития и современного состояния вышеупомянутых методов и техники лазерной спектроскопии с иллюстрацией возможностей этих методов в фундаментальных и прикладных исследованиях спектров поглощения атмосферы, ее малых газовых составляющих и антропогенных примесей.

1. Лазерная спектроскопия

Появление лазеров вдохнуло новую жизнь в традиционный спектроскопический метод – метод спектроскопии. Твердотельные лазеры с перестраиваемой в процессе генерации частотой излучения (лазеры со свипированием частоты), созданные в Институте физики АН УССР [1], в принципе, могли обеспечить спектральное разрешение измерений, определяемое шириной лазерной линии. Первые эксперименты по измерению спектров поглощения газовых сред, выполненные в Институте оптики атмосферы СО РАН с использованием рубинового лазера

* Михаил Мордухович Макогон (mmm@asd.iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yuron@iao.ru); Леонид Никифорович Сеница (Sln@asd.iao.ru).

со свипированием частоты излучения и многоходовой оптической кюветы, позволили детально измерить спектр водяного пара и подтвердить перспективность методики [2, 3]. Эти же измерения показали, что реальное разрешение определяется минимальным шагом изменения частоты, задаваемым резонатором лазера.

Улучшение разрешения могли обеспечить лазеры с непрерывным изменением частоты, которое достигалось в динамических резонаторах [4]. В лазере на неодимовом стекле с динамическим кольцевым резонатором была достигнута рекордно узкая (и не превзойденная до сих пор) ширина линии 2 МГц при диапазоне перестройки частоты за импульс генерации $1,8 \text{ см}^{-1}$ [5]. Этот лазер был использован для измерения спектров в режиме внутрирезонаторного спектрометра [6] и как источник излучения в спектрофотометре с многоходовой кюветой [7].

Методы лазерной спектроскопии являются естественным развитием классических методов с тем отличием, что на лазер возлагаются функции как источника излучения, так и, в определенной степени, спектрального прибора. Поэтому основные требования к лазерным источникам состоят в получении излучения с узким спектром и управляемой частотой, причем как ширина спектра $\delta\nu$, так и шаг перестройки (изменения) частоты $\Delta\nu$ должны быть в 5–10 раз меньше ширины исследуемой спектральной линии ($\sim 0,01 \div 0,05 \text{ см}^{-1}$ при атмосферном давлении). Спектрофотометрический метод занимает особое место среди методов лазерной спектроскопии. Его преимущество состоит в том, что коэффициент поглощения определяется по данным прямого измерения пропускания среды и не требуется какой-либо калибровки.

Погрешность измерения пропускания слоя поглощающей среды фотометрическим методом при соблюдении определенных условий может быть доведена до долей процента [8], минимальная величина погрешности достигается для оптической толщи, равной 1,3 [9]. Длина пути излучения в среде, как правило, фиксированна, поэтому при измерениях спектральной зависимости коэффициента поглощения оптическая толщина изменяется и условия оптимальности выполняются не во всем спектральном диапазоне. Анализ показывает [10, 11], что в этом случае погрешность измерений коэффициента поглощения зависит и от погрешности измерения длины волны, увеличиваясь на 40% при отстройке от центра линии на ее полуширину. Дополнительными источниками погрешности являются ошибки измерения давления и температуры исследуемого газа и их вариаций по длине кюветы, а также изменение поляризации излучения при многократном отражении на зеркалах в кювете [12].

Пороговая чувствительность метода определяется также длиной оптического хода. Для однопроцентной погрешности измерения пропускания и длины хода 1 и 10 км чувствительность достигает 10^{-7} и 10^{-8} см^{-1} соответственно. Спектральное разрешение определяется шириной спектра и шагом перестройки частоты излучения лазера, быстродействие — скоростью изменения частоты, при которой еще не ухуд-

шаются спектральные характеристики излучения [11] и точность регистрации интенсивности излучения на входе и выходе поглощающей среды фотоприемниками [13].

Первый скоростной лазерный спектрометр в ИОА СО РАН был реализован в 1970 г. [2, 3]. Использовались рубиновый лазер с тепловой и электрооптической перестройкой длины волны в процессе генерации и многоходовая газовая кювета с оптической системой Уайта, которая при расстоянии между зеркалами 5,5 м позволила получить длину хода до 300 м. На этом спектрометре отрабатывались методики измерений и получены пионерные результаты в абсорбционной спектроскопии атмосферного водяного пара.

На основе лазера на стекле с неодимом с непрерывной перестройкой частоты излучения [5] были созданы внутрирезонаторный спектрометр [6] и спектрофотометр с многоходовой кюветой [7]. Высокая разрешающая способность этого спектрофотометра позволила уверенно разделить контуры перекрывающихся линий водяного пара вблизи частот 9343,6; 9325,1 и 9257,1 см^{-1} (рис. 1) и детально изучить столкновительное уширение нескольких линий водяного пара (рис. 2).

