

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.375

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СЛАБО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МОЛЕКУЛ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Я. С. Бобович

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	401
2. Вращательные и вращательно-колебательные спектры при высоком разрешении	404
3. Высокотемпературная спектроскопия паров. Структурные применения	408
4. Техника матричной изоляции	411
5. Резонансные эффекты	412
6. Эксперимент выходит за пределы лаборатории: лазерная локация атмосферы и диагностика плазмы, перспективы других приложений дистанционной спектроскопии	420
Цитированная литература	426

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитые к настоящему времени теоретические представления о процессе спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) предполагают отсутствие взаимодействия между частицами, образующими рассеивающую систему. Следовательно, строгой интерпретации поддаются лишь спектры изолированных частиц. Поэтому исследования газов и паров при сравнительно низких упругостях имеют первостепенное значение. Существенно также и то, что молекулы в последних системах вращаются практически свободно. Этому соответствуют вращательные спектры. Взаимодействие вращений и колебаний находит отражение во вращательно-колебательных спектрах. Те и другие связаны с моментами инерции покоящихся и колеблющихся молекул, т. е. в конечном итоге с их конфигурацией и симметрией. Таким образом, изучение газов и паров позволяет проверять выводы теории, будучи одновременно источником уникальной информации о структуре молекул.

В ходе развития спектроскопии СКР от газов и паров имеются три четких этапа. Первый этап охватывает приблизительно период от 1930 до 1952 г. Он характеризуется применением типичной и доступной для того времени довольно примитивной техники и в особенности источников возбуждения — как правило, маломощных ртутных ламп тлеющего и дугового разряда, что существенно усложняло эксперимент. Второй этап связан, во-первых, с важным усовершенствованием ртутных ламп — с введением локального охлаждения жидкортутных электродов, благодаря чему удалось значительно повысить электрическую и световую мощности ламп при сохранении благоприятного состава излучения, и, во-вторых,

с созданием и употреблением многоходовых зеркальных кювет. Это радикально изменило возможности эксперимента, что не замедлило сказаться на резкой интенсификации соответствующих исследований. Представление о прогрессе в этой области дают обзорные статьи¹⁻⁶. Начало третьего этапа датируется 1965 г. и положено первой публикацией о лазерном возбуждении спектров СКР в простых газах. Это направление оказалось очень перспективным, получило дальнейшее принципиальное и методическое развитие и нашло новые очень важные приложения.

Узкая направленность и исключительно большая плотность лазерного излучения, сконцентрированная в очень малом спектральном диапазоне, стали той основой, которая позволила достигнуть новых успехов в спектроскопии СКР высокого разрешения от газов. Здесь самое существенное заключается в переходе от традиционных в таких исследованиях спектральных приборов — спектрографов и спектрометров — к эталонам Фабри — Перо, что позволило провести прецизионные измерения вращательных постоянных и установить ряд весьма тонких эффектов, как, например, зависимость доплеровского уширения линий от направления наблюдения. Нужно заметить, что возможности спектроскопии СКР высокого разрешения в значительной степени определяются также свойствами источника возбуждения. Дальнейшее повышение разрешения может быть достигнуто за счет использования одномодовых и одночастотных лазеров, которые уже разработаны и основаны на дискриминации поперечных мод или на селекции только одной продольной моды.

Техника возбуждения спектров СКР с помощью газоразрядных ламп значительно усложняла проведение температурных экспериментов. Геометрия лазерных пучков позволяет разнести источник и исследуемый образец, снимая тем самым все трудности эксперимента. Благодаря этому стали легкодоступными измерения при низких температурах, включая гелиевую, и возникло новое направление исследований — спектроскопия СКР труднолетучих веществ в парообразном состоянии. Уже полученные многочисленные результаты в этой области имеют большое значение для структурной и физической химии, а также для понимания взаимосвязи процессов СКР и люминесценции⁷.

Ламповое возбуждение спектров СКР в газах и парах требует больших объемов вещества. Кроме того, как уже отмечалось, для усиления эффекта обычно применяют многоходовые кюветы. Поэтому оптический путь возбуждающего и рассеянного излучений очень велик. Тем самым из числа объектов исследования заведомо исключаются поглощающие газы, т. е. затрудняется получение их резонансных спектров. По этим причинам в «долазерный» период развития спектроскопии доступными в резонансных условиях возбуждения были в основном жидкие растворы поглощающих веществ.

Сравнительная простота и доступность резонансного эксперимента, проводимого с помощью лазера, обязана прежде всего геометрии генерируемого им светового пучка — его малой расходимости. Поэтому мощное излучение легко удается собрать в ничтожно малом объеме вещества. Таким образом, фокусируя лазерный пучок вблизи стенок газовой кюветы, можно свести к минимуму потери света, а следовательно, и приблизиться при возбуждении спектров СКР к области собственного поглощения молекул. Так именно и ставятся реальные эксперименты с газами и парами. Что же касается частотных характеристик лазерного излучения, то здесь возможности практически неограниченны⁸.

Отмеченные выше обстоятельства позволили в последнее время поставить и решить очень важные проблемы резонансного взаимодействия излучения с газообразными веществами. Изучались простейшие из возмож-

ных — двухатомные молекулы, отличающиеся, как известно, дискретным поглощением, а также более сложные молекулы неорганических веществ в парообразном состоянии. Возбуждение велось внутри частотокола линий поглощения, в области континуума на границе диссоциации либо же, наконец, в непосредственной близости к спектру поглощения с его длинноволновой стороны. В результате обнаружен один из двух типов вторичного свечения — резонансное СКР или люминесценция сообразно частоте возбуждающего света и давлению газа, либо же сосуществование того и другого свечений. При изменении условий удавалось постепенно переводить одно свечение в другое.

Таким образом, был «наведен мост» между двумя очень важными и принципиально разными явлениями. Простота большинства исследованных молекул, вообще говоря, допускает строгую теоретическую обработку результатов.

Специфическая геометрия лазерного пучка не только радикально устраняет главные трудности резонансного эксперимента, но и, как уже отмечалось выше, позволяет исследовать удаленные объекты. Это направление, названное *дистанционной спектроскопией СКР*, в настоящее время получило большое развитие и уже нашло очень важные приложения.

Самые существенные результаты, полученные с помощью метода дистанционной спектроскопии СКР, связаны с изучением физики и состава атмосферы. В этих экспериментах в атмосферу посылается дополнительно коллимированный с помощью телескопа световой пучок мощного импульсного лазера, причем ведется наблюдение за рассеянным сигналом в обратном направлении. Эта область смыкается с исследованиями резонансного СКР в газах, хотя на первый взгляд могло бы показаться, что последние исследования имеют чисто академический смысл.

Другой пример использования дистанционных возможностей метода СКР относится к весьма актуальной технической проблеме — диагностике плазмы. Здесь, правда, пока сделаны только первые шаги, которые, однако, свидетельствуют о целесообразности дальнейших усилий.

Можно с уверенностью утверждать, что в ближайшее время дистанционная спектроскопия СКР найдет применение и в поточном химическом производстве, потому что метод отличается большой избирательностью и чувствительностью, не требуя в то же время (как другие спектральные методы) подбора оптимальных толщины слоя и концентрации определяемого вещества.

Выше рассматривалась изоляция молекул путем перевода вещества в пар. Существует, однако, и другой способ решения той же задачи, который сводится к введению весьма малого количества вещества при низкой температуре (обычно 4 °К) в твердую матрицу, чаще всего образованную инертными газами. Матричная техника давно с большим успехом применяется для получения и изучения спектров ИК и УФ поглощения свободных радикалов и разного рода нестабильных молекул. В самое последнее время были описаны опыты применения матричной техники в спектроскопии СКР. Результаты представляются настолько интересными, что заслуживают специального освещения.

Итак, спектроскопия СКР слабо взаимодействующих молекул выделилась, по существу, в самостоятельное направление, имеющее далеко еще не использованные потенции, характеризующееся применением специфических средств и методов эксперимента, своеобразным подходом к интерпретации и своей сферой приложений. Все это, как кажется автору, оправдывает составление обзора достижений в данной области и попытку предсказать тенденции и пути ее дальнейшего развития.

2. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ И ВРАЩАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПРИ ВЫСОКОМ РАЗРЕШЕНИИ

Достижимое разрешение в спектрах определяется совокупным действием множества факторов: пороговой чувствительностью всего комплекса аппаратуры, типом и параметрами спектрального прибора, шириной линии возбуждающего излучения, физическими условиями, в которых находится исследуемый газ (т. е. его температурой и давлением), направлением наблюдения. В свою очередь первый из названных факторов зависит от мощности источника, длины волны возбуждающего излучения и свойств приемника, способов возбуждения спектров (вне или внутри резонатора, без или с применением многоходовых систем), методов регистрации. Пороговая чувствительность аппаратуры, наконец, связана с полнотой использования рассеянного излучения. Все это делает проблему оптимизации условий эксперимента чрезвычайно сложной. Поэтому считать ее окончательно решенной пока нельзя.

Начало лазерной спектроскопии СКР от газообразных и парообразных веществ положено сообщением на эту тему в 1965 г.⁸ В этом первом варианте опытов для возбуждения спектров применялся маломощный (20 Мвт) гелий-неоновый лазер, а их регистрация производилась фотографически. Кювета с окошками под углом Брюстера ставилась внутрь резонатора. Наблюдение велось сбоку. И хотя несовершенство источника и метода регистрации вполне очевидно, авторам⁹ все же удалось получить спектры некоторых веществ, правда, при значительной выдержке.

Достигнутый успех стимулировал дальнейшие усилия в этой области. С целью повышения эффективности аппаратуры сразу же представилось целесообразным применить для возбуждения спектров лазер на ионизованном аргоне. Лазеры этого типа значительно мощнее гелий-неоновых. Даже в промышленных образцах их мощность составляет 1 Вт и более. Кроме того, они излучают группу спектральных линий в сине-зеленой области, с чем связан дополнительный источник выигрыша в эффективности аппаратуры (закон $I_{\text{расс}} \sim 1/\lambda^4$ и чувствительность приемника)^{4, 8, 10}. В результате удалось осуществить фотоэлектрическую регистрацию спектров¹⁰. В настоящее время этот метод практически полностью вытеснил фотографический.

К недостаткам аргоновых лазеров по сравнению с гелий-неоновыми в многомодовом режиме эксплуатации относится несколько большая полуширина линий их излучения ($\sim 0,1$ и $0,05 \text{ см}^{-1}$ соответственно). Но эти величины все же в 3—5 раз меньше аналогичных для мощных ртутных ламп низкого давления паров. Задача последующих работ заключалась в приведении в соответствие чувствительности аппаратуры с названными характеристиками применявшихся источников.

Прежде всего были количественно сопоставлены два способа возбуждения спектров, внутри и вне резонатора. Например, в работе¹¹ кювета объемом 50 мл с окошками под углом Брюстера сначала ставилась внутрь резонатора лазера на смеси $\text{He} + \text{Ne}$, имеющего мощность 160 Мвт. Производилась регистрация излучения, рассеянного под 90° . Далее та же кювета устанавливалась на плате прибора «Кодерг» с зеркальной системой, рассчитанной для исследования жидкостей. Спектр возбуждался аргоновым лазером мощностью 700 Мвт. Сохранялись идентичными все другие условия регистрации и вводилась поправка на разную спектральную чувствительность ФЭУ. Оказалось, что первый способ в три раза эффективнее второго. Значит, плотность радиации внутри резонатора более чем на порядок превосходит таковую вне резонатора. Сходные оценки, но без обоснования, приводятся и в других сообщениях. Поэтому первому методу

возбуждения спектров, по крайней мере в случае прозрачных и не агрессивных газов, которые не могут испортить окошки, а следовательно, резко повлиять на режим генерации излучения, в настоящее время отдают явное предпочтение ¹²⁻¹⁵.

Обстоятельный анализ геометрии и оптики проблемы возбуждения спектров, который позволил сформулировать оптимальные условия эксперимента, принадлежит Баретту и Адамсу ¹². Рассматривался случай бокового наблюдения рассеянного излучения, возбуждаемого в газе внутри резонатора при резком фокусировании лазерного пучка на образце. Принималось, что газ прозрачен, отсутствуют какие-либо вынужденные процессы испускания, рассеяние происходит в пределах самой яркой части ограниченного дифракцией пучка, которая может быть аппроксимирована цилиндром длиной $16\lambda/\pi\alpha^2$ и диаметром $4\lambda/\pi\alpha$, где $\alpha \approx d/f$ (d — диаметр пучка, f — фокусное расстояние зеркала). Совместно рассматривались и условия максимального использования спектрометром рассеянного света, т. е. вопрос о том, как полнее собрать свет с освещенного столба газа. При этом применялся метод обратного хода лучей ⁵.

