

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

О.К. Костко, Н.Н. Костко

УДК 551.501+621.396.96

РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛАХ АЗОТА И ОКИСИ АЗОТА

Рассматривается резонансное рассеяние лазерного излучения на молекулах азота и окиси азота. Показано, что использование первой положительной системы N_2^+ – и β -полос NO позволит измерить концентрацию ионов и молекул NO выше 100 км.

Первые работы по изучению возможностей использования резонансного рассеяния (РР) лазерного излучения для определения состава атмосферы были опубликованы в середине 60-х годов (см. [1–3] и списки литературы к ним). Авторы отечественных и зарубежных исследований предложили определять метастабильные молекулы и ионы азота, окиси азота, натрия, калия, кальция, лития и других компонентов с применением РР. В связи с этим определился широкий круг геофизических задач, таких как: изучение термодинамического и ветрового режимов атмосферы, метеорной материи, поступающей в верхние слои атмосферы; получение новых сведений о природе спорадических E_s -слоев ионосферы и в нисходящих потоках ионов F -слоя; определение параметров внутренних гравитационных волн, однако в настоящее время эксперименты по определению состава верхней атмосферы ограничим изменением атомов металлов, в основном натрия.

Выбор составляющей атмосферы, концентрацию которой предполагается измерить методом РР, определяется следующими условиями:

1. Концентрация переизлучателя и сечение РР должны обеспечивать превышение сигнала обратного РР над аэрозольным и молекулярным рассеянием;
2. Интенсивность ночных эмиссий (а днем эмиссий совместно с фоновым солнечным излучением) не должна превышать величину сигнала обратного РР на зондирующей длине волны;
3. Верхний возбужденный уровень перехода должен иметь малое время жизни. В этом случае вероятность тушения возбуждения невелика, упрощается интерпретация данных, сечение РР значительно возрастает. Последнее связано с тем обстоятельством, что сечение РР пропорционально силе осциллятора и, следовательно, коэффициенту Эйнштейна для спонтанного излучения;
4. Излучение лазера на выбранной длине волны должно слабо поглощаться другими составляющими атмосферы, что особенно важно при наземном зондировании.

Используя условия 1–4, рассмотрим возможность определения некоторых азотных составляющих в верхней атмосфере. Выбор этих составляющих, прежде всего, связан с их определяющей ролью в образовании нижней ионосферы.

Молекула азота имеет шесть основных электронных переходов. Три из них (Берджа – Хопфилда I и II и Лаймана – Берджа – Хопфилда) лежат в коротковолновой области спектра ($\lambda < 260$ нм) и при лазерном зондировании их использовать невозможно из-за сильного поглощения кислородом и озоном. Переходы второй положительной системы происходят с возбужденного уровня $B^3\Pi_g$, заселенность которого низка, и условие 1, как показывают проведенные оценки, не выполняется. Поэтому для определения концентрации молекул азота в возбужденном ($A^3\Sigma_u^+$) и основном ($X^1\Sigma_g^+$) состояниях могут рассматриваться электронные переходы Вегарда – Каплана ($A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$, 230–506 нм) и первой положительной системы ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$, 470–4000 нм).

Переход Вегарда – Каплана происходит с метастабильного уровня $A^3\Sigma_u^+$ с временем жизни около 2 с. Такое большое время жизни приводит к большой вероятности тушения возбуждения в стратомезосфере, поскольку время свободного пробега ~ 2 с соответствует высоте атмосферы 300 км.

Инаба [4] оценивает концентрацию N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) в 10^8 см⁻³ на 100 км и на этом основании считает, что, используя переходы первой положительной системы возможно измерить концентрацию метастабильных молекул азота.

Для оптических переходов из основного состояния в триплетное $A^3\Sigma_u^+$ существует интеркомбинационный запрет, и основным механизмом возбуждения дневных эмиссий первой положительной системы (как и второй и Вегарда – Каплана) является возбуждение фотоэлектронами



Сечения неупругих столкновений для уровня $A^3\Sigma_u^+$ максимальны в области энергий электронов 7–20 эВ. Радиативные переходы с уровней $B^3\Pi_g$ и $C^3\Pi_u$, а также ионно-молекулярная реакция



являются дополнительными процессами, увеличивающими концентрацию $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$. Скорость образования этих молекул составляет величину $\sim 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, а атомарный кислород является основным компонентом, на котором происходит гашение (константа скорости гашения $5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$). Возможны и другие реакции типа энергетического объединения с возбуждением более высокого уровня.