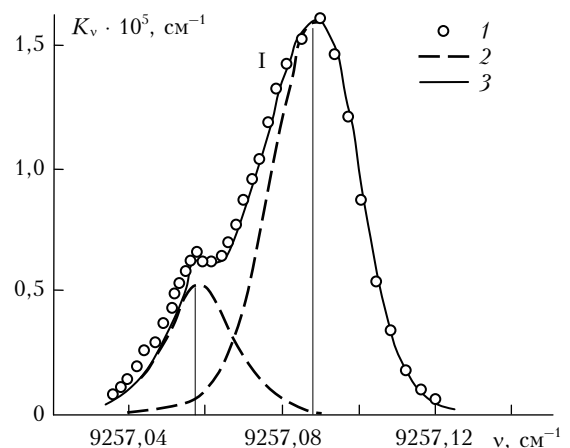


Рис. 1. Перекрывающиеся линии поглощения водяного пара вблизи $9257,1 \text{ см}^{-1}$: 1 — эксперимент; 2 — фойгтовские кривые, отвечающие разделенным линиям; 3 — результат подгонки суммы фойгтовских контуров к эксперименту; I — стандартное отклонение

Вторым поколением спектрометров является более совершенный комплекс на основе 30-метровой многоходовой кюветы, обеспечивающей длину хода до 4 км [14, 15]. В качестве источников излучения использовались непрерывный лазер на красителях Spectra-Physics-370 и импульсные лазеры на рубине и александрите. Активная стабилизация и перестройка частоты излучения последних осуществлялись с помощью специального сканирующего интерферометра Фабри—Перо [16, 17], при этом погрешность определения начальной частоты не превышала $0,004 \text{ см}^{-1}$. Было достигнуто спектральное разрешение $5 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для разных режимов генерации лазеров. Тщательная отладка электронного тракта измерения интенсивности излучения и модернизация оптико-механических узлов обеспечивают погрешность

измерения пропускания 1 и 2% для непрерывного и импульсного излучения [18].

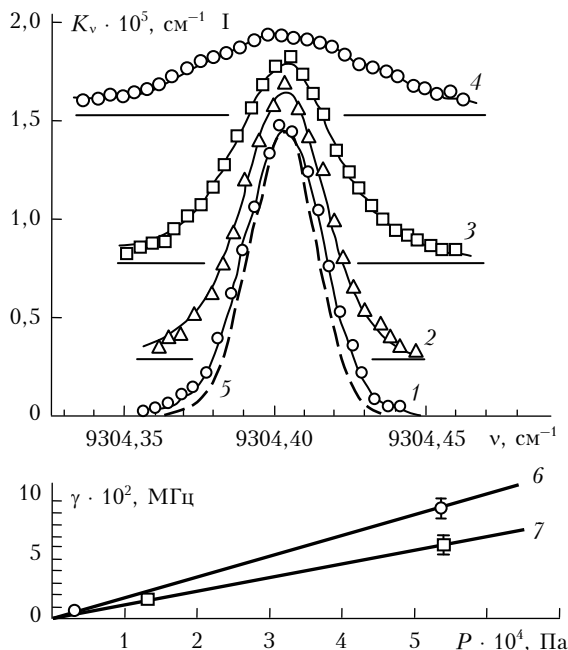


Рис. 2. Уширение линий 9304,4030 и 9305,4474 cm^{-1} давлением паров воды и воздуха (P). $P = 0$ (1); 26,7 (2); 133,3 (3); 533,2 гПа (4). 1–4 – кривые Фойгта; 5 – доплеровский контур; I – стандартное отклонение. Зависимость однородной (ударной) полуширины линии γ от P для линий с центрами 9304,4030 (6) и 9305,4474 cm^{-1} (7)

Фрагмент зарегистрированного с помощью лазера на александрите спектра водяного пара показан на рис. 3. Измерены параметры и проведена идентификация более 40 новых линий поглощения.