В результате анализа всей проблемы в целом авторы ¹² приходят к следующим выводам: 1) линзы, собирающие рассеянный свет на щели спектрального прибора, должны давать максимальное (допускаемое условием заполнения) увеличение эффективного столба газа; 2) существует оптимальная апертура оптики, собирающей излучение лазера на образце. С учетом параметров примененной установки эта апертура близка к 6° .

Сделанные выводы приняты во внимание при осуществлении окончательного варианта установки. В ней использованы аргоновый лазер мощностью 0,5 Вт в одной из линий 4880 и 5145 Å и, вместо закрытой, открытая кювета с медленным продуванием исследуемого газа (O_2 , N_2 , CO_2), спектрометр «Перкин-Эльмер», модель Е-1 (схема Эберта — Фасти, дифракционная решетка 1440 штр/мм, обратная дисперсия 5,3 Å/мм, относительное отверстие 1 : 8). Регистрация спектров основана на счете фотонов. Приемником служит фотоумножитель ЕМ-1 6256S-A (фотокатод S-11) с охлаждением примерно до $-40^\circ C$, в результате чего шумы уменьшались более чем в 200 раз. Оптимизация геометрии возбуждения и освещения щели, наряду с усовершенствованием техники приема и регистрации сигналов, позволили авторам получить хорошие вращательно-колебательные спектры газов в объеме менее 10^{-7} см^3 , т. е. от $\sim 10^{11}$ молекул. Схема установки показана на рис. 1.

Выше уже отмечалось, что в использованных пока в спектроскопии СКР многомодовых газовых лазерах полуширина линий генерируемого

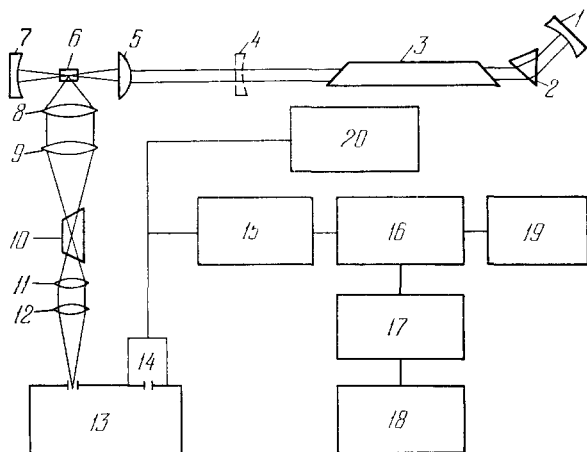


Рис. 1. Схема установки для исследования газов. 1, 4, 7 — зеркала, образующие резонатор; 2 — призма для выделения излучения с требуемой длиной волны; 3 — аргоновый лазер; 5, 8, 9, 11, 12 — линзовая оптика; 6 — газовая кювета; 10 — поворотная призма Дове; 13 — монохроматор; 14 — ФДУ; 15 — усилитель; 16 — дискриминатор; 17 — интегратор; 18 — потенциометр; 19 — цифровой счетчик; 20 — осциллограф.

ими излучения имеет порядок величины до $0,1 \text{ см}^{-1}$. В настоящее время, однако, созданы одномодовые и одночастотные лазеры, отличающиеся значительно более узкими и стабильными по положению спектральными линиями ($0,01—0,005 \text{ см}^{-1}$). Дискриминация поперечных мод или селекция только одной продольной моды достигается в них простыми средствами и практически без потерь: введением в резонатор дополнительного плоского отражателя или интерферометра⁸. Поэтому они с успехом могут быть применены в спектроскопии СКР в газах. Чтобы реализовать все связанные с ними преимущества, требуются специальные спектральные приборы.

В качестве прибора высокой разрешающей силы авторами работы¹⁶, по-видимому впервые, применен эталон Фабри — Перо со сканированием спектров. Он является составной частью установки, которая включала в себя, кроме того, гелий-неоновый лазер мощностью 100 Мвт , газовую кювету высокого давления, систему интерференционных фильтров, ФЭУ ИТТ FW-130 с охлаждением и электронное устройство для счета фотонов. Сканирование спектров достигалось путем плавного изменения давления в полости эталона. Ставилась задача в довольно широком диапазоне давлений рабочего газа установить вклад ударного механизма в уширение и сужение вращательных линий.

В следующей работе того же направления установка в двух отношениях была усовершенствована¹⁷. Во-первых, авторы применили более мощный лазер (150 Мвт) и, во-вторых, перешли к дискретному сканированию спектров, которое достигалось дискретным изменением давления с помощью специального электромеханического устройства. Это позволило производить счет фотонов в режиме большего накопления, чем ранее. В конечном итоге повысилась чувствительность установки. Одновременно уменьшились и искажения контуров линий, свойственные методу непрерывного сканирования. Инструментальную ширину линий удалось довести до $0,03 \text{ см}^{-1}$.

В сочетании с лазером на гелий-неоне эталон Фабри — Перо с фиксированным положением пластин Батчер, Уиллетс и Джоунз успешно применили для прецизионного измерения частоты вращательных линий в спектрах СКР¹⁵, в результате чего с большей степенью точности, чем удавалось ранее, определены значения вращательных постоянных. При изготовлении эталона принимались меры к увеличению его эффективности. В связи с этим использовалось не металлическое, а многослойное, диэлектрическое покрытие зеркал. Теоретическое разрешение эталона — $5 \cdot 10^5$ при 5000 Å . Эталон скрещивался со спектрографом умеренной дисперсии. Источник возбуждения — аргоновый лазер собственного изготовления. Метод возбуждения — «внутри резонатора», где, по утверждению авторов, плотность излучения составляет 300 вт/см^2 . Длина волны возбуждающего излучения — 4880 и 4765 Å . В последнем случае спектры получались резче благодаря меньшей собственной ширине линии. Наблюдение под 90° . Давление газа 1 атм . Способ регистрации фотографический. Исследовались чисто вращательные спектры O_2 и N_2 , для чего потребовалась выдержка от 2 до 4 часов. Для повышения точности конечных результатов авторы¹⁵ в дальнейшем предполагают воспользоваться лазером с селекцией мод и понизить рабочее давление газа.

Одним из физических факторов, накладывающих предел разрешающей способности установки, является доплеровское уширение линий рассеяния. Оно в свою очередь зависит от направления наблюдения и имеет минимальное значение в направлении «вперед»¹⁸. Экспериментально это со всей убедительностью показано Клементсом и Стойчевым в работе¹⁹.

Схема установки, осуществленной этими авторами, изображена на рис. 2. Источником возбуждения служил специально разработанный гелий-неоновый лазер длиной 4 м и мощностью 400 Мвт. Спектральная ширина линии $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ его излучения составляла величину около $0,025 \text{ см}^{-1}$. Она обеспечивалась диаметром плазменной трубки (15 мм) и малым коэффициентом пропускания выходного зеркала (2%). Излучение лазера выделялось интерференционным фильтром с полушириной полосы 10 \AA и собиралось длиннофокусной линзой внутри кюветы длиной 1 м. Давление газа до 2 атм. Система узкополосных интерференционных фильтров на выходе газовой кюветы убирала возбуждающее излучение, но пропускала рассеянное, которое с помощью конической линзы собиралось в апертуре 2° на щели промежуточного монохроматора (при исследовании чисто вращательного спектра с малым смещением частот) либо же непосредственно направлялось в эталон Фабри — Перо с регулировкой оптического хода давлением в его камере.

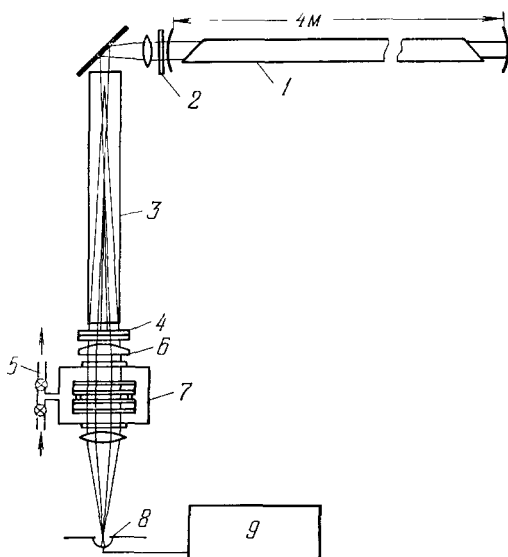


Рис. 2. Схема аппаратуры для измерения контура линий СКР в газах в направлении «вперед».

1 — гелий-неоновый лазер; 2, 4 — интерференционные фильтры; 3 — газовая кювета; 5 — вакуумная система; 6 — коническая линза; 7 — интерферометр Фабри — Перо; 8 — ФЭУ; 9 — система счета фотонов.

Прежде всего проводились измерения ширины вращательной линии S (1) водорода при наблюдении в направлениях «вперед» (в соответствии со схемой установки на рис. 2) и под углом 90° . При этом эффективное разрешение аппаратуры составляло примерно $0,02 \text{ см}^{-1}$. Оказалось, что

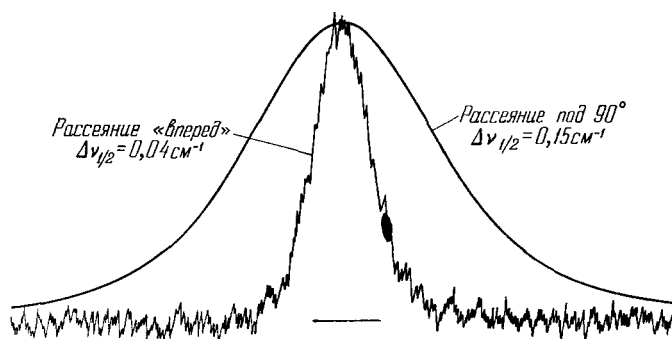


Рис. 3. Контур вращательной линии S (1) газообразного водорода (давление 2 атм) при разных направлениях наблюдения.

в первом случае ширина линии равна $0,04 \text{ см}^{-1}$, а во втором — $0,15 \text{ см}^{-1}$. Однако значение $0,04 \text{ см}^{-1}$ не является истинным и включает в себя аппаратные искажения. В условиях эксперимента контур целиком должен определяться ударным уширением, величина которого приблизительно на порядок меньше¹⁹. Соответствующие записи приведены на рис. 3.

В других опытах исследовалась ветвь Q полносимметричной полосы спектра газообразного CH_4 протяженностью около $0,3 \text{ см}^{-1}$ при том же давлении. Аппаратная функция составляла $0,07 \text{ см}^{-1}$. Констатируется тонкая структура полосы, которая может быть интерпретирована с учетом малых различий вращательных постоянных для разных уровней.

Заканчивая этот раздел обзора, опишем разработанную Ричем и Уэлшем ²⁰ многоходовую кювету для исследования газов при лазерном возбуждении.

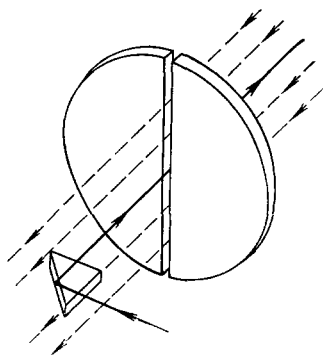


Рис. 4. Схематическое изображение хода лучей в зеркальной газовой кювете с лазерным возбуждением спектров СКР.

Кювета, схема которой показана на рис. 4, имеет диаметр 4 см и длину 1 м. Две половинки сферических зеркал, установленные на входе, образуют щель, служащую для освещения газа лазерным пучком и для прохождения рассеянного назад излучения. Заднее зеркало также состоит из двух половинок. Лазерный пучок с помощью линзы и маленькой призмы фокусируется в плоскости щели с таким расчетом, чтобы в точности заполнить светом апертуру кюветы. При надлежащей юстировке задних зеркал на передних удастся получить около 50 изображений. Тем самым обеспечивается многократное прохождение возбуждающего света через толщу рабочего газа. Одновременно очень эффективно собирается и рассеянный свет. Для решения обеих задач покрытие зеркал должно отличаться высоким коэффициентом отражения в широком спектральном диапазоне.