Автор работы [5] провел расчет распределения молекул $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ по колебательным уровням в зависимости от высоты атмосферы. Максимум концентрации на высоте, примерно равной 140 км, составляет $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$ (полная концентрация) и $3 \cdot 10^2 \text{ см}^{-3}$ для колебательного уровня с $v'' = 0$. Ниже 140 км содержание $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ резко падает.

Результаты расчетов [5] хорошо согласуются с данными, полученными другими авторами, и для дневных условий их можно считать наиболее достоверными.

Поскольку поток возбуждающих фотоэлектронов образуется в результате действия коротковолнового излучения Солнца, в ночных условиях следует ожидать резкого уменьшения концентрации метастабильных молекул азота. Об этом прямо свидетельствуют данные об интенсивном спаде ночных эмиссий, обусловленных переходами с уровней $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$, $A^3\Sigma_u^+$.

Оценки, проведенные авторами, показывают, что значения концентраций $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) \leq 10^2 \text{ см}^{-3}$ не позволяют провести лидарные измерения при технически реальных параметрах аппаратуры.

Из переходов иона N_2^+ наиболее предпочтительным является переход первой отрицательной системы с колебательными квантовыми числами $v' = v'' = 0$. Излучение с длиной волны перехода 391,4 нм слабо поглощается атмосферными составляющими, переход характеризуется малым временем жизни в возбужденном состоянии ($\sim 10^{-7} \text{ с}$) и большой силой осциллятора, равной $2,46 \cdot 10^{-2}$. Поэтому сечение обратного РР велико и составляет $1,7 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 \cdot \text{ср}^{-1}$ (для $T \approx 200^\circ\text{K}$). Наблюдение РР лазерного излучения не лимитируется атмосферной эмиссией с $\lambda = 391,4 \text{ нм}$. В ночное время интенсивность эмиссии меньше 1 рэля, ($1\text{P} = 10^6 \text{ фотон} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (см. табл. 1). Эта величина на несколько порядков меньше интенсивности свечения импульсного объема, возникающего в результате возбуждения лазерным излучением.

Используя уравнение лазерного зондирования, таблицы оптических характеристик атмосферного аэрозоля [6] и модель стандартной атмосферы, можно рассчитать минимальные концентрации ионов азота, поддающиеся обнаружению, — $(\text{N}_2^+)_{\text{lim}}$. Для таких оценок считаем, что показатель обратного рассеяния, обусловленный РР на N_2^+ должен быть на порядок больше показателя обратного молекулярного и аэрозольного рассеяния.

На высоте атмосферы 100 км эта величина составляет $[\text{N}_2^+]_{\text{lim}} \approx 2 \cdot 10^1 \text{ см}^{-3}$, далее падает пропорционально уменьшению плотности атмосферы. Содержание ионов на указанных высотах по данным ракетных экспериментов оценивается в $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-3}$.

Для определения времени интегрирования (времени, необходимого для измерений сигнала обратного рассеяния с заданной точностью δ , %) воспользуемся соотношением

$$T = \frac{\left(\frac{100}{\delta}\right)^2 [N_c(H) + 2N_m(H)]}{N_c^2(H) t(\Delta H) f}, \quad (3)$$

где N_c и \tilde{N}_m — среднее число импульсов сигнала и шума, с; $t(\Delta H) = 2\Delta H/c$ — время стробирования; f — частота посылок импульсов лазера. При наземном зондировании время интегрирования составляет 10^3 с при следующих параметрах: энергия излучения лазера — 1 Дж, диаметр приемной оптической антенны 1 м, коэффициент пропускания оптических систем — 0,3, квантовая эффективность фотоприемника 0,1, $\Delta H = 1 \text{ км}$, пропускание атмосферы 10^{-1} , концентрация ионов азота 10^2 см^{-3} , $N_m = 10^2 \text{ с}^{-1}$, $f = 10 \text{ Гц}$, $\delta = 5\%$, $H = 100 \text{ км}$. Это означает, что, используя наземный лидар с вполне реальными указанными параметрами, за десятки минут возможно измерить сигнал обратного РР с точностью 5%, а концентрацию ионов N_2^+ , как показывают оценки, с точностью $\sim 20\%$. Основной вклад в эту погрешность вносят погрешность определения пропускания атмосферы на пути «лидар—