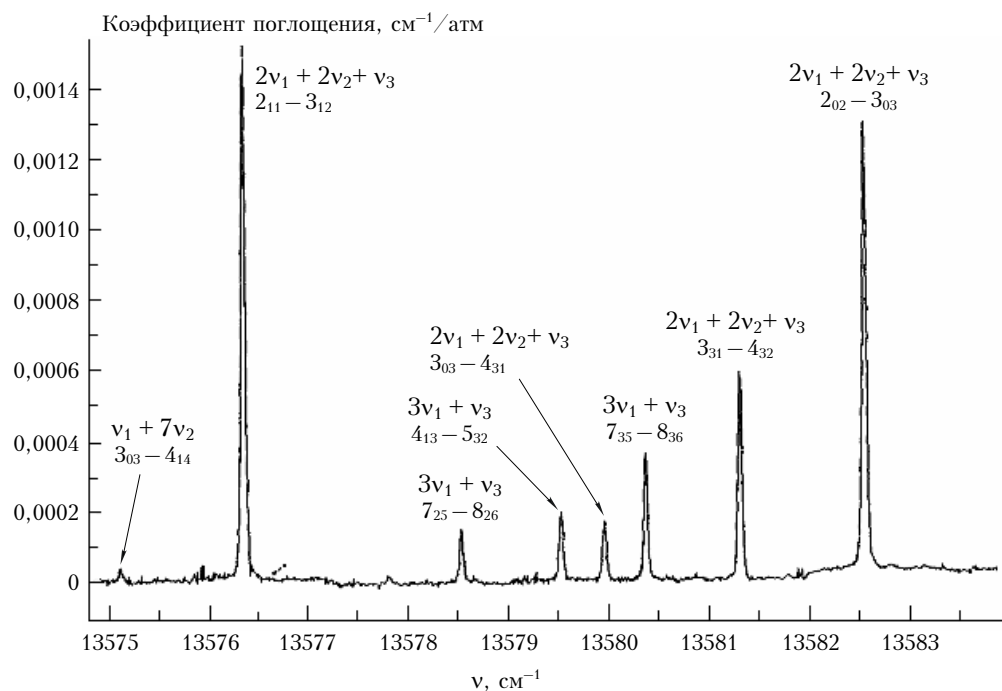


Рис. 3. Спектр поглощения водяного пара в области 13575–13583 cm^{-1}

Значительным достижением в развитии экспериментальной базы лазерной спектроскопии является создание спектрофотометрического комплекса на основе 110-метровой кюветы [18] с трехзеркальной оптической системой Барской [19]. Комплект зеркал и лазерные источники охватывают спектральный диапазон 235–270, 350–800, 1045–1075, 2090, 2650, 2936, 5300 и 10600 нм, длина оптического хода изменяется от 110 до 10000 м.

Использование непрерывной перестройки частоты лазерного излучения в спектрофотометрическом методе позволило создать оригинальный метод газ-анализа. Существо метода состоит в следующем. Часть излучения, перестраиваемого в области сильной линии поглощения определяемого газа, отводят и пропускают через эталонную кювету, заполненную чистым газом. Концентрацию газа и давление ушряющего газа подбирают такими, чтобы ослабление в максимуме линии составляло около 50%, а форма линии была близка таковой в атмосфере. Оставшееся излучение пропускают через многоходовую кювету или по атмосферной трассе и измеряют ослабление, а с помощью электронной аппаратуры вычисляют коэффициент корреляции между полученными спектрами. Такая технология в подавляющем большинстве случаев обеспечивает очень высокую селективность измерений.

Особенно эффективно этот метод подходит для работы с полупроводниковыми лазерами: легко создаются два канала измерения, область перестройки в течение импульса вполне достаточна для регистрации спектра в пределах одной линии поглощения, высокая частота повторения импульсов позволяет проводить эффективное усреднение.

На основе описанного подхода был разработан мобильный метанометр, который нашел применение

при изучении эмиссии метана водами оз. Байкал [20], шахтами Кузбасса [21] и разными видами растительности [22]. Полупроводниковый лазерный диод в этом приборе питается трапецеидальным импульсом тока длительностью 4 мс, в результате чего длина волны излучения перестраивается за время импульса примерно на 1 см^{-1} и полностью охватывает линию поглощения метана. Корреляционная методика измерений и многоходовая кювета с оптической системой Чернина [23] (длина хода составляет 157,5 м) обеспечивают пороговую чувствительность по метану 0,037 ppm, что в 50 раз ниже уровня фоновой концентрации.

2. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия

Метод широкополосной внутррезонаторной (ВР) спектроскопии, предложенный в 1970 г. российскими учеными [24], состоит в тушении лазерного излучения на частотах линий поглощения вещества, помещенного внутрь резонатора широкополосного лазера. В этом случае спектр интенсивности излучения лазера имеет резкие провалы на частотах линий поглощения, которые далее регистрируются обычной спектральной аппаратурой. Метод ВР-спектроскопии характеризуется высокой чувствительностью к поглощению (10^{-7} – 10^{-9} см^{-1}), что делает его эффективным для исследования слабых спектров атомов и молекул.

В ИОА СО РАН первый внутррезонаторный лазерный спектрометр на основе рубинового лазера был разработан в 1972 г. [25]. В последующие годы создана линейка ВР-спектрометров на основе новых лазерных сред, характеризующихся широким однородным контуром усиления, таких как центры окраски в щелочно-галлоидных кристаллах (табл. 1), которые имеют широкий диапазон генерации (до 1000 см^{-1}) и работают как с лазерной, так и с ламповой накачкой [26, 27].

Использование дисперсионных и динамических резонаторов и многоходовых газовых кювет значительно повысило устойчивость ВР-спектрометров к неконтролируемой селекции, увеличило спектральный диапазон работы спектрометров и расширило область их применения.

В последнее время спектроскопические исследования молекул сдвигаются в высокочастотную (ближний ИК, видимый диапазон) область спектра, так как для тестирования новых теоретических моделей потенциальной функции и функции дипольного момента молекул требуется информация о структуре высоковозбужденных колебательных состояний, переходы на которые очень слабы.

ВР-спектроскопия характеризуется рядом факторов, которые делают ее особенно эффективной для исследования высоковозбужденных состояний атомов и молекул:

- 1) высокая пороговая чувствительность к поглощению;
- 2) малые размеры кювет, позволяющие применять различные способы возбуждения (высокотемпературный нагрев, электрические разряды, внешние поля);
- 3) высокое быстродействие (регистрируется широкий спектральный диапазон за время $\sim 1 \text{ мс}$).

С помощью созданных ВР-спектрометров проведены обширные исследования спектров поглощения молекул. Высокая чувствительность спектрометров (10^{-8} см^{-1}), которая соответствует использованию 10-км поглощающего слоя в классической спектрофотометрической спектроскопии, позволила зарегистрировать тысячи новых слабых линий поглощения молекул, десятки новых колебательно-вращательных полос H_2O , CO_2 , C_2H_2 , CH_4 , H_2 , NH_3 и их изотопомеров [26].