Авторы применили алюминированные зеркала с многослойным покрытием чередующимися слоями ZnS и криолита. Чтобы избежать помех со стороны люминесценции оптических частей установки (линз, призм, окошек), последние изготовлены из кварца. Возбуждение спектров производилось излучением аргонового лазера. Регистрация фотографическая и фотоэлектрическая. Во втором варианте применен двойной монохроматор «Spex-double Instrument» и метод счета фотонов.

С помощью описанной аппаратуры исследовалось электронное СКР в газообразном NO . Для сравнения приводятся данные, полученные при ламповом возбуждении того же спектра. В последнем случае выдержка составляет 12 часов. Спектр усложняется сверхтонкой структурой линии 4358 \AA . С этим же обстоятельством связано предельное разрешение ($\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$). Лазерное возбуждение (даже при многомодовом режиме работы лазера) дает примерно двукратное увеличение разрешения, сокращая выдержку до 2 часов. Потенциальные возможности осуществленной в работе ²⁰ многоходовой кюветы определяются той ее особенностью, что она позволяет вести наблюдения в направлении «вперед». Благодаря этому уширение линий может быть сведено только к ударному, что не замедлит сказаться на повышении разрешения в спектрах (до $\sim 0,001 \text{ см}^{-1}$), если оно не будет ограничиваться параметрами остальных частей установки и в первую очередь спектрального прибора.

3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПАРОВ. СТРУКТУРНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Этот метод развит с целью изучения труднолетучих неорганических веществ в парообразной фазе. Сведения о колебательных спектрах таких веществ очень важны в связи с проблемой их структуры, качественного и количественного состава фазы, а также как источник исходных данных

для расчета термодинамических функций. До сих пор этот комплекс задач в той или другой степени решался с помощью метода ИК спектров²¹. Однако ему свойственны определенные ограничения принципиального и технического характера. В частности, он, как обычно, не может дать полный набор колебательных частот. Поэтому развитие высокотемпературной спектроскопии СКР и совершенствование ее методов приобретают исключительно большое значение. При всем том исследования паров дают шансы продвинуться вперед в понимании физики таких фундаментальных процессов, как резонансное СКР и люминесценция. Этому вопросу будет посвящен специальный раздел обзора.

Систематические исследования спектров СКР парообразных молекул начаты в 1969 г.²². За прошедшее время изучено около 60% индивидуальных и двухкомпонентных систем, представляющих собой преимущественно галогениды множества элементов второй — восьмой групп периодической таблицы. Примерно в 50 случаях надежно идентифицированы спектры СКР. Результаты исследований показали уникальные возможности метода. Прежде чем перейти к краткому изложению типичного фактического материала, нелишне дать сравнительную характеристику экспериментальных средств.

Главной составной частью ИК установки, служащей для получения спектров веществ, переведенных в пар, является высокотемпературная печь-кювета. К настоящему времени разработано много конструкций таких печей, в которых реализованы разные способы и принципы нагревания веществ. И хотя эта техника еще не достигла совершенства и продолжает развиваться, все же удается достичь температур выше 2500 °C и в таких условиях проводить исследования некоторых веществ²¹.

Одна из больших трудностей создания эффективных приборов рассматриваемого типа, по-видимому, связана с необходимостью применения толстых (до 200 мм) слоев равномерно нагретого пара и с тяжелыми условиями, в которых должны работать кристаллические окошки, прозрачные в ИК области спектра. Эксперимент в спектроскопии СКР гораздо проще. Поскольку возбуждение производится в видимой части спектра, для кюветы не требуются материалы со специальными оптическими характеристиками. При импульсном возбуждении спектров, которое, правда, еще никем не описано, в принципе может даже применяться печь-кювета открытого типа. Во многих случаях рабочий объем может не превосходить 1—2 мл. Все это создает благоприятную ситуацию для осуществления высокотемпературных экспериментальных установок, использующих метод спектров СКР. Заметим, однако, что известные пока исследования в этой области проводились при температурах самое большее 1000 °C и при упругости паров не менее 0,75 тор. ИК технике доступны значительно меньшие давления.

Таким образом, оба спектроскопических метода исследования паров труднолетучих соединений отличаются в экспериментальном отношении, дополняют друг друга принципиально и только в совокупности дают о системе достаточно полную информацию.

Простейшими системами, изученными при высокой температуре, являются пары молекул, образованных однотипными атомами (фосфора, мышьяка, сурьмы, серы и селена)^{23–25}. Спектры этих и других систем возбуждались излучениями аргонового лазера с длинами волн 4880 и 5145 Å, которые частично поглощаются только последним веществом. Температура варьировалась в пределах ~200—1000 °C.

В случае фосфора, мышьяка и сурьмы без труда удалось получить обычные и поляризованные спектры СКР и идентифицировать в них полосы, принадлежащие молекулам P₂, P₄, As₂, As₄ и Sb₂. Установлено, что

как молекулы P_2 и P_4 , так и молекулы As_2 и As_4 сосуществуют в газовой фазе при высокой температуре ($\sim 1000^\circ\text{C}$). В связи с вопросом о галогенном обмене в газовой фазе аналогичные исследования были также распространены на смеси фосфора с мышьяком и фосфора с сурьмой²⁵. При этом показано, что в первой системе образуются молекулы типа P_nAs_{4-n} ($n = 0-4$), а во второй — преобладают молекулы SbP_3 . Выводы были подвергнуты проверке путем расчета частот на основе центральносиловой модели, причем сведения об упругих постоянных брались из результатов предыдущих исследований, относящихся к тетраэдрическим молекулам P_4 и As_4 ^{23, 24}.

Не менее сложная картина, чем в случае однокомпонентных систем фосфора и сурьмы, наблюдается в парах серы. В хорошем согласии с литературными данными о спектрах СКР твердой серы и ее растворов и расплава спектры парообразной серы могут быть отнесены к колебаниям в молекулах S_8 , S_6 и предположительно S_7 . Ожидалось, что при самой высокой, доступной температуре и при минимальной упругости паров появятся продукты с еще меньшей степенью полимеризации. Опыт, однако, дал очень сложные спектры, типичные для резонансных СКР и люминесценции.

Предметом изучения остальных работ является установление состава газовой фазы и геометрии ядерной конфигурации ее компонентов. Так, например, в работе²⁶ показано, что молекулы $NbOCl_3$ в паре этого вещества мономерны и имеют симметрию пирамиды. Отсутствие полимеризации характерно и для молекул $TeCl_2Br_2$, отличающихся симметрией C_1 ²⁷. Очень интересны наблюдения, сделанные авторами работ^{28, 29}, которые исследовали некоторые галогениды олова, свинца, германия и теллура. В спектре $SnCl_2$ обнаружены две интенсивные поляризованные линии. Это совместимо только с изогнутой формой молекул $SnCl_2$. Такая же картина типична и для спектра $GeCl_2$. Однако при избытке паров германия появляются спектральные признаки $GeCl_4$. В случае $PbCl_2$ даже при 1000°C не удалось создать достаточную упругость паров. Соответственно этому наблюдается только резонансная люминесценция (РЛ). При введении избытка паров Cl_2 спектр РЛ переходит в обычный спектр СКР, содержащий две поляризованные линии. Поэтому он интерпретирован на основе изогнутой модели трехатомной молекулы $PbCl_2$. По тем же причинам аналогичная структура приписана молекулам $TeCl_2$. При изучении смеси малого количества $SnBr_2$ и большого — $SnCl_2$ обнаружены смешанные молекулы $SnClBr$. Получению спектров СКР в парах исследованных в работе²⁹ бромидов и йодидов элементов четвертой группы в сильной степени мешал процесс РЛ. Лишь в случае молекул $PbBr_2$ при избытке Br_2 удалось наблюдать слабый спектр СКР на фоне РЛ, предположительно обязанной молекулам Br_2 .

В работе³⁰ изучены пары индивидуальных и смешанных галогенидов цинка и ртути, хлорида галлия с избытком атомов этого элемента, а также двухкомпонентная система $GaCl_3 + GaBr_3$. В спектрах ни одного из соединений цинка и ртути не идентифицировано деформационное колебание, откуда делается заключение о линейной конфигурации молекул ZnX_2 и HgX_2 (где $X = Cl, Br, I$). Констатируется очень большое смещение частот ($\sim 50\text{ см}^{-1}$) при переходе веществ от расплава к пару, которому, однако, не дается удовлетворительного толкования. При исследовании дихлорида галлия с формальной формулой $GaCl_2$ обнаружены спектральные признаки молекул $GaCl$ и $GaCl_3$. В высокотемпературной фазе смеси $GaCl_3 + GaBr_3$ найдены соединения $GaBr_2Cl + GaCl_2Br$.

Возвращаясь снова к работе²², отметим, что ее авторам удалось по спектрам СКР парообразных галогенидов алюминия, галлия и индия

проследить за распадом димерных молекул и превращением их в мономерные в зависимости от температуры. Впервые надежно идентифицированы спектральные полосы, относящиеся к мономерам. Отмечается, что часть полос в спектрах йодидов связана с резонансной люминесценцией следов I_2 , образующегося вследствие диссоциации исходных молекул.

Спектроскопия СКР труднолетучих веществ еще только начала развиваться. Техника эксперимента, несомненно, еще будет улучшаться и многое заимствоваться из опыта, накопленного ИК спектроскопией. Цель настоящего краткого обзора полученных результатов заключается в привлечении внимания к этому молодому и перспективному направлению исследований *).

4. ТЕХНИКА МАТРИЧНОЙ ИЗОЛЯЦИИ

Этот метод применительно к электронным и ИК спектрам предложен более 15 лет тому назад. В течение последующего времени он интенсивно развивался и совершенствовался, продвигая вперед решение весьма тонких проблем спектроскопии и структуры вещества. Сущность метода заключается в диспергировании весьма малого количества исследуемого вещества в инертной твердой матрице, находящейся при столь низкой температуре, что вероятность столкновения частиц этого вещества, а значит, и их агрегации или рекомбинации крайне мала. Матричная изоляция является уникальным средством изучения нестабильных в обычных условиях образований. Под последними понимаются, например, молекулы NaCl, которые имеют тенденцию к полимеризации, завершающейся созданием ионной решетки, молекулы, способные к агрегации через водородную связь, и, наконец, свободные радикалы разного типа и происхождения³¹⁻³³. В качестве матричных материалов чаще всего используются азот и благородные газы. Молярное отношение матричного газа и исследуемого вещества обычно составляет величину в несколько сотен. Аппаратура для матричной изоляции описана, например, в работе³⁴.

Первые опыты перенесения техники матричной изоляции в спектроскопию СКР были проведены практически одновременно двумя разными группами авторов в 1971 г.^{35, 36}. В работе³⁶ исследуемые вещества — шестифтористая сера и хлороформ — осаждались на платиновом зеркале в течение 4 часов при температурах от 4 до 20 °K. С помощью цилиндрической линзы возбуждающее излучение собиралось на образце высотой 4 мм. Источниками служили аргоновый и криптоновый лазеры мощностью 1 Вт и 500 Мвт соответственно (линии с длинами волн 4880, 5145 и 6471 Å). В спектре СКР шестифтористой серы, полученном при молярном отношении $M_{\text{арг}}/M_{\text{иссл. в}} = 500$, наблюдаются все три активных в СКР линии. Значения частот близки к газовым. Спектр хлороформа (концентрация 1 : (100—200)) содержит семь линий. И здесь наблюдается разумное соответствие с частотами спектра парообразного вещества. Предпринята также попытка обнаружить по спектрам СКР свободные радикалы — продукты фотолиза хлороформа. Она, однако, не увенчалась успехом ввиду сильной люминесценции этой системы. Авторы работы³⁶ переводили в ксеноновую матрицу молекулы XeCl_2 , образующиеся под действием разряда в реакторе. По сравнению со спектром хлора в спектре матрицы замечена дополнительная интенсивная полоса, отнесенная к колебаниям молекул XeCl_2 . По признаку неактивности полосы деформационного колебания сделано заключение о линейной структуре молекул XeCl_2 . Из соотношения интенсивностей полос, принадлежащих молекулам XeCl_2

*) Полный обзор относящегося сюда материала содержится в статье⁷.