рассеивающий слой атмосферы—лидар» и погрешности определения аппаратного коэффициента лидара и сигнала обратного РР.

Таблица 1

Основные атмосферные эмиссии, обусловленные РР

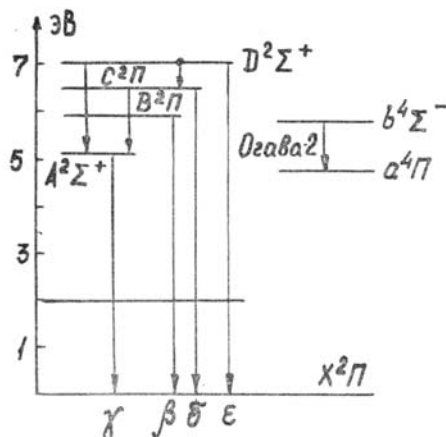
Компонент	λ , нм	g , фотон/с	Дневные		Сумеречные		Ночные		Примечание
			Р	Н, км	Р	Н, км	Р	Н, км	
$Mg^+ (^2P_{1/2,3/2})$	279,5; 280,2	$6,5 \cdot 10^{-2}$	360	108	—	—	—	—	
$OH (A^2\Sigma_u^+)$	306,4	$4,3 \cdot 10^{-4}$	10^3	50–100	—	—	—	—	Проводится лазерное зондирование
$N_2^+ (B^2\Sigma_u^+)$	391,4	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^3$	150	50–500	300	< 1	—	1-я отрицательная система (0,0)
$Na (^2P)$	589,3	$8 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^4$	92	$(1-5) \cdot 10^3$	85–90	20–200*	92	Проводится лазерное зондирование
$O_2 (b^1\Sigma_g^+)$	761,9	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^5$	40–120	—	—	$6 \cdot 10^3$	80	Атмосферная система (0,0)
$N_2^+ (A^2\Pi_u)$	1103,6	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^3$	150	—	—	—	—	Полосы Мейнела (1,0)
$He (^2P)$	388,9	0,1	—	—	1	400	—	—	
$Ca^+ (^2P)$	399,3; 396,8	0,3; 0,15	—	—	100	80–200	—	—	
$Li (^2P)$	670,8	16	—	—	$10-10^3$	90	—	—	Проводится лазерное зондирование
$K (^2P)$	769,9	1,67	—	—	40	90	—	—	То же
$He (^3P)$	1083,0	16,8	—	—	$3 \cdot 10^3$	500	—	—	
$O_2 (A^3\Sigma_u^+)$	260–380	—	—	—	—	—	$6 \cdot 10^{2*}$	90	
$O_2 (a^1\Delta_g)$	1270	$9,4 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^7$	50	$5 \cdot 10^6$	80	$8 \cdot 10^{4**}$	90	ИК-атмосферная система (0,1)
$OH (^2\Pi_i)$	380–450	—	$4,5 \cdot 10^6$	—	—	—	10^6	90	Мейнеловские полосы
Континуум	400–700	—	—	—	—	—	$1,5 \cdot 10^3$	—	В среднем 5 Р/нм
Астрономический	400–700	—	—	—	—	—	$4,5 \cdot 10^3$	—	В среднем 15 Р/нм

* Эмиссии за счет химических реакций

** Эмиссии за счет фотодиссоциации и соударений.

Рассмотрим возможность определения лидарным методом содержания окиси азота в верхней атмосфере.