С использованием внутррезонаторного лазерного спектрометра на основе неодимового лазера с пороговой чувствительностью к поглощению 10^{-8} см^{-1} и спектральным разрешением $0,035 \text{ см}^{-1}$ исследован спектр поглощения паров D_2^{16}O , H_2^{16}O и HD^{16}O при температурах 300–1000 К [26, 28].

Высокотемпературный спектр водяного пара H_2^{16}O в области 9387–9450 см^{-1} содержит более 150 линий поглощения, 54% из которых были идентифицированы и отнесены к восьми колебательным полосам: $3\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3$, $2\nu_1 + \nu_3$, $3\nu_3 - \nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_3 - \nu_2$, $2\nu_1 + \nu_3 - \nu_2$ [28]. Проведенные исследования позволили уточнить вращательную структуру высоковозбужденных колебательных состояний H_2O с высоким значением вращательного квантового числа J .

Т а б л и ц а 1

Параметры созданных ВР-спектрометров

Активная среда	Спектральный диапазон, см^{-1}	Спектральное разрешение, см^{-1}	Пороговая чувствительность, см^{-1}	Накачка
Рубин	14395–14405	0,02	10^{-8}	Ламповая
Краситель	16500–16900	0,05	10^{-7}	Ламповая
Стекло с неодимом	9100–9520	0,014	10^{-8}	Ламповая
Стекло с неодимом	7350–7400	0,05	10^{-7}	Ламповая
F_2^+ : LiF	10400–11000	0,05	10^{-7}	Рубиновый лазер
F_2^- : LiF	8000–9000	0,05	10^{-8}	Лазер на стекле с неодимом
F_2^+ : LiF	10450–10580	0,05	$5 \cdot 10^{-7}$	Ламповая
KZnF_3 : Cr^{3+}	12207–12272	0,05	$8 \cdot 10^{-8}$	Ламповая

С помощью внутрирезонаторного лазерного спектрометра в области 1,06 мкм проведены исследования окислов железа, хрома, марганца, циркония и промышленного графита, возбужденных лазерным факелом. Проведена идентификация спектров поглощения молекул C_2 , интерпретированы вращательные линии переходов $3-0$, $4-1$ и $5-2$ $b^3\Sigma_g^- - a^3\Pi_u$ и $2-1$, $1-0$ $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ [29].

Проведено экспериментальное исследование спектров поглощения и излучения атомов U и Na в импульсном газовом разряде в полем катоде в области 590 нм. При анализе внутрирезонаторных спектров были выделены три основных временных режима, позволяющих получать на линиях атомов поглощение, усиление или их комбинацию [26, 30] (рис. 4).

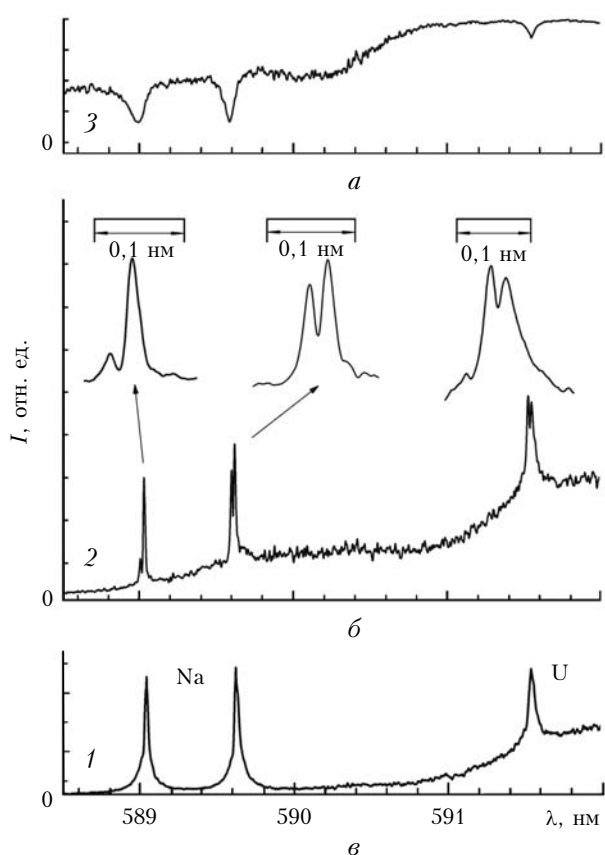


Рис. 4. Внутрирезонаторные спектры атомов при разных режимах синхронизации импульсного разряда в полем катоде с пробой и генерации широкополосного лазера ВРЛ-спектрометра: ток в полем катоде продолжался в течение всей длительности генерации лазера ВРЛ-спектрометра (а), отключался в середине импульса генерации лазера (б), отключался перед началом генерации лазера (в)

Разработана методика измерения коэффициентов сдвига центров линий поглощения. При измерении центров линий методом ВР-спектроскопии существует целый ряд источников погрешностей. Наибольшее влияние на смещение центров провалов интенсивности оказывает изменение геометрии дифракционного спектрографа при вариации окружающей температуры. Для контроля и учета искажений такого

рода последовательно с основными измерениями спектра излучения лазера проводилась регистрация излучения совместно с внешним стабилизированным интерферометром. Спектры излучения лазера регистрировались на дифракционном полихроматоре ДФС-8, оснащенный линейным фотосчитывателем на базе ПЗС-линейки Sony 1LX511 со спектральным разрешением $0,035 \text{ см}^{-1}$. Выполнены измерения сдвигов линий полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $\nu_2 + 2\nu_3$ H_2O в области $9403-9414 \text{ см}^{-1}$ с помощью внутрирезонаторного лазерного спектрометра на основе неодимового лазера. Коэффициенты сдвигов 8 линий поглощения H_2O давлением кислорода, азота и атмосферного воздуха инертными газами Ar, Kr и Xe находятся в пределах от $-0,004$ до $-0,069 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ [31]. На рис. 5 приведены зависимости сдвига центра линии поглощения водяного пара от давления аргона, криптона и гелия.