и Cl_2 , следует, что те и другие представлены в матрице примерно в одинаковом количестве.

Дальнейшее свое развитие метод матричной изоляции получил в работах ³⁷⁻³⁹. Работа ³⁷ посвящена изучению структуры нестабильных в обычных условиях молекул XeO_3F_2 , причем для этой цели получены спектры СКР и ИК поглощения. Особенно интересны результаты применения метода матричной изоляции в спектроскопии СКР паров неорганических соединений, являющиеся содержанием работ ^{38, 39}. Поэтому они заслуживают более подробного освещения.

Объектом исследования в работе ³⁸ была система, образованная молекулами SeO_2 . Вещество при концентрации менее 1% вводилось в матрицу CO_2 , находящуюся при температуре жидкого гелия. Далее температура постепенно повышалась до 30—90 °K и велось наблюдение за изменениями в спектрах с целью проследить за образованием полимеров $(\text{SeO}_2)_n$. Характер спектров изолированного вещества и сопоставление с литературными данными для парообразной и кристаллической его фаз позволили заключить, что в первоначальных условиях молекулы SeO_2 практически полностью изолированы и поэтому существуют в виде мономеров. Уже при температуре 30—90 °K в спектре появляются новые линии, которые можно отнести к димерам. При дальнейшем нагревании матрицы образуются тримеры и более сложные полимеры. Детальный анализ экспериментальных данных привел авторов ³⁸ к выводу, что димеры имеют *транс*-центросимметричную структуру с двумя мостиковыми кислородами.

Новые примеры, демонстрирующие возможности матричного метода, описаны в работе ³⁹. Исследовались молекулы SnBr_2 , PbCl_2 и их смесь. Матричным материалом служили криптон и азот. Концентрация веществ 0,1—1%, а рабочие температуры 4,2 и 20 °K. В спектрах наблюдаются все три активные полосы. В смеси $\text{SnBr}_2 + \text{PbCl}_2$ при повышении температуры по спектрам зафиксирована агрегация молекул. По тонкой структуре полос удалось идентифицировать молекулы PbCl_2 с изотопными атомами хлора. Тем самым показано, что по чувствительности и разрешению матричный метод СКР не уступает своему ИК аналогу. Получены, наконец, поляризационные спектры СКР изолированных веществ, которые подаются, однако, лишь качественной трактовке.

В самое последнее время с помощью матричного метода получены спектры СКР радикалов Br_2 и LiO_2 ^{40, 41}, а также исследованы изолированные молекулы CS_2 , CCl_4 , CH_4 и COS ⁴². Интересно, что в последней работе применен тройной монохроматор, существенно снижающий уровень паразитного рассеяния.

Из всего изложенного видно, что метод матричной изоляции несет много новых возможностей. И хотя он, вероятно, никогда не станет рутинным, его дальнейшая отработка все же является актуальной задачей.

5. РЕЗОНАНСНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Вторичное излучение, возбуждаемое в любой системе частиц, может иметь различную природу и происхождение. Поэтому крайне важно прежде всего правильно его классифицировать. Часто это очень трудно сделать и особенно в условиях острого резонанса. Наиболее последовательно и полно задача все же решается при изучении газов и паров, как правило, отличающихся дискретными спектрами поглощения и испускания.

В самом общем случае характер, а значит, и классификация вторичного излучения (как люминесценции, рэлеевского или комбинационного

рассеяния) определяются совокупностью ряда его очень тесно связанных свойств: зависимостью частоты, ширины и контура испускаемых линий от тех же параметров возбуждающей линии (частотной корреляцией — «памятью»), влиянием на спектр характеристик электронного осциллятора, поведением системы при мгновенном выключении источника возбуждения (наличием или отсутствием послесвечения), реакцией на действие тушащих агентов *).

Вопрос о классификации вторичного излучения имеет достаточно большую историю. В разное время внимание акцентировалось на каком-либо одном из перечисленных (или других) критериев. Например, согласно Вавилову, главным отличительным свойством люминесценции является более или менее длительное послесвечение, определяемое наличием промежуточных процессов между актами возбуждения и высвечивания, которые ответственны за способность излучения к тушению ⁴³. Этот критерий оказался чрезвычайно плодотворным, и его применение способствовало правильной интерпретации ряда фактов.

Степанов и Апанасевич обращают внимание на трудность и неоднозначность применения критерия Вавилова для отделения люминесценции от излучения, генерируемого системами с отрицательными коэффициентами поглощения, а также в случаях резонансного возбуждения (см. ⁴⁴). Проблема рассматривается ими сначала классически. Делается заключение, что в этом приближении как рассеяние, так и люминесценция сопровождаются послесвечением. Поэтому и то, и другое может быть потушено, например, добавлением посторонних газов. С точки зрения квантовой электродинамики, как полагают авторы, единственное различие между обоими вторичными излучениями заключается в том, происходят ли акты поглощения и рождения фотонов непосредственно один за другим или между ними вклиниваются промежуточные процессы.

Таким образом, по классическому анализу в книге ⁴⁴ длительное послесвечение и способность к тушению в равной степени присущи рассеянию и люминесценции, а с точки зрения строгих представлений утверждать с достоверностью можно только, что для последней типично перераспределение энергии возбуждения, т. е. наличие промежуточных процессов в возбужденном состоянии. Тем самым проблема установления частных критериев вторичного излучения, вероятно, справедливых не во всех случаях, но зато поддающихся экспериментальной проверке, сводится к решению более общей, но практически очень трудной задачи — изучения механизма образования этого излучения. Что же касается вопроса идентификации вынужденных излучений, то здесь, как нам кажется, уместна апелляция к другим, только для этих излучений типичным свойствам: малой расходимости световых пучков, монохроматичности излучений, их универсальной когерентности, наличию порогов генерации. Заметим также, что и в этом случае на обычных основаниях удастся разграничить люминесценцию и рассеяние ⁴⁵.

Качественная, согласующаяся с опытом картина эволюции свойств вторичного свечения в зависимости от спектрального состава возбуждающего света и особенностей рассеивающей молекулярной системы дана Шорыгиным и Крушинским ⁴⁶ и позже Шорыгиным ⁴⁷. В основу обобщения положены критерии Плачека, характеризующие остроту резонанса ⁴⁸, результаты анализа резонансных эффектов Гайтлером ⁴⁹ и обширный экспериментальный материал по проблеме, преимущественно полученный Шорыгиным и его сотрудниками.

*) Анизотропия доплеровского контура линии может служить для отделения СКР от люминесценции ¹⁸.

Если частота узкой возбуждающей линии находится от максимума широкой полосы поглощения молекул на расстоянии, превышающем типичные значения колебательных частот, то это приводит просто к общему усилению спектра СКР. Характер распределения энергии по разным линиям сохраняется обычным. Положение смещенных линий однозначно определяется возбуждающей линией. Послесвечение практически отсутствует. При дальнейшем проникновении возбуждающего света в полосу поглощения, когда расстояние до ее максимума уже будет соизмеримо с шириной явной или скрытой колебательной структуры, вторичное излучение приобретает отдельные черты люминесценции (Л). Они выражаются в аномально большой интенсивности обертонов разного порядка, приблизительно совпадающих с компонентами колебательной структуры полосы поглощения.

При сужении последних в спектре вторичного излучения уже начинают доминировать признаки Л и, в частности, ослабляется или полностью утрачивается зависимость положения спектра от частоты возбуждающего света и становится большой доля послесвечения, а следовательно, излучение системы поддается тушению. Наконец, при возбуждении спектра в зоне компонент вращательной структуры свободно ориентирующихся молекул еще больше увеличивается доля послесвечения, возрастает депolarизация линий и спектр в целом приобретает все остальные характерные черты Л.

Таким образом, в зависимости от спектральных свойств возбуждающего излучения и рассеивающей системы вторичное свечение обнаруживает признаки Л, резонансного СКР (далее — РСКР) или процессов промежуточного типа, в которых эти признаки проявляются лишь частично. Общая теория процессов преобразования излучения простейшими системами, характеризующимися набором достаточно узких уровней, была разработана Сушинским⁵⁰. Отвлекаясь от многих особенностей этой теории, отметим только, что она в состоянии описать наряду с Л и РСКР также и смешанные случаи одновременного возбуждения каждого из названных процессов.

Для газов и паров, как уже отмечалось, специфично свободное, квантованное вращение молекул. Это накладывает свой отпечаток на теорию явления, особенно при остром вращательном резонансе. В частности, возникает необходимость в уточнении и детализации формул, описывающих состояние поляризации линий спектра вторичного излучения.

Эта последняя задача была предметом недавнего теоретического исследования⁵¹. Рассматривались изолированные, свободно вращающиеся молекулы. В дисперсионную формулу в явном виде вводился три квантовых числа J , J' и J'' , характеризующих вращательные уровни молекул в начальном, конечном и промежуточном состояниях. При этом тензор рассеяния распался на две части. Одна из них передает внутренние свойства молекул, другая — связана с вращениями. В условиях острого вращательно-колебательного резонанса, когда можно ограничиться учетом вклада только одного промежуточного состояния, формулы становятся особенно простыми и результаты легко обозримыми. В этом случае при заданном значении J возможны девять комбинаций двух других чисел, при которых тензор рассеяния не обращается в нуль. Соответственно этому предельная степень депolarизации спектральных линий (ρ при $J \rightarrow \infty$) может принимать значения $1/3$, $3/4$ и 2. Первое значение получается при выполнении условий $J' = J'' = J$.

Первое исследование по РСКР в газах, проведенное с помощью лазерной техники возбуждения, принадлежит Хольцеру, Мерфи и Бернштейну⁵². Источником в этих опытах служил аргоновый лазер (длины волн

излучения — 5145, 5017, 4965, 4880 и 4765 Å, мощность в пределах от 1 *вт* до 50 *Мвт*). Изучались газообразные Cl₂, Br₂, I₂, BrCl, ICl и IBr. Регистрация спектров фотоэлектрическая путем счета фотонов. Наблюдение велось под углом 90°. Ширина щелей менялась от 2,5 до 7,5 см⁻¹.

В разных условиях авторы⁵² наблюдали вторичные свечения с резко различающимися свойствами. В одних случаях при низком давлении газов (несколько тор) спектры состояли из хорошо разрешенных дублетов и нерегулярной последовательности обертонов. Свечение было деполяризовано. При увеличении давления газа интенсивность спектров в целом падала, т. е. наблюдалось тушение, а резкие дублеты приобретали мультиплетную структуру. Такие же изменения наступали под влиянием добавок постороннего газа. В других случаях (при давлениях 15–100 тор) колебательные линии имели широкие *Q*-ветви и вращательные крылья, наблюдалась последовательность систематически уширяющихся обертонов (вплоть до 14-го в I₂) с убывающей пиковой интенсивностью, все линии оказались отчетливо поляризованными ($\rho < 0,45$); с повышением давления газа их интенсивность увеличивалась, форма же заметно не менялась. Последний случай иллюстрирует рис. 5.

Таким образом, оба вида свечения обнаружили разные контуры спектральных линий и структуру обертонов, состояние поляризации и реакцию на повышение давления газа. Как мы видели, все эти особенности спектров могут быть критериями одно- и двухквантовых процессов. Следовательно, первое свечение можно было отнести к РЛ, а второе — к РСКР.

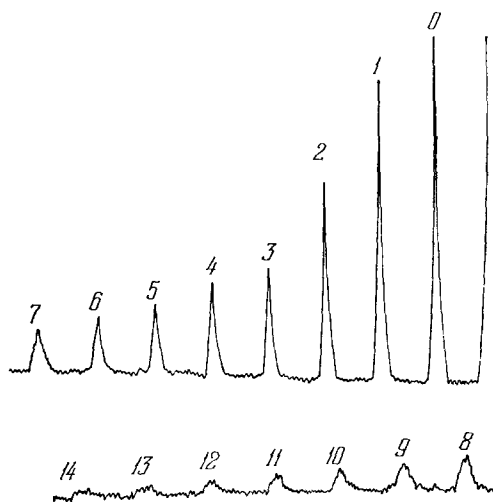


Рис. 5. Образец спектра РСКР в парообразном I₂.

Давление паров 15 тор. Ширина щелей 7,5 см⁻¹. Возбуждающая линия $\lambda = 4880$ Å. 0 — основное колебание 213 см⁻¹; 1–14 — его обертоны разного порядка.