Инаба [4] считает, что в этом случае возможно использование систем полос Огава-2 в диапазоне длин волн 864–874 нм (1,0) и 768–794 нм (2,0). При этом оцененная им концентрация в первом случае составляет общую NO, а во втором $\approx 10^7 \text{ см}^{-3}$. Такое утверждение является ошибочным, т.к. нижний уровень этого перехода $a^4\Pi$ соответствует энергии возбуждения $\approx 5 \text{ эВ}$ и заселенность столь высокого энергетического уровня ничтожно мала (см. рисунок). Поэтому, как отмечено в монографии [7], основные переходы для сумеречных и дневных атмосферных эмиссий NO, связанные с процессом РР, наблюдаются в 7-системе полос окиси азота.



Энергетические уровни молекулы NO

В табл. 2 представлены длины волн, факторы Франка—Кондона ($q_{v'v''}$), силы осцилляторов и время жизни верхнего состояния по данным монографий [8, 9].

Рассмотрим возможность измерений концентрации окиси азота в диапазоне высот 100–150 км, где средняя концентрация составляет $\approx 10^7 \text{ см}^{-3}$ (см. [11]). При наземном зондировании наиболее коротковолновое излучение, которое сильно не поглощается озоном и молекулярным кислородом, соответствует переходу 0–10 β -системы полос NO $\lambda = 358,3 \text{ нм}$. Содержание колебательно-возбужденных молекул NO на этих высотах неизвестно. Если предположить локальное термодинами-

ческое равновесие, то, по распределению Больцмана, наибольшая концентрация молекул на уровне $v' = 10$ при $T \approx 10^3 \text{ K}$ (150 км) составляет 10^3 см^{-3} . Фактор Франка-Кондона, который определяет относительную интенсивность переходов между колебательными уровнями двух электронных состояний, для перехода $0-10$ превышает аналогичные значения для большинства других переходов. Максимальное значение сечения обратного РР, вычисленное нами в предположении доплеровского контура, составляет $3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{ср}^{-1}$ ($T = 10^3 \text{ K}$). Показатель обратного РР, равный $3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ср}^{-1}$ [$\text{NO}] = 10^3 \text{ см}^{-3}$), значительно превышает показатель обратного молекулярного рассеяния, составляющего для $\lambda = 358 \text{ нм}$ и $H = 150 \text{ км}$ $1,4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ср}^{-1}$.

Таблица 2

Основные спектроскопические параметры γ - и β -полос молекул окиси азота

Система полос	$v'-v''$	$\lambda_{v'v''}$	$q_{v'v''}$	$f_{v'v''}$	$\tau_{v'}, \text{ с}$
γ	0-4	284,9	0,092	—	$(1,75-2,16) \cdot 10^6; v'=0$
	0-3	271,3	0,161	$(0,36-2,38) \cdot 10^{-3}$	$(1,75-2,15) \cdot 10^{-6}; v'=1$
	0-2	247,1	0,237	(0,0)	$(1,74-1,95) \cdot 10^{-6}; v'=2$
	0-1	236,3	0,262	—	—
	0-0	226,9	0,162	—	—
	1-0	214,9	0,330	$2,4 \cdot 10^{-3*}$	—
	2-0	204,6	0,295	—	—
	3-0	195,6	0,151	—	—
β	14-0	170,8	$6,897(-2)^*$	—	—
	11-0	175,6	$5,482(-2)$	$(2,7-5,8) \cdot 10^{-3**}$	$4,5 \cdot 10^{-8**}$
	9-0	184,6	$3,797(-2)$	—	—
	6-0	144,8	$1,342(-2)$	—	—
	5-0	198,5	$7,845(-3)$	—	—
	4-0	202,4	$4,018(-3)$	—	—
	3-0	206,5	$1,729(-3)$	—	—
	2-0	210,8	$5,877(-4)$	—	—
	1-0	215,1	$1,405(-4)$	—	—
	0-0	219,9	$1,761(-5)$	—	—
	0-4	262,1	$2,340(-2)$	—	—
	0-10	358,3	$1,385(-2)$	—	—
	0-11	380,1	$9,413(-1)$	—	—
	0-12	388,0	$5,325(-2)$	—	—
	0-13	408,0	$2,500(-2)$	—	—
0-14	430,0	$9,691(-3)$	—	—	
0-15	450,0	$3,099(-3)$	—	—	

*Наиболее вероятная величина.