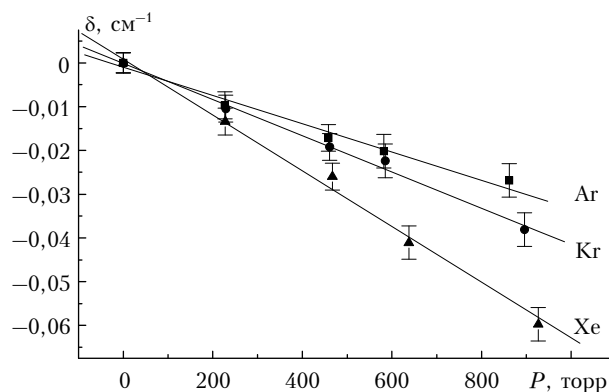


Рис. 5. Зависимости сдвига центра линии поглощения $12_{210}-11_{011}$ полосы (111) H_2O от давления аргона, криптона и ксенона

3. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия

Метод лазерной оптико-акустической спектроскопии (ЛОАС) широко используется в течение почти 40 лет, начиная с работы [32]. К настоящему времени с помощью оптико-акустического (ОА) метода исследуются спектры поглощения различных сред в широком диапазоне давлений и температур при использовании излучения различного спектрального состава — от ультрафиолетового до радиоволнового. Кроме того, метод применяется для детектирования примесей в сверхмалых концентрациях, измерения времен релаксации возбужденных состояний молекул, а также термодинамических параметров сред и т.п.

Метод ЛОАС относится к группе методов, основанных на схеме прямого детектирования, в которых детектором поглощенной мощности является сам образец [33, 34], а его характерными особенностями, выгодно отличающими его от других известных методов лазерной абсорбционной спектроскопии, являются:

1. Регистрация ОА-сигнала на нулевом фоне. При отсутствии поглощения в образце ОА-сигнал равен нулю (однако следует иметь в виду наличие

фонового сигнала, связанного с поглощением излучения окнами и стенками кюветы с исследуемым образцом).

2. Отношение сигнал-шум растет пропорционально мощности источника излучения. Принципиальное ограничение на мощность налагается лишь явлением насыщения поглощения.

3. ОА-сигнал пропорционален спектральному коэффициенту поглощения, что существенно упрощает обработку экспериментальных данных.

4. Концентрационная характеристика линейна при изменении концентрации в пределах 4–5 порядков.

5. Измеряемая величина является интенсивным параметром исследуемого образца, т.е. не зависит от его размеров, измерения проводятся при малых объеме и длине измерительной камеры.

6. Принципиальное ограничение предельной чувствительности определяется тепловыми флуктуациями в исследуемой среде.

Инициатором развития ЛОАС в ИОА СО РАН стал А.Б. Антипов, а первая отечественная монография, суммирующая результаты применения ОА-метода в лазерной спектроскопии атмосферы [33], появилась в 1984 г.

Следующим этапом стали разработка физических основ нелинейной оптико-акустической спектроскопии молекулярных газов и проведение фундаментальных исследований эффектов насыщения поглощения, формы контуров спектральных линий в сильном световом поле, зависимости процессов колебательной релаксации и потенциала межмолекулярного взаимодействия от интенсивности квази-монохроматического лазерного излучения видимого и ИК-диапазонов [35]. В этих исследованиях, как правило, использовались наиболее простые ОА-детекторы нерезонансного типа.

Отличительной особенностью развития физических основ метода ЛОАС в ИОА СО РАН стало исследование генерации и детектирования акустических сигналов в ОА-детекторе при низких давлениях, когда существует конкуренция между процессами релаксации возбужденных лазерным излучением молекул на стенках ячейки и столкновительной релаксацией в газе. В результате этих исследований были предложены новые методы измерения времени колебательной релаксации высоковозбужденных колебательных состояний молекул по зависимости чувствительности ОАД от давления [36–38]. В табл. 2 приведены значения времени колебательно-поступательной релаксации колебания ν_3 молекулы метана для смесей CH_4 –воздух и CH_4 –Ar, измеренные при $P_{\text{CH}_4} \ll P_{\text{буф}}$ на двухканальном оптико-акустическом спектрометре, содержащем ОА-детектор и однопроходную бугеровскую ячейку [39].

Таблица 2

Смесь газов	P , Па	τ_{VT} , мкс · атм
CH_4 –воздух	370 ± 27	$1,9 \pm 0,27$
CH_4 –Ar	400 ± 27	$2,1 \pm 0,28$

Для спектрометров с диодными лазерами, плавно перестраиваемыми по длине волны за счет изме-

нения тока накачки, было предложено использовать резонансный оптико-акустический детектор в виде дифференциального резонатора Гельмгольца.