Таблица I

Газ	Длина волны возбуждающих линий, Å				
	5145	5017	4965	4880	4765
Cl ₂	СКР	СКР	СКР	СКР, РЛ	СКР
Br ₂	РЛ	РСКР	РСКР	РСКР	РСКР
I ₂	РЛ	РЛ	РСКР	РСКР	РСКР
BrCl	РСКР	РСКР	РСКР	РСКР	РСКР
ICl	РСКР	РСКР	РСКР	РСКР	РСКР
IBr	РСКР	РСКР	РСКР	РСКР	РСКР

Очень важный результат, установленный в работе⁵², состоит в том, что переход от одного вида свечения к другому наступает в узком частотном интервале условий возбуждения. Например, при $\lambda = 5145$ Å в броме наблюдается РЛ, а при $\lambda = 5017$ Å — РСКР. В йоде линия $\lambda = 5017$ Å возбуждает РЛ, а линия $\lambda = 4965$ Å — РСКР. В табл. I систематизирова-

ны результаты всех вариантов экспериментального исследования галогенидов в резонансных условиях возбуждения спектров.

При обсуждении основной проблемы в работе ⁵² — физики взаимного перехода процессов РСКР и РЛ — обращается внимание на тот факт, что, например, для Br_2 в области возбуждения РСКР линией $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ имеется интенсивное сплошное поглощение. Граница схождения линий поглощения в этом случае лежит приблизительно у 5108 \AA , а при больших длинах волн уже наблюдается дискретная структура спектра. Но именно при возбуждении вторичного свечения внутри линейчатых полос и обнаруживается РЛ. Эта закономерность связывается с возбуждением в последнем варианте опыта дискретных состояний молекул, проявляющихся в РЛ в виде реальных (долгоживущих) состояний. Напротив, истинное поглощение излучения с длиной волны 4880 \AA привело бы к диссоциации молекул. Следовательно, в этих условиях процесс РЛ невозможен и наблюдается лишь РСКР. Иначе говоря, считается, что при возбуждении вторичного свечения в области континуума исключается мощный конкурирующий одноквантовый процесс, чем и объясняется появление РСКР. Эта качественная картина согласуется с тушащим влиянием давления, в результате которого РЛ переходит в РСКР.

Таким образом, РСКР в газах возникает, казалось бы, в том случае, если энергия возбуждающего кванта больше уровня диссоциации. Отметим, однако, что для жидких растворов резонансные спектры СКР обычно возбуждаются с длинноволновой стороны полос поглощения.

В другой работе по резонансному СКР в газах, выполненной Кифером и Шрёттером ⁵³ вскоре после рассмотренной выше, была поставлена задача одновременного возбуждения обоих типов вторичного свечения. Для этой цели исследовался бром, сам же спектр возбуждался источником излучения существенно большей длины волны — рубиновым лазером квазинепрерывного действия ($\lambda = 6943 \text{ \AA}$) со средней мощностью в этой линии около 200 Вт .

Таблица II

Возбуждающая линия	Основное колебание		1-й обертона		2-й обертона		3-й обертона		Отнесение
	ν	ρ	ν	ρ	ν	ρ	ν	ρ	
6943 \AA	308	0,8	616	—	923	—	1229	—	РЛ
	319	0,2	636	—	953	—	1270	—	РСКР
4880 \AA	318,5	0,25	638	0,35	953	0,37	1268	0,35	РСКР

При давлении газа 150 тор в спектре вторичного свечения проявились важные особенности. Оказалось, что линия основного колебания, а также 1-й и 2-й обертоны состоят из двух соизмеримых по интенсивности компонент. Для основного колебания удалось получить поляризационный спектр, причем выяснилось, что одна компонента (308 см^{-1}) деполяризована, другая же (319 см^{-1}) — поляризована. Более отчетливому выявлению дублетной структуры линий способствовало добавление в кювету постороннего газа — криптона, повышающего давление до 1 атм . При этом обнаружилась тонкая структура также и 3-го обертона. Эти явления связываются по-прежнему с тушащим действием криптона. Все данные, включая заимствованные из работы ⁵², для удобства обозрения сведены в табл. II, где указаны спектры вторичного свечения газообразного Br_2 при разных условиях возбуждения.

Установленные факты позволяют отнести последовательность частот 308, 616, . . . к РЛ, а последовательность частот 319, 636, . . . — к РСКР. Такая интерпретация подтверждается, в частности, тем, что с повышением давления степень депolarизации линии 308 см^{-1} систематически уменьшается, т. е. происходит постепенный переход от РЛ к РСКР.

Возникают сразу же вопросы, каковы причины довольно резкого различия в частотах каждой из линий последовательности и почему сравнительно слаба люминесценция? Авторы ⁵³ пытаются на них найти ответ, исходя из следующей гипотетической модели. Обращается внимание на то, что линия 4880 Å попадает в область интенсивной полосы поглощения ${}^3\text{P}_{0u}^+$, а линия 6943 Å — в область заметно более слабой полосы ${}^3\text{P}_{1u}$. Принимается, далее, что в последнем случае РЛ все же происходит с возбуждением состояния ${}^3\text{P}_{0u}^+$ в результате «горячих» переходов с очень высоких колебательных уровней нормального электронного состояния. Тем самым объясняется ослабление люминесценции. Если предположить, что в комбинационном рассеянии реализуется колебательный переход между уровнями, лежащими существенно ниже, то, учитывая механическую ангармоничность, можно также истолковать и изменение частоты линий. Остается, однако, открытым вопрос, какое из двух рассмотренных состояний актуально для РСКР.

Согласно результатам исследования ⁵⁴ континуум в спектре поглощения молекул Br_2 имеет два четких максимума: один интенсивный у $\sim 24\,000\text{ см}^{-1}$ и другой в несколько раз слабее — у $\sim 20\,000\text{ см}^{-1}$. Отвлекаясь от возможной интерпретации этих максимумов, рассмотренной также в работе ⁵⁵, заметим только, что достижение даже второго из них квантом рубинового лазера с частотой $14\,400\text{ см}^{-1}$ возможно по крайней мере с 18-го колебательного уровня нижнего электронного состояния. Населенность же столь высоких уровней ничтожно мала и не может обеспечить эффективный процесс РСКР. С другой стороны, наблюдение атрибутов острого резонанса (последовательность интенсивных обертонов в спектре) несовместимо с допущением, что за рассеяние ответственны переходы с низших колебательных уровней.

Итак, принятая в работе ⁵³ модель внутренние противоречива и не в состоянии исчерпывающим образом объяснить даже механизм возбуждения РСКР, хотя сам по себе факт сосуществования РЛ и РСКР в газах установлен, несомненно, вполне надежно и представляет большой интерес. Заметим в связи с этим, что одновременное возбуждение процессов Л и РСКР в жидких растворах впервые было обнаружено и описано Шорыгиным и Ивановой еще в 1958 г. ⁵⁶. Это явление типично и для полупроводниковых кристаллов, о чем можно судить, например, по работам ⁵⁷⁻⁶⁰. Все эти факты могут быть поняты на основе уже упоминавшейся теории Сущинского ⁵⁰.

При исследовании паров естественного Se_2 и его изотопа ${}^{80}\text{Se}_2$ Битти, Один и Перри получили исключительно богатые линиями спектры (особенно в первом случае) ²⁴. Распределение интенсивностей в спектрах, величина степени депolarизации линий и то обстоятельство, что опыты проводились при очень низком давлении паров (составляющем доли тора), привели авторов к убеждению о принадлежности спектров к РЛ, но не к РСКР. Чтобы детальнее разобраться во взаимосвязи обоих явлений и установить условия перехода одного в другое, было изучено модельное вещество — пары йода. Полученные при этом результаты, в полном согласии с описанными в работе ⁵², показали, что РЛ переходит в РСКР при дезактивации возбужденных молекул, т. е. при эффективном тушении первого процесса, которое достигается добавлением к парам йода постороннего газа — аргона. Критериями перехода служили общий характер

спектра и состояние поляризации линий. Оказалось, что по мере увеличения давления вплоть до 30 атм степень деполяризации постепенно уменьшалась от значения 0,8 до $\sim 0,3$. Последняя величина характерна и для спектра РСКР жидких растворов йода.

Итак, во всех рассмотренных выше работах установлено, что повышение давления газа, сопровождающееся дезактивацией возбужденных молекул, неизменно переводит РЛ в РСКР. Иными словами, способностью к тушению отличается только излучение РЛ.

Чрезвычайно быстрый прогресс в технике резонансного эксперимента стимулировал развитие теории. Жакон, Бержо и Бернар обратили внимание

Таблица III

Относительное сечение РСКР σ	Длина волны возбуждающего излучения, Å						
	4965	4880	4765	4727	4658	4579	4545
$\sigma_{изм}$	1,20	1	0,61	0,48	0,33	0,30	0,28
$\sigma_{теор}$	1,40	1	0,49	0,32	0,10	0,02	0,01

на некорректность обычных представлений, ограничивающихся учетом вклада в рассеяние только собственно резонансного состояния⁶¹. Рассматривая возбуждение вторичного свечения в области континуума, они констатируют необходимость учитывать также и околорезонансные, виртуаль-

ные состояния, которые вносят вклад того же порядка величины. С этих же позиций трактуется и постепенный переход РЛ в РСКР в дискретной части спектра под влиянием увеличивающегося давления.

Недостаточность существовавших теорий резонансных процессов доказана в работе⁶² экспериментально путем прецизионного измерения частотной зависимости сечений РСКР возбужденного внутри континуума парообразного I_2 . Источником служило излучение семи линий мощного аргонового лазера. Тщательно учитывались аппаратные факторы, влияющие на результаты измерений. В частности, двумя способами контролировалась температура пара. Контуры спектральных линий, получаемые при ширине щелей монохроматора $0,5 \text{ см}^{-1}$, планиметрировались. Сравнение велось с модифицированными формулами из работ^{63, 64}.

Результаты исследования собраны в табл. III, где приведена частотная зависимость сечений РСКР в спектре паров I_2 . Видно систематическое отступление измеренных величин от теоретических, причем знак этих отступлений совместим с концепцией авторов⁶¹. Отмечается, однако, что известную роль могут также играть процессы фотодиссоциации и рекомбинации молекул I_2 , требующие дальнейшего анализа.

Выше уже отмечалось, что уточненная в работе⁶¹ теория резонансного излучения берет в расчет вклад в рассеяние соседних состояний. При этом, однако, не разграничиваются случаи континуума и дискретных уровней, примыкающих к резонансному. Меняется лишь способ их учета (интеграл или сумма по состояниям). Такой подход представляется нам чрезмерно упрощенным. Позже будет сделана попытка уточнить его.

В начале настоящего раздела упоминалось теоретическое исследование, в котором в одном частном случае — при остром вращательном резонансе — в явном виде получены выражения, описывающие зависимость степени деполяризации ρ колебательных линий от вращательных чисел начального, конечного и промежуточного состояний. Напомним, что расчет дал для ρ предельные значения $1/3$, $3/4$ и 2. Первое из них соответствует неизменности всех трех вращательных чисел в акте рассеяния. Именно такие значения ρ в действительности типичны для спектров РСКР. Напротив, процесс РЛ характеризуется повышением ρ примерно до 0,8. С физической точки зрения этот результат может означать, что в элемен-

тарном акте рассеяния молекула не успевает изменить свое вращательное состояние. Если принять по литературным данным для времени жизни виртуального состояния в условиях резонанса порядок величины 10^{-11} — 10^{-12} сек, а для времени вращательной релаксации газообразных молекул — 10^{-12} сек, то это на самом деле так. Для процесса РЛ картина обратная: за время жизни реального возбужденного состояния ($\sim 10^{-6}$ сек) молекула может совершить много вращательных переходов. Это хорошо согласуется с рассмотренными ранее критериями процессов РЛ и РСКР.

Если возбуждение вторичного свечения внутри континуума, лежащего выше предела диссоциации молекул, по нашему мнению, достаточно полно описывается в рамках модели, предложенной авторами работы ⁶¹, то случай, когда излучение возбуждающей линии попадает в дискретную часть спектра, как уже отмечалось, нуждается в детализации. Основываясь на всем изложенном материале, попытаемся нарисовать физическую картину происходящих при этом процессов.