**По данным [10].

Время интегрирования для параметров лидара, приведенных выше, составляет около 3 часов при измерениях концентрации NO на высоте 150 км. За такое время можно получить распределение молекул NO на указанных высотах с пространственным разрешением 1 км и погрешностью определения концентрации около 20%. При этом незначительное время жизни на возбужденном уровне ($\sim 10^{-8} \text{ с}$) позволяет использовать уравнение лазерного зондирования в обычной форме, без учета специфических свойств сигнала, обусловленного переизлучением с метастабильных уровней.

При расчетах величин концентраций различных компонентов, измеряемых лидарным методом, необходимы сведения об атмосферных эмиссиях. Свечение неба в выбранной области спектра для различного времени суток может лимитировать определение атмосферных составляющих.

Возбуждение свечения неба обусловлено столкновениями высокоэнергетических частиц, солнечным излучением, химическими реакциями и возбуждением при тепловых столкновениях. В результате воздействия световых квантов возникают процессы РР, флуоресценции, фотодиссоциации и фотоионизации, а столкновение с электронами может привести к возбуждению фотоэлектронами.

Сводку таких эмиссий иллюстрирует табл. 1, составленная на основе работ [7, 11–15]. Интенсивность выражена в рэлях, излучение считается изотропным. Поэтому для оценок фонового излучения за счет эмиссий, приходящего на приемник лидара, указанная величина интенсивности будет примерно в 4π раз меньше.

В табл. 1 приведена также величина g — вероятность РР фотона солнечного излучения при отсутствии ударной деактивации возбужденного компонента:

$$g = \pi F \frac{\pi e^2}{m_e c^2} \lambda f, \quad (2)$$

где πF — интенсивность солнечного излучения на длине волны λ ; f — сила осциллятора перехода, остальные обозначения общепринятые.

В соответствии с результатами ракетных и лидарных измерений максимальные концентрации компонентов примерно соответствуют высотам эмиссий. В ночное время, наиболее пригодное для лидарных измерений, наблюдается только часть эмиссий, обусловленных химическими процессами.

1. Захаров В.М., Костко О.К. Метеорологическая лазерная локация. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 222 с.
2. Костко О.К. и др. Применение лазеров для определения состава атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 216 с.
3. Захаров В.М., Костко О.К. и др. Лазерное зондирование атмосферы из космоса. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 222 с.
4. Инаба Х. //Лазерный контроль атмосферы. М.: Мир, 1979. С. 181—279.
5. Киселев В.А. //Тр. ИПГ, 1977. Вып. 32. С. 82—87.
6. Зуев В.Е., Креков Г.М. Оптические модели атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 256 с.
7. Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы. М.: Мир, 1978. 376 с.
8. Зельдович Я.В., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматгиз, 1963. 632 с.
9. Кузнецова Л.А. и др. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука, 1980. 320 с.
10. Брасье Г., Соломон С. Аэрономия средней атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 415 с.
11. Данилов А.Д., Власов М.Н. Фотохимия ионизированных и возбужденных частиц в нижней ионосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 190 с.
12. Омхольт А. Полярные сияния. М.: Мир, 1974. 248 с.
13. Уиттен Р., Попов И. Основы аэрономии. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 408 с.
14. Чемберлен Дж. Физика полярных сияний и излучения атмосферы. М.: ИЛ, 1963. 361 с.
15. Брюс Р. Свечение неба. //Термосферная циркуляция. М.: Мир, 1975. С. 308—329.

Всесоюзный государственный головной проектно-исследовательский
и научно-исследовательский институт «Союзгипроводхоз», Москва

Поступила в редакцию
23 января 1989 г.

O.K. Kostko, N.N. Kostko. **Resonant Scattering of Laser Light by Nitrogen and Nitric Oxide Molecules.**

Resonant scattering of laser light by nitrogen and oxide molecules is considered. It is shown that the use of the first negative N_2^+ system and β bands of NO for resonant scattering makes feasible to detect N_2^+ ions and NO molecules at heights above 100 km.