Резонатор Гельмгольца (РГ) состоит из двух замкнутых ячеек (в одной из которых расположен микрофон), соединенных между собой тонким капилляром. По сравнению с другими акустическими резонаторами объемы ячеек РГ малы, а резонансная частота низка и может перестраиваться с изменением геометрических размеров капилляра и ячеек ОАД. Достоинством РГ является возможность существенного увеличения отношения сигнал-шум и сигнал-фон при использовании различных дифференциальных схем.

Резонанс Гельмгольца обладает замечательной особенностью: на резонансной частоте акустические колебания в разных объемах находятся в противофазе, что успешно использовали Busse и Herboeck (рис. 6) [40], поместив в камеру с образцом два микрофона и регистрируя разность их сигналов. Такое устройство получило название дифференциальный резонатор Гельмгольца (ДРГ). Тем самым не только удваивается полезный акустический сигнал, но и на 1–2 порядка уменьшается синфазный внешний акустический шум [41].

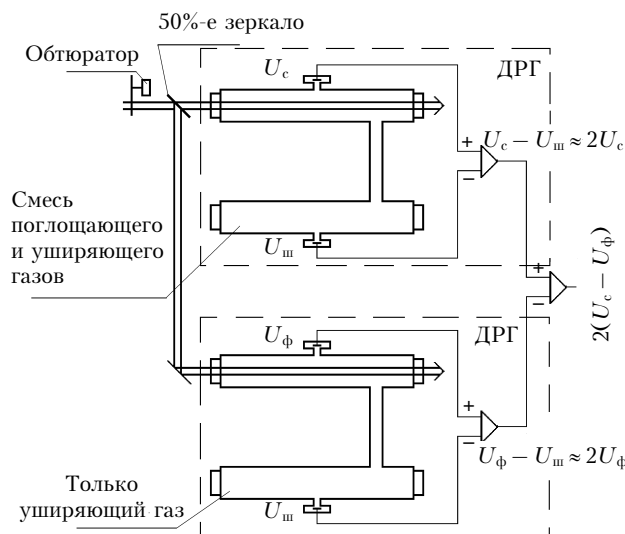


Рис. 6. Двойной дифференциальный резонатор Гельмгольца

Использование двойного дифференциального резонатора Гельмгольца (рис. 6) дает дополнительную возможность полностью исключить фоновый сигнал.

Для исследования спектров поглощения и параметров контуров спектральных линий ряда молекул (CH_4 , C_2H_4 и др.) успешным оказалось использование в диодном лазерном спектрометре двух дифференциальных ОА-детекторов типа резонатора Гельмгольца [42, 43]. Такой спектрометр с использованием в качестве источника излучения полупроводникового ТЕС-100 лазера с выходной мощностью 3 мВт обеспечивает пороговую чувствительность, равную $2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Гц}^{-1/2} \cdot \text{Вт}$. Это дает возможность измерять сечение поглощения до $4 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2/\text{мол}$, что типично для очень слабых линий. В области перестройки

спектрометра 6030–6300 cm^{-1} выполнены детальные исследования структуры спектров поглощения метана и этилена. На рис. 7 показан результат регистрации контура линии поглощения метана ($R3$ триплет, полоса $2\nu_3$), а на рис. 8 – спектр поглощения этилена в смеси с азотом, насчитывающий несколько сотен спектральных линий, которые отсутствуют в базе данных HITRAN.

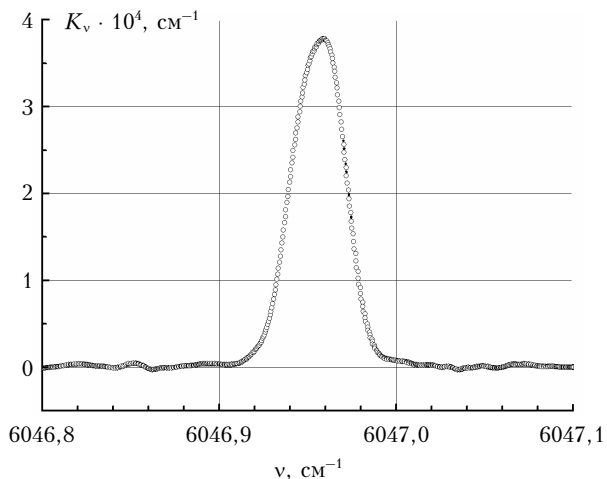


Рис. 7. Контур линии поглощения метана $\text{CH}_4 : \text{N}_2$ (1 : 226), $P_{\text{mix}} = 4256$ Па. Интегральная интенсивность $S_{R3} = 3,137 \cdot 10^{-21}$ cm^2/mol