Будем исходить из того, что естественная ширина линий поглощения в парах I_2 очень мала. Тогда их контур при низком давлении пара можно целиком свести к доплеровскому. Последний — того же порядка величины, что и ширина возбуждающих линий аргонового лазера ($\sim 0,1$ см⁻¹). При такой ситуации возможны промежуточные процессы типа, описанного Гайтлером ⁴⁹ или обусловленные интерференцией реализуемых и виртуальных состояний ⁵⁰, ⁶⁵. Поэтому утрачивается физический смысл раздельного рассмотрения процессов РЛ и РСКР, каждый из которых определяется всей совокупностью критериев. Увеличение давления в конце концов приведет к столь значительному размытию доплеровского контура линий, что роль промежуточных процессов станет пренебрежимо малой, а доля РСКР во вторичном свечении, напротив, резко возрастет благодаря тушению РЛ и включению в действие множества центров, обуславливающих однородное ударное уширение линий. Можно, однако, предвидеть отсутствие монотонности в развитии явлений. Действительно, в цитированных ранее работах ¹⁶, ¹⁷ установлено, что при повышении давления водорода сначала происходит сужение вращательных линий из-за уменьшения скорости трансляций и только потом линии начинают уширяться. Не исключено, что это найдет адекватное отражение и в свойствах вторичного свечения. Если возбуждение ведется еще более узкими спектральными линиями (например, одночастотного лазера), т. е. значительно уступающими по ширине наблюдаемому доплеровскому контуру компонент спектра поглощения молекул, то может понадобиться учет распределения молекул по скоростям, явления будут разыгрываться на ограниченном ансамбле молекул и физическая картина в целом усложнится.

Итак, экспериментальное изучение свободно ориентирующихся молекул при резонансном возбуждении позволило сделать много ценных наблюдений и установить ряд общих закономерностей. Пожалуй, самое интересное заключается в обнаруженной зависимости протекания процессов преобразования падающего излучения от давления газов и паров и от того, в какую зону спектра поглощения (дискретную или сплошную) попадает это излучение. Последнее обстоятельство заставляет обратить внимание и на другие системы, также отличающиеся дискретным поглощением.

Еще в 1952 г. Шпольский с сотрудниками показал, что при быстрой кристаллизации разбавленных растворов ароматических соединений в нормальных углеводородах образуются системы, характеризующиеся квазилинейчатыми спектрами поглощения и испускания ⁶⁶. В последующие годы эффект Шпольского стал предметом разносторонних исследований и источником ранее недоступной информации о структуре молекул и их энергетических состояний ⁶⁷, ⁶⁸. В частности, были предприняты также

опыты его использования для отыскания новых сред, активных в вынужденном комбинационном рассеянии. Удалось, однако, возбудить только мощное дискретное свечение вынужденной люминесценции⁴⁵. Причиной этого может быть неоднородный характер уширения отдельных линий в спектрах Шпольского. Возможность в известных пределах управлять этой характеристикой, например путем изменения концентрации вещества или скорости замораживания образцов, позволяет и на них пытаться проследить за условиями возникновения обоих типов вторичного свечения. Побочным результатом таких исследований могли бы явиться новые сведения о колебательных спектрах систем Шпольского, несомненно, важные для углубленного понимания механизма самого эффекта.

Таким образом, есть все основания рассчитывать на дальнейшие успехи в детальной разработке рассмотренной в этом разделе фундаментальной проблемы современной спектроскопии — природы и путей резонансного преобразования излучения веществом.

6. ЭКСПЕРИМЕНТ ВЫХОДИТ ЗА ПРЕДЕЛЫ ЛАБОРАТОРИИ: ЛАЗЕРНАЯ ЛОКАЦИЯ АТМОСФЕРЫ И ДИАГНОСТИКА ПЛАЗМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ ДРУГИХ ПРИЛОЖЕНИЙ ДИСТАНЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В течение длительного времени для целей локации служит микроволновая радарная техника. Перенесение ее методов на видимую часть спектра стало возможным благодаря созданию мощных импульсных лазеров с модуляцией добротности. При этом малая расходимость светового пучка, наряду с его громадной мощностью, обеспечила чувствительность такого радара, а длительность импульса определила достижимое пространственное разрешение.

Под лазерной локацией понимается качественное и количественное определение состава атмосферы — ее естественных и искусственных компонентов, т. е. продуктов загрязнения, с фиксацией высоты, на которой производятся измерения. Решение этой задачи в полном объеме очень существенно для контроля за чистотой атмосферы в черте больших городов, а также в связи с проблемами атмосферной физики. Сведения об изменении содержания азота, кислорода и водяных паров во времени позволяют, в частности, судить об условиях образования облаков и в целом представляют большой интерес для метеорологии и аэродинамики. По начальному слогу и буквам английских слов *light detection and ranging* и по аналогии с радаром соответствующие приборы названы *лидарами*.

Начало применения лидаров для исследования атмосферы, включая и ее высокие слои, датируется 1963 г. Датчиком сигналов первоначально являлись молекулярное (рэлеевское) рассеяние и рассеяние Ми, обязанное крупным частицам, наблюдаемые в обратном направлении. Однако по самой своей природе эти сигналы не смещены спектрально. Поэтому такие лидары лишь с трудом и не всегда однозначно позволяют идентифицировать отдельные компоненты атмосферы, скорее передавая суммарную картину. Напротив, в эффекте СКР проявляются смещенные линии, специфичные для тех или других молекул, благодаря чему комбинационные лидары полностью лишены отмеченного недостатка, хотя мало что могут дать для суждения о величине и форме частиц аэрозоля.

Типичный лидар состоит из импульсного лазера, как правило, способного генерировать последовательность мощных импульсов (что важно для возможности непрерывного слежения), телескопа, расширяющего возбуждающий световой пучок, а значит, и уменьшающего его расходимость, телескопа, собирающего рассеянное излучение на входной щели спект-

рального аппарата или только на блоке специально подобранных узкополосных и отсекающих интерференционных фильтров, системы приема, регистрации и обработки информации (рис. 6). Все эти части монтируются стабильно в помещении либо в кузове автомашины, обеспечивая мобильность установки^{69, 70}.

В пионерской работе этого направления, выполненной Леонардом⁷¹, в качестве источника был использован незадолго до этого разработанный им и Джерри мощный импульсный азотный лазер (см. обзор⁸). При

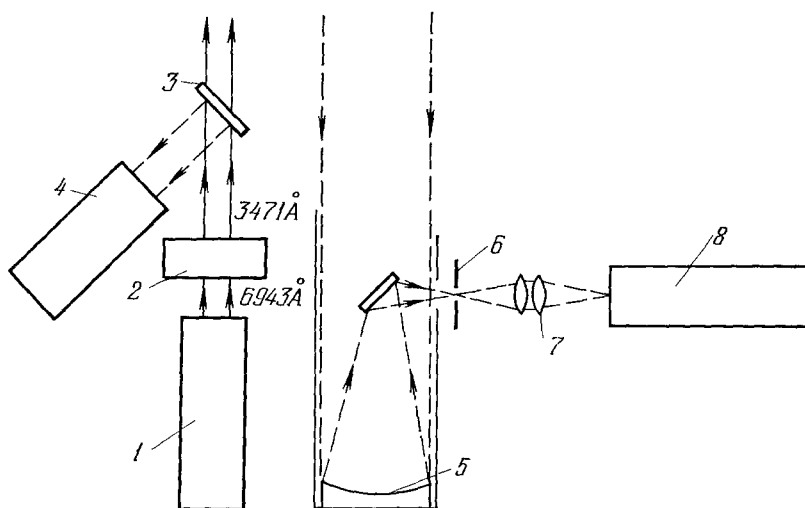


Рис. 6. Схема типичного лидара.

1 — импульсный рубиновый лазер; 2 — кристалл-удвоитель частоты; 3 — светоделительное зеркало; 4 — фотодиод для измерения энергии импульса; 5 — зеркало приемного телескопа ($D = 400$ мм); 6 — диафрагма; 7 — осветительная оптика; 8 — двойной монохроматор с ФЭУ и усилительной и регистрирующей системами.

длительности импульсов 10 нсек его мощность в линии $\lambda = 3371 \text{ \AA}$ составляла 100 квт, а частота следования — 100 гц. Авторы серии более поздних работ⁷²⁻⁷⁷ перешли к применению основного излучения рубинового лазера с модуляцией добротности ($\lambda = 6943 \text{ \AA}$), хотя этому, казалось бы, противопоставляют закон $I_{\text{расс}} \sim \frac{1}{\lambda^4}$ и низкая чувствительность фотокатода приемников. Далее в обиход вошло излучение второй гармоники рубинового лазера⁷⁸⁻⁸². Наконец, недавно обнаружилась тенденция использовать в лидарах излучений второй и четвертой гармоник лазера на неодимовом стекле и кристалле иттрий-алюминиевого граната с неодимом (длины волн ~ 5320 и 2660 \AA соответственно)^{69, 70, 83}. Последнее излучение благоприятствует реализации резонансных условий возбуждения СКР, еще не очень сильно поглощается низкими слоями атмосферы *) и попадает в такую спектральную область, где светимость неба на умеренных высотах ничтожно мала. Поэтому становятся доступными круглосуточные наблюдения, что чрезвычайно важно в практическом отношении. (Та же задача, по-видимому, может решаться на основе техники стробоскопии.)

Весьма существенную роль в лидаре играет метод приема и регистрации сигналов. Возможны два пути. Первый заключается в моноимпульс-

*) Поглощение в основном обусловлено молекулами озона в высоких слоях атмосферы.

ном возбуждении спектров СКР, в широкополосном усилении сигнала с выходом на осциллограф. Второй путь — использование накопления (в пространстве) и возбуждение спектров пугом импульсов. Естественно, что первому методу соответствует гораздо более низкая чувствительность, чем второму. Но зато он его превосходит в отношении разрешения по расстоянию. При типичных характеристиках лидаров последние величины равны 5 м и 1 км⁷⁸. Выбор метода диктуется условиями задачи.

В отдельных случаях, как отмечалось выше, можно обойтись без спектрального прибора. Так, поступил, например, Леонард⁷¹, употребивший в рассеянном пучке блок интерференционных фильтров, выводимых

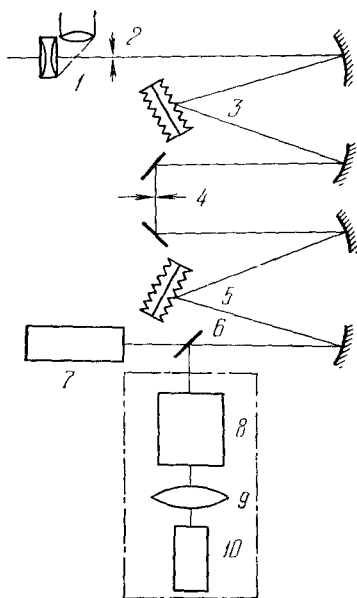


Рис. 7. Схема спектрального прибора фирмы «Кодерг» для исследования быстропротекающих процессов.

1 — входная оптика (сменный осветительный объектив, визир); 2 — входная щель спектрального прибора (0—2 мм); 3 — дифракционные решетки 1-го монохроматора (1221 и 305 штр/мм); 4 — промежуточная щель (0—15 мм); 5 — дифракционные решетки 2-го монохроматора (1631 и 610 штр/мм); 6 — вращающееся зеркало; 7 — ФЭУ; 8 — трехкаскадный ЭОП; 9 — промежуточная оптика; 10 — телевизионная трубка типа «Видикон». Щели с электрическим приводом. Перед входной щелью стоит не показанное на схеме вращающееся зеркало или призма. Двойная монохроматизация света — по Черни — Тернеру. Каждый из монохроматоров может применяться при разных комбинациях решеток в схемах вычитания или сложения дисперсий. Максимальное усиление ЭОП — 10⁸. Выходной сигнал подается на осциллограф и магнитофон.

из нормального положения, чем и достигалось выделение нужной области спектра. Чаще всего все же пользуются моноили полихроматорами, позволяющими настраиваться одновременно на несколько спектральных линий, принадлежащих разным компонентам атмосферы. Эта часть лидара, как, впрочем, и все остальные, по-видимому, лучше всего отработана Гиршфельдом и Клайнером⁸².

Сложную, основанную на новых принципах, однако, вероятно, наилучшую по чувствительности и другим параметрам, систему приема (в отсутствие «Видикона») спектрального преобразования и регистрации слабых мгновенных сигналов (длительностью до 10 нсек) одновременно в довольно широком диапазоне длин волн разработала французская фирма «Кодерг»⁸⁴.

Спектральное преобразование в этой системе производится с помощью двойного монохроматора, работающего как спектрограф (с широкой промежуточной щелью и без выходной щели). Это дает возможность убрать яркую, несмещенную линию и в целом обеспечивает чистоту спектра, вместе с чем понижает и уровень световых помех. Изображение рабочего участка спектра проектируется на экран ЭОПа с трехкаскадным усилением яркости и, далее, переносится для временной развертки и регистрации на телевизионную трубку типа «Видикон» с выходом на магнитофон и осциллограф. Схема прибора показана на рис. 7. В таком виде прибор в состоянии фиксировать процессы длительностью не менее 10 мсек, однако без их хронометрирования. Последняя задача, притом уже на уровне 10 нсек, может быть решена, если осуществляется дополнительная

временная развертка изображения вдоль спектральной щели с помощью вращающегося зеркала или призмы.

Применяя в лидарах в качестве возбуждающего коротковолновое лазерное излучение, нельзя упускать из виду, что одновременно растут

его потери в атмосфере, обусловленные рэлеевским рассеянием. При фиксированной частоте излучения это определяет оптимальную высоту измерений. Данная проблема теоретически рассмотрена в работе ⁸⁵.

Подробное описание конструкции типичного метеорологического лидара дано в работе ⁸⁶. Там же анализируется вопрос о предельных возможностях этого прибора, включающий учет особенностей приемника и усилительного тракта. Результаты, установленные в работе ⁸⁶, могут быть целиком перенесены на интересующий нас случай комбинационных лидаров.

В связи с проблемой калибровки последних возникает необходимость измерения сечений СКР в разных газах. Это стало предметом исследования в некоторых работах последнего времени. Сюда же примыкает и вопрос о резонансном росте сечений, определяющий перспективы использования этого эффекта в зондировании атмосферы. Швизов и Дерр ⁸⁷ констатируют, что при возбуждении аргоновым лазером спектров в искусственной смеси $\text{SO}_2 + \text{N}_2$ первый из компонентов рассеивает свет гораздо лучше. При этом, правда, не приводятся какие-либо численные величины. Относительные сечения для N_2 , O_2 , CO , CO_2 , SO_2 и H_2S измерены в работе Фауча и Чэнга ⁸⁸. По-прежнему возбуждение производилось аргоновым лазером ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$). Эталонном служил азот. Даются следующие величины: $\text{N}_2 - 1$, $\text{O}_2 - 1,2$, $\text{CO} - 0,91$, $\text{CO}_2 - 1,5$ ($\nu = 1388 \text{ см}^{-1}$), $\text{SO}_2 - 5,5$ и $\text{H}_2\text{S} - 6,6$. Для абсолютного сечения азота найдено значение $(2,6 \pm 1) \cdot 10^{-31} \text{ см}^2/\text{стер}$. В условиях возбуждения СКР излучением импульсного азотного лазера с $\lambda = 3371 \text{ \AA}$ для двух газов — NO и SO_2 — с азотом в качестве внутреннего эталона в разных вариантах экспериментов (направление наблюдения 90 и 180°) Леонардом получены одинаковые результаты: $\sigma_{\text{NO}}/\sigma_{\text{N}_2} = 0,5 \pm 0,1$ и $\sigma_{\text{SO}_2}/\sigma_{\text{N}_2} = 2,4 \pm 0,3$ ⁸⁹. Из сопоставления с предыдущими данными видно, что приближение к резонансным условиям возбуждения сглаживает разницу между сечениями СКР для газообразных SO_2 и N_2 . В работе ⁹⁰ измерено сечение СКР, возбужденного в газообразном N_2O_4 излучением с длиной волны $\lambda = 6943 \text{ \AA}$, которое оказалось равным $1,4 \cdot 10^{-31} \text{ см}^2$. Наконец, в ранее рассмотренной работе Хольцера, Мерфи и Бернштейна ⁵² при малых давлениях газообразных галогенидов по отношению к азоту и метану проводились измерения относительной интенсивности спектральных линий. Спектры возбуждались излучением аргонового лазера с длиной волны $\lambda = 4880 \text{ \AA}$. Приводится такая последовательность величин: $I_{\text{метан}} - 1$, $I_{\text{Cl}_2} - 1,65$, $I_{\text{Br}_2} - 3,30$ и $I_{\text{I}_2} - 100$. Поскольку метан прозрачен к падающему излучению названной длины волны, эти числа в основном характеризуют резонансное возрастание сечения СКР, по крайней мере для двух последних газов *). Таким образом, за счет явления резонанса сечение СКР в реальных условиях можно повысить примерно на один порядок.

Обратимся теперь к некоторым конкретным результатам зондирования атмосферы с помощью комбинационных лидаров. В одной из работ Куни ⁷² изучена плотность атмосферы на высоте до 3 км . Получены кривые распределения азота, не совпадающие с ожидавшимися по теории. В другой работе того же автора ⁸¹ метод распространен на изучение паров воды. Внутренним эталоном служил азот, содержание которого в атмосфере принималось известным. Мелфи и др. ⁷⁹ удалось определить профиль распределения паров воды на высоте до 2 км . Строч, Дерр и Капи применили лидар для измерения флуктуаций температуры атмосферы косвенным

*) Влияние частоты падающего света на интенсивность СКР в парах воды исследовано также в работе ⁹¹. К сожалению, ее содержание не опубликовано в доступном издании.

методом по обратному сигналу СКР от молекул N_2 на фиксированной высоте (см. ⁹²). Контрольные опыты с независимым определением температуры показали перспективность метода.

Серия работ Инабы и Кобаяси посвящена главным образом проблеме качественной и количественной диагностики загрязнений в атмосфере ^{73, 75-78}. Ряд экспериментов был проведен в условиях, моделирующих реальные. При этом, в частности, продемонстрированы возможности идентификации в атмосфере таких компонентов, как SO_2 , CO и CO_2 (рис. 8). В результате исследования городской атмосферы установлено содержание в ней CO_2 , в 50 раз превосходящее нормальное. Измерения в разных метеорологических условиях азота и кислорода в атмосфере позволили определить отношение $I_{\text{смещ}}/I_{\text{несмещ}}$. На основании литературных данных для

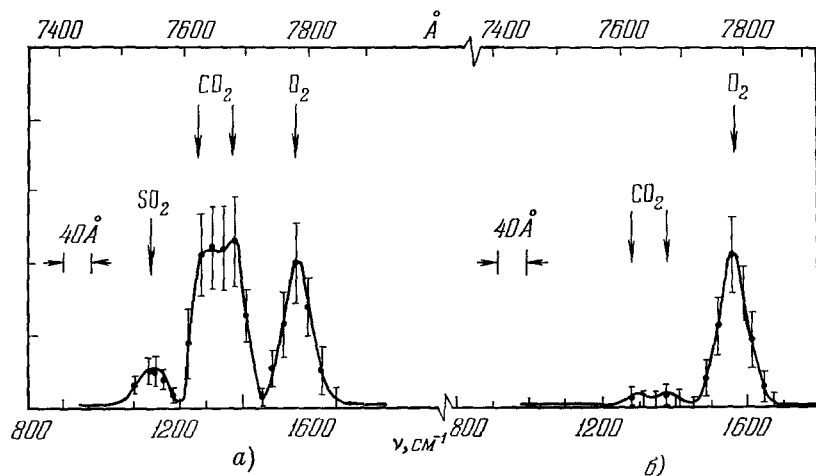


Рис. 8. Сопоставление спектров СКР загрязненной (а) и чистой (б) атмосферы, зарегистрированных с помощью лидара.

Линии на спектральных кривых характеризуют разброс экспериментальных точек.

удельного $I_{\text{несмещ}}$ отсюда получено значение для сечения СКР кислорода, хорошо согласующееся с теоретическим. Исключительно большой интерес для конструирования и выбора параметров комбинационных лидаров представляют результаты, полученные Инабой и Кобаяси ⁷⁸. Ими установлена минимальная мощность принимаемых сигналов при возбуждении СКР излучением второй гармоники рубинового лазера в разных условиях эксперимента. Оказалось, что при непосредственной регистрации — это $6,2 \cdot 10^{-11} \text{ вт}$, а при накоплении и счете фотонов — $3,1 \cdot 10^{-14} \text{ вт}$. Приводятся также абсолютные данные об атмосферных помехах — о светимости неба. В ясную ночь она составляет $5,6 \cdot 10^{-16} \text{ вт}$, в сумерки — $5 \cdot 10^{-14}$ — $1 \cdot 10^{-11} \text{ вт}$ и в пасмурный день — $1 \cdot 10^{-11}$ — $1 \cdot 10^{-9} \text{ вт}$. Именно эти величины и ограничивают пороговую чувствительность комбинационных лидаров при работе в области ближнего ультрафиолета. (Неясно, однако, применялась ли авторами ⁷⁸ при этом техника стробоскопии.)

В одном частном случае — для CO_2 — определена пороговая концентрация газа при мгновенном измерении на высотах в несколько десятков метров. Она приблизительно равна $3 \cdot 10^{12} \text{ молекул/см}^3$. Метод накопления, как и следовало ожидать, по чувствительности гораздо эффективнее на больших высотах (километр и выше).

В результате весьма обстоятельного лабораторного и полевого исследования около 200 жидких и газообразных веществ, проведенного Гирш-

фельдом и Клайнером⁸⁰, получены все исходные данные, необходимые для обоснованного конструирования лидаров и оценки их пороговых возможностей. Они были приняты во внимание при осуществлении окончательно-го варианта аппаратуры. Часть данных, характеризующая чувствительность определений, табулирована. Показано, что чувствительность измерений на расстоянии до 250 м заключена в пределах $1,2 \cdot 10^{12}$ — $1,7 \cdot 10^{14}$ молекул/см³. Это в общем согласуется с приводившейся выше оценкой для газообразного СО₂.

Заромб, Авелланет, Кайвала и Радимер для определений озона на высоте от 2 до 3 км приводят более оптимистические цифры, а именно — $1,5 \cdot 10^{11}$ молекул/см³⁸³. Это, очевидно, достигается за счет использования резонанса (возбуждение в работе⁸³ производится излучением с длиной волны 2660 Å, т. е. в области собственного поглощения молекул О₃). Те же авторы дают предельную концентрацию в случае SO₂, равную $1,5 \cdot 10^{12}$ молекул/см³, отмечая одновременно, что другие компоненты поддаются обнаружению только на малых высотах (30—300 м) и при более высоких концентрациях.

Внимание ряда исследователей в последнее время было привлечено к проблеме диагностики плазмы. В это понятие входит локальное определение компонент и температуры газовых потоков. Для данной цели применялись методы люминесценции, рэлеевского и томсоновского рассеяний. Но каждый из них имеет свои ограничения и не может решить задачу в полном объеме. Поэтому обратились к методу дистанционной спектроскопии СКР. Этому вопросу были посвящены две работы Видхопфа и Лидермана⁹³. И хотя они, возможно, еще не вышли из стадии лабораторных исследований, результаты все же заслуживают специального изложения.

Спектры возбуждались рубиновым лазером с импульсной модуляцией добротности. Мощность в импульсе до 100 Вт. Спектральные линии выделялись с помощью простого монохроматора с дифракционной решеткой либо системой интерференционных фильтров. Приемником служил ФЭУ, а регистрация сигналов производилась на осциллографе. Исследовались модельные газы при комнатной температуре — N₂, O₂ и СО₂, а также их смеси при давлениях от 3 до 760 тор.

Во всех случаях установлена (с точностью ± 10 —20%) линейная, т. е. теоретическая, зависимость между интенсивностью линий и концентрацией газа, что является основой решения рассматриваемой задачи. Получены данные о пороговой мощности СКР. Например, для СО₂ она равна 10^{-9} Вт. Экстраполированная в условиях возбуждения второй гармоникой излучения лазера мощность сигнала должна иметь порядок величины 10^{-11} Вт, что довольно близко к оценке, сделанной в работе⁷⁸, особенно если нормировать результаты к одинаковой мощности возбуждения. На примере молекул O₂ при давлении газа 760 тор показана возможность определения колебательной температуры. В сильно нагретой плазме условия таких измерений будут значительно благоприятнее.