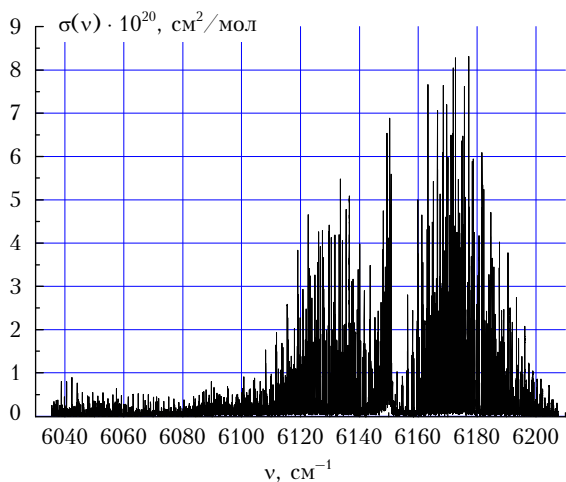


Рис. 8. Запись спектра поглощения этилена в смеси с азотом. Смесь $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{N}_2$ (1 : 70), $P_{\text{mix}} = 31$ торр, $T = 293$ К

Заклучение

Развитые в ИОА СО РАН методы лазерной спектроскопии привели к созданию эффективного и многофункционального экспериментального комплекса, обеспечивающего проведение фундаментальных исследований молекул, атомов, молекулярных комплексов, внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Практически все модификации разрабатываемых спектрометров служат для создания лазерных газоанализаторов, обеспечивающих концентрационную чувствительность по многим молекулярным соединениям на ppm–ppt-уровне.

1. Броуде В.Л., Соскин М.С. Оптический квантовый генератор с перестраиваемой частотой // Квант. электрон. Киев: Наук. думка, 1966. С. 123–136.
2. Зуев В.Е., Лопасов В.П., Макогон М.М. Исследование тонкой структуры спектра поглощения атмосферных газов методом скоростной лазерной спектроскопии // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. № 5. С. 1041–1043.
3. Зуев В.Е., Лопасов В.П., Макогон М.М. Use of high-speed laser spectroscopy to study the absorption spectrum of atmospheric gases // Appl. Opt. 1971. V. 10. N 10. P. 1015–1020.
4. Макогон М.М. Лазер на рубине с переменной длиной резонатора // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. Вып. 3. С. 620–622.
5. Макогон М.М., Солодов А.М. Импульсный лазер на стекле с неодимом и непрерывной перестройкой частоты излучения // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. Вып. 6. С. 309–312.
6. Лопасов В.П., Солодов А.М. Внутррезонаторный лазерный спектрометр на стекле с неодимом сверхвысокого разрешения // Ж. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. № 2. С. 375–377.
7. Кочанов В.П., Сеница Л.Н., Солодов А.М. Лазерный спектрометр для измерения параметров линий поглощения газов в области 1,06 мкм // Ж. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 41. № 2. С. 335–338.
8. Бухштаб М.А. Измерения малых оптических потерь. Л.: Энергоатомиздат, 1988. 156 с.
9. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1972. 376 с.
10. Пономарев Ю.Н., Тырышкин И.С. Сравнение погрешностей определения параметров слабых линий поглощения спектрофотометрическим и оптико-акустическим методами // Изв. вузов. Физ. 1987. № 8. С. 44–48.
11. Арефьев В.Н., Лопасов В.П., Макогон М.М., Сеница Л.Н., Солодов А.М., Тырышкин И.С. Прикладная спектроскопия атмосферы. Современные методы экспериментальных исследований. Томск: Изд. ИОА СО АН СССР, 1988. 262 с.
12. Годлевский А.П., Лопасов В.П., Лукьяненко С.Ф., Макогон М.М. Некоторые методы лазерной спектроскопии газовых сред // Распространение оптических волн в атмосфере. Новосибирск: Наука, 1975. С. 104–111.
13. Непоретт Б.С., Никитин В.А., Дмитриевский О.Д. Скоростная спектроскопия // Успехи физ. наук. 1958. Т. 64. Вып. 3. С. 447–492.
14. Лопасов В.П., Тырышкин И.С. Скоростной лазерный спектрометр высокого разрешения // Ж. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 28. № 2. С. 360–363.
15. Тырышкин И.С., Бурков В.В., Матильян Ю.А., Надева Е.Б. Автоматизированный лазерный спектрометр на алемандрите // VIII Всесоюз. симпозиум по спектроскопии высокого разрешения. Томск: Изд. ИОА СО АН СССР, 1988. Ч. II. С. 11–17.
16. Тырышкин И.С. Сканирующий интерферометр Фабри–Перо со стабилизацией базы // Ж. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 40. № 5. С. 863. Деп. в ВИНТИ, № 7054-83.
17. Тырышкин И.С. Узкополосный лазер на алемандрите // VIII Всесоюз. симпозиум по спектроскопии высокого разрешения. Томск: Изд. ИОА СО АН СССР, 1988. Ч. II. С. 55–58.
18. Пономарев Ю.Н., Тырышкин И.С. Спектрофотометрический комплекс для измерения поглощения лазерного излучения ИК-, видимого и УФ-диапазонов молекулярными газами // Оптика атмосфер. и океана. 1993. Т. 6. № 4. С. 360–368.
19. Барская Е.Г., Кузовая В.Л. Многоходовая газовая кювета МХК-2 // Оптико-механическая промышленность. 1972. Вып. 6. С. 61–62.