Аппаратура в описанных опытах может быть существенно улучшена. Пути ее усовершенствования ясны. Поэтому перспективы развития этого метода применительно к рассмотренной технической задаче вполне благоприятны.

В заключение обратим внимание и на другие в принципе возможные приложения дистанционной спектроскопии СКР. Она способна активно войти в промышленность как средство контроля и до известной степени управления некоторыми химическими процессами. Это обеспечивается большой избирательностью и достаточной чувствительностью метода и тем обстоятельством, что получение обратного сигнала СКР не требует

проведения кропотливых опытов по подбору концентрации вещества и толщины рабочего слоя, занимающих много времени. Оптимальные условия для обратного сигнала СКР реализуются автоматически. Поэтому при моноимпульсном возбуждении он может быть зафиксирован практически мгновенно. Соответственно этому сразу же может быть передана команда управляющей аппаратуре. Совокупностью отмеченных свойств не обладает никакой другой метод молекулярной спектроскопии. Далее, не исключено, что дистанционная спектроскопия СКР окажется полезной для индикации опасных концентраций гремучего газа в шахтах. Наконец, представляется совершенно бесспорной ее применимость в структурных и других исследованиях взрывоопасных веществ в любом агрегатном состоянии.}

Дополнение при корректуре. Исследования по спектроскопии СКР слабо взаимодействующих молекул продолжают очень быстро развиваться. Описаны первые опыты применения одномодового аргонного лазера в спектроскопии высокого разрешения⁹⁴. Матричный метод изоляции распространен на круг новых объектов: на молекулы S_2 ⁹⁵, H_2O_3 , H_2O_4 и O_3 ⁹⁶. Получены спектры изолированных молекул $Li^{16}O_2$, $Na^{16}O_2$, $Na^{16},^{18}O_2$ и $Na^{18}O_2$, причем для улучшения отношения сигнал/шум применен компьютер, усредняющий спектры во времени⁹⁷. Интересно измерение в резонансных условиях степени деполаризации спектральных линий в пареообразных Br_2 и I_2 ⁹⁸. Сравнительный анализ спектральных методов дистанционного исследования атмосферы, включая и метод СКР, содержится в работах⁹⁹. Испытан в полевых условиях мобильный комбинационный лидар и установлены границы его чувствительности¹⁰⁰. Измерены относительные сечения СКР в газообразных O_3 , CH_4 , C_3H_8 , NO , N_2O и H_2 ¹⁰¹. Метод дистанционной спектроскопии СКР применен к определению температуры водородного пламени¹⁰².

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Бобович, В. М. Пивоваров, УФН 60, 689 (1956).
2. B. P. Stoicheff, — Adv. Spectr. 1, 218 (1959).
3. Я. С. Бобович, УФН 84, 37 (1964).
4. M. Berjot et al., Ann. de Phys. 2, 293 (1967).
5. Я. С. Бобович, УФН 97, 37 (1969).
6. W. F. Murphy et al., Appl. Spectr. 23, 211 (1969).
7. G. A. Ozin, — Progress in Inorganic Chemie, ed by S. J. Lippard, N. Y., J. Wiley—Intersci. Publ., 1971.
8. Я. С. Бобович, Ж. прикл. спектр. 16, 557 (1972).
9. A. Weber, S. P. S. Porto, J. Opt. Soc. Am. 55, 1033 (1965).
10. S. P. S. Porto et al., ibid. 56, 551A (1966).
11. A. Chapput et al., C. R. Ac. Sci. B272, 461 (1971).
12. J. J. Barrett, N. I. Adams, J. Opt. Soc. Am. 58, 311 (1968).
13. D. L. Renschler et al., J. Mol. Spectr. 32, 347 (1969).
14. K. C. Shotton, W. J. Jones, Canad. J. Phys. 48, 632 (1970).
15. R. J. Butcher, D. V. Willets, K. J. Jones, Proc. Roy. Soc. A324, 231 (1971).
16. V. G. Cooper et al., Canad. J. Phys. 46, 2019 (1968).
17. V. G. Cooper et al., ibid. 48, 725 (1970).
18. C. H. Townes, — Advances in Quantum Electronics, ed by J. R. Signer, N. Y., Columbia Univ. Press, 1961.
19. W. R. L. Clements, B. P. Stoicheff, J. Mol. Spectr. 33, 183 (1970).
20. N. H. Rich, H. L. Welsh, J. Opt. Soc. Am. 61, 977 (1971).
21. А. А. Мальцев, сборник «Колебательные спектры в неорганической химии», М., «Наука», 1971.
22. I. R. Beattie, J. R. Horder, J. Chem. Soc. A, No. 17, 2655 (1969).
23. G. A. Ozin, Chem. Comm., No. 22, 1325 (1969).
24. I. R. Beattie, G. A. Ozin, R. Perry, J. Chem. Soc. A, No. 12, 2071 (1971).
25. G. A. Ozin, ibid., No. 13, 2307 (1970).
26. G. A. Ozin, D. J. Reynolds, Chem. Comm., No. 15, 884 (1969).
27. G. A. Ozin, A. V. Voet, ibid., No. 22, 1489 (1970).
28. R. O. Perry, ibid., No. 15, 886 (1969).
29. I. R. Beattie, R. O. Perry, J. Chem. Soc. A, No. 14, 2429 (1970).
30. I. R. Beattie, J. H. Horder, ibid., p. 2433.
31. E. D. Becker, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 25, 224 (1956).
32. G. C. Pimentel, Spectrochim. Acta 12, 94 (1958).

33. G. C. Pimentel, *Pure Appl. Chem.* **4**, 61 (1962).
34. M. J. Linevsky, *J. Chem. Phys.* **34**, 587 (1961).
35. J. S. Shirk, H. H. Classen, *ibid.* **54**, 3237 (1971).
36. D. Boal, G. A. Ozin, *Spectr. Lett.* **4**, 43 (1971).
37. H. H. Classen, J. L. Huston, *J. Chem. Phys.* **55**, 1505 (1971).
38. D. Boal et al., *Nature, (Phys. Sci.)* **231**, 174 (1971).
39. H. Hüber et al., *ibid.* **232**, 166 (1971).
40. D. H. Boal, G. A. Ozin, *J. Chem. Phys.* **55**, 3598 (1971).
41. D. A. Hatzenbuehler, L. Andrews, *ibid.* **56**, 3398 (1972).
42. J. W. Nibber, D. A. Coe, *J. Chem. Phys.* **55**, 5133 (1971).
43. С. И. Вавилов, Собрание сочинений, т. 2, М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 315.
44. Б. И. Степанов, В. П. Грибковский, Введение в теорию люминесценции, Минск, Изд-во АН БССР, 1963, стр. 312.
45. Я. С. Бобович, А. В. Борткевич, *УФН* **103**, 3 (1971).
46. П. П. Шорыгин, Л. Л. Крушинский, *ДАН СССР* **154**, 571 (1964).
47. П. П. Шорыгин, *Успехи хим.* **40**, 694 (1971).
48. Г. Плачек, Рэлеевское рассеяние и раман-эффект, Харьков — Киев, ОНТИУ, 1935.
49. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, М., ИЛ, 1956.
50. М. М. Сушицкий, Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, М., «Наука», 1969.
51. O. S. Mortensen, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 515 (1970).
52. W. Holzer, W. F. Murphy, H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **52**, 399 (1970).
53. W. Kiefer, H. W. Schrötter, *ibid.* **53**, 1612 (1970).
54. A. P. Aston et al., *ibid.* **4**, 474 (1936).
55. R. S. Mulliken, *ibid.*, p. 620.
56. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, *ДАН СССР* **121**, 70 (1958).
57. R. C. C. Leite, S. P. S. Porto, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 10 (1966).
58. R. C. C. Leite et al., *ibid.* **22**, 780 (1969).
59. M. V. Klein, S. P. S. Porto, *ibid.*, p. 782.
60. J. F. Scott et al., *Phys. Rev.* **188**, 1285 (1969).
61. M. Jacon, M. Berjot, L. Bernard, *C. R. Ac. Sci. B* **273**, 595, 956 (1971).
62. M. Berjot, M. Jacon, L. Bernard, *Opt. Comm.* **4**, 117 (1971).
63. J. Behringer, *Zs. Phys.* **299**, 209 (1969).
64. O. S. Mortensen, 2nd Intern. Conference on Raman Spectroscopy, Oxford, 1970.
65. Т. Я. Попова, А. К. Попов, С. Г. Раутиан, А. А. Феоктистов, *ЖЭТФ* **57**, 444 (1969).
66. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, Л. А. Климова, *ДАН СССР* **87**, 935 (1952).
67. Э. В. Шпольский, *УФН* **68**, 51 (1959); **71**, 215 (1960); **77**, 321 (1962); **80**, 255 (1963).
68. Р. Н. Нурмухаметов, *Успехи хим.* **36**, 1629 (1967).
69. S. Nakahara et al., 1971 IEEE/OSA Conference on Laser Engineering and Applications (June 2—4, 1971), Washington, Digest of Techn. Papers, p. 12.
70. S. Zarembo et al., *Laser* **3**, 21 (1971).
71. D. A. Leonard, *Nature* **216**, 142 (1967).
72. J. A. Cooney, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 40 (1968).
73. T. Kobayasi, H. Inaba, *ibid.* **17**, 139 (1970).
74. R. T. Davis, *Micro Waves* **9**, 18 (1970).
75. T. Kobayasi, H. Inaba, *Opto-Electron.* **2**, 45 (1970).
76. T. Kobayasi, H. Inaba, *Proc. IEEE* **58**, 1568 (1970) (см. перевод: ТИИЭР **58**(10), 175 (1970)).
77. H. Inaba, T. Kobayasi, Труды VI Межд. конференции по квантовой электронике, Киото, Япония, 1970.
78. H. Inaba, T. Kobayasi, *Nature* **224**, 170 (1969).
79. S. H. Melphye et al., *Appl. Phys. Lett.* **15**, 295 (1969).
80. T. Hirschfeld, S. Klainer, Annual Meeting for Applied Spectroscopy, Chicago, May 1969.
81. J. Cooney, *J. Appl. Meteorol.* **9**, 182 (1970).
82. T. Hirschfeld, S. Klainer, *Opt. Spectra* **4**, 63 (1970).
83. S. Zarembo, J. F. Avellanet, J. Kiwala, B. M. Radimer, The 1970 Annual Meeting of the Optical Society of America.
84. Сверхскоростной спектрометр UF-76. Проспект фирмы «Кодег».
85. R. D. Boudreau, *J. Appl. Meteorol.* **9**, 316 (1970).
86. C. H. Northland et al., *Rev. Sci. Instr.* **37**, 393 (1966).
87. R. L. Schwiesow, V. E. Derr, *см.* ⁸³.
88. D. G. Fouché, R. K. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 579 (1971).

89. D. A. Leonard, *ibid.* **41**, 4238 (1970).
90. Che-Jen Chen, F. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 452 (1971).
91. V. Derr, R. Schwiesow, Intern. Conference on Raman Spectroscopy (August 4, 1969), Ottawa, Carleton Univ., Canada.
92. V. Strauch, V. E. Derr, R. E. Cupp, *Appl. Opt.* **10**, 2665 (1971).
93. G. F. Widhopf, S. Lederman, *AIAA Papers*, No. 224, 13 (1970); *AIAA J.* **9**, 309 (1971).
94. A. Weber, J. Schlupf, *J. Opt. Soc. Am.* **62**, 428 (1972).
95. R. E. Barletta et al., *J. Chem. Phys.* **55**, 5409 (1971).
96. P. A. Giguère, The 1972 Annual Meeting of the Optical Society of America.
97. D. A. Hatzenbuehler et al., *Appl. Spectr.* **26**, 479 (1972).
98. M. Berjot, M. Jacon, L. Bernard, *C.R. Ac. Sci.* **B274**, 404 (1972).
99. A. Laurence, *Electron.* **44** (25), 64 (1971); J. Kildal, R. L. Byer, *Proc. IEEE* **59**, 1644 (1971) (см. перевод: *ТИИЭР* 59(12), 5 (1971)); I. Melngailis, *IEEE Trans. Geosci. Electron.* **GE-10**, 7 (1972); R. L. Byer, см. ⁹⁶, p. 30.
100. E. R. Schildkraut et al., см. ⁹⁶, p. 33.
101. D. G. Fouché, R. K. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **20**, 256 (1972).
102. M. Lapp et al., см. ⁹⁶, p. 34.