20. *Капитанов В.А., Тырышкин И.С., Кривоулицкий Н.П., Пономарев Ю.Н.* Пространственное распределение метана над водной поверхностью оз. Байкал // Оптика атмосфер. и океана. 2004. Т. 17. № 8. С. 617–620.
21. *Тайлаков О.В., Счастливцев Е.Л., Макеев М.П., Капитанов В.А., Осипов К.Ю., Пономарев Ю.Н.* Применение технологий лазерной спектроскопии для измерения эмиссии метана из образцов угольных пластов Кузбасского бассейна // Оптика атмосфер. и океана. 2008. Т. 21. № 12. С. 1038–1042.
22. *Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н.* Измерения эмиссии метана растениями в аэробных условиях лазерным метанометром // Оптика атмосфер. и океана. 2006. Т. 19. № 5. С. 399–403.
23. *Chernin S.M.* Multipass matrix system for diode laser spectroscopy // Inf. Phys. & Technol. 1996. V. 37. N 1. P. 87–93.
24. *Пахомычева Л.А., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф., Титова Л.В., Чурилов С.С.* Линейчатая структура спектров генерации ОКГ с неоднородным уширением линии усиления // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 12. Вып. 2. С. 60–63.
25. *Годлевский А.П., Лопасов В.П., Макогон М.М.* ОКГ с оптической задержкой в резонаторе для исследования слабых линий поглощения: Тезисы докл. // Всесоюз. симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Новосибирск, сентябрь, 1972. Томск: Изд. ИОА СО АН СССР, 1972. С. 37–38.
26. *Синица Л.Н.* Внутривибрационная лазерная спектроскопия возбужденных молекул // Оптика атмосфер. и океана. 1997. Т. 10. № 4–5. С. 420–436.
27. *Петрова Т.М., Синица Л.Н., Солодов А.М.* Внутривибрационный лазерный спектрометр на основе лазера на F_2^+ -центрах окраски в кристалле LiF с ламповой накачкой // Оптика атмосфер. и океана. 2005. Т. 18. № 9. С. 805–807.
28. *Петрова Т.М., Поплавский Ю.А., Синица Л.Н.* Внутривибрационная спектроскопия высоковозбужденного водяного пара в области 1,06 мкм // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98. № 3. С. 393–404.
29. *Петрова Т.М., Синица Л.Н.* Спектр поглощения молекул C_2 в области 1,06 мкм // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 101. № 6. С. 927–933.
30. *Сердюков В.И., Поплавский Ю.А., Синица Л.Н.* Внутривибрационная спектроскопия поглощения и излучения атомов в импульсном газовом разряде // Физика плазмы. 2009. Т. 35. № 7. С. 619–623.
31. *Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Петрова Т.М., Синица Л.Н., Солодов А.М., Барбер Р., Теннисон Дж., Толченов Р.Н.* Сдвиг центров линий поглощения H_2O в области 1,06 мкм // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 105. № 1. С. 25–31.
32. *Kerr E.L., Atwood J.G.* The laser illuminated spectrophone: a method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths // Appl. Opt. 1968. V. 7. N 5. С. 915–921.
33. *Антинюв А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А.* Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.
34. *Жаров В.П., Летохов В.С.* Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.
35. *Азеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А.* Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1987. 128 с.
36. *Антинюв А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н.* Измерение времени релаксации колебания $401 H_2O$ с помощью оптико-акустического лазерного спектрометра // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. Вып. 3. С. 563–565.
37. *Kapitanov V.A., Tikhomirov V.A.* Pulse photo-acoustic technique for the study of vibrational relaxation in gases // Appl. Opt. 1995. V. 34. N 6. P. 969–972.
38. *Азеев Б.Г., Зигрист М.В., Капитанов В.А., Куртуа Д., Нукифорова О.Ю.* Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах. Томск: МГП «РАСКО», 2000. 199 с.
39. *Антинюв А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А.* Зависимость чувствительности лазерного оптико-акустического спектрометра от давления газа в измерительной ячейке // Лазерная спектроскопия атмосферных газов. Томск: Изд. ИОА СО АН СССР, 1978. С. 113–133.
40. *Busse G., Herboeck D.* Differential Helmholtz resonator as an optoacoustic detector // Appl. Opt. 1979. V. 18. N 23. P. 3959–3961.
41. *Zeninari V., Kapitanov V.A., Courtois D., Ponomarev Yu.N.* Design and characteristics of a differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for infrared gas detection // Inf. Phys. & Techn. 1999. V. 40. N 1. P. 1–23.
42. *Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Tyryshkin I.S., Rostov A.P.* Two-channel opto-acoustic diode laser spectrometer and fine structure of methane absorption spectra in 6070–6180 cm^{-1} region // Spectrochim. acta. Part A. 2007. V. 66. N 4–5. P. 811–818.
43. *Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N.* High resolution ethylene absorption spectrum between 6035 and 6210 cm^{-1} // Appl. Phys. B. 2008. V. 90. N 2. P. 235–241.

M.M. Makogon, Yu.N. Ponomarev, L.N. Sinita. **Development of the laser spectroscopy instrumentation at the Institute of Atmospheric Optics SB RAS.**

The history and the state of the art of the laser spectroscopy methods, developed at the Institute of Atmospheric Optics SB RAS, are reviewed. The worked out fundamentals of the following instruments are considered: laser spectrophotometers, intracavity and opto-acoustic laser spectrometers of high sensitivity and high spectral resolution, as well as the application of the devices to spectroscopy of molecules and the atmosphere are illustrated.