

**УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**

535,338,4

**НЕЛИНЕЙНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГАЗОВ,  
ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ*****А. Ф. Бункин, Н. И. Коротеев*****СОДЕРЖАНИЕ**

Введение . . . . .	93
1. Основы теории метода когерентной АСКР . . . . .	94
2. Экспериментальная техника АСКР . . . . .	99
3. Измерение количественного и качественного состава стационарных газовых смесей с помощью АСКР . . . . .	101
4. Зондирование возбужденных газовых систем, газовых потоков, аэродинамических струй и плазмы с помощью АСКР . . . . .	106
5. Методы экспресс-анализа с помощью АСКР . . . . .	110
6. Новые схемы газового анализа с помощью перестраиваемых лазеров . . . . .	112
7. Сравнение возможностей АСКР и спонтанного КР в газовом анализе . . . . .	114
Заключение . . . . .	120
Цитированная литература . . . . .	121

**ВВЕДЕНИЕ**

Прогресс в технике лазеров с перестраиваемой частотой создал основу для бурного развития новых нелинейнооптических методов спектроскопии, которые в последнее время находят широкие и стремительно растущие применения во многих смежных областях<sup>1-4</sup>. Особенно широкие возможности эти методы имеют в практическом газовом анализе.

Одним из наиболее универсальных методов нелинейной лазерной спектроскопии является когерентная активная спектроскопия комбинационного рассеяния (АСКР) света<sup>2,3</sup>. (Наиболее распространенную разновидность этого метода называют еще и спектроскопией когерентного антистоксова рассеяния света — КАРС; последнее сокращение эквивалентно английской аббревиатуре CARS — Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy.)

Этот вид спектроскопии тесно связан со спектроскопией спонтанного комбинационного рассеяния света (КР) и обладает практически всеми его достоинствами, однако он значительно превосходит спонтанное КР в уровне регистрируемого оптического сигнала, в спектральном и пространственном разрешении, быстродействии, в значительно меньшем уровне оптических помех и засветок, в богатстве и полноте получаемой с его помощью спектроскопической информации об исследуемом веществе и т. д.

К АСКР тесно примыкают другие нелинейнооптические методы, детальная разработка которых приходится на последние несколько лет, прошедшие после написания обзора<sup>2</sup>, — прежде всего методы лазерной модуляционной спектроскопии: спектроскопия усиления (ослабления) за счет вынужденного (обращенного) комбинационного рассеяния — ВКР-усиление (ОКР-ослабление) — и ее различные поляризационные и интер-

ференционные варианты. Они обладают сходными достоинствами и существенно дополняют АСКР.

Эти и другие когерентные нелинейнооптические методы чрезвычайно перспективны при осуществлении невозмущающего локального контроля состава, температуры и давления газовых смесей, зондировании возбужденных и нестационарных газовых сред и аэродинамических потоков, при исследовании взрывных и разрядных процессов в газах и плазме и т. д. Эти методы вместе с методом спонтанного комбинационного рассеяния образуют сейчас исключительно мощный и разнообразный арсенал лазерных методов газовой и плазменной диагностики, таящий в себе большие возможности для приложений.

К настоящему времени имеется обширная литература, посвященная приложениям АСКР и родственных методов в газовом анализе, и накоплен значительный экспериментальный материал по этой теме, не вошедший в обзор <sup>2</sup>. В настоящем обзоре мы делаем попытку систематизировать и обобщить эти работы, а также провести сравнение различных когерентных нелинейнооптических методов газового анализа между собой и с методом спонтанного комбинационного рассеяния света. Краткий очерк теории когерентных лазерных методов газового анализа дается в гл. 1 на примере АСКР. В гл. 2 обсуждаются особенности экспериментальной реализации этих методов. Конкретные возможности приложения АСКР к задачам газового анализа и наиболее характерные результаты такого приложения содержатся в гл. 3—5. Гл. 6 посвящена краткой характеристике некоторых новых спектроскопических схем, использующих методы нелинейной оптики. Отдельно проводится сравнение АСКР с другими нелинейнооптическими методами и со спонтанным КР (гл. 7).

## 1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ МЕТОДА КОГЕРЕНТНОЙ АСКР

Суть метода когерентной АСКР <sup>2</sup> состоит в возбуждении и фазировании в большом объеме вещества избранного комбинационно-активного молекулярного колебания с частотой  $\Omega$  при помощи двух лазерных волн с частотами  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , таких, что  $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$  (фазирование происходит в области перекрытия лучей  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  \*). На возбужденных и сфазированных таким образом молекулярных колебаниях может происходить эффективное рассеяние пробного луча с частотой  $\omega$  в стоксову или антистоксову область, т. е. осуществляется процесс трехволнового смешения  $\omega_{с.а} = \omega \mp (\omega_1 - \omega_2)$  (в качестве пробной волны часто удобно использовать одну из волн накачки). Извлечение спектроскопической информации о веществе в АСКР происходит путем анализа зависимости амплитуды (фазы, поляризации) когерентно рассеянного в стоксову или антистоксову область компоненты пробного луча в функции разности частот волн накачки  $\omega_1 - \omega_2$  при перестройке одной или обеих частот  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  (подробнее см. <sup>2,3</sup>).

Подобные четырехфотонные процессы в центросимметричных средах описываются с помощью нелинейных оптических восприимчивостей третьего порядка  $\chi^{(3)}$ , представляющих собой коэффициенты разложения макроскопической поляризации среды по степеням амплитуд напряженности электрического поля соответствующих световых волн. В случае АСКР это разложение для поляризации на частоте когерентно рассеянной волны

---

\*) Фактически, речь может идти о когерентном возбуждении описанным способом любого (а не только колебательного) перехода в исследуемой среде. В частности, в молекулах газа могут с равным успехом возбуждаться колебательные, колебательно-вращательные и чисто вращательные переходы.

$\omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2$  имеет вид <sup>2,3</sup>

$$P(\omega_a) = \chi^{(1)} E^{(a)} + D \chi^{(3)} E E^{(1)} E^{(2)*} + \dots, \quad (1)$$

где  $\chi^{(3)}$  — нелинейная оптическая восприимчивость (в общем случае — тензор 4-го ранга; см. ниже),  $E, E^{(1,2,a)}$  — комплексные амплитуды волн с частотами  $\omega, \omega_1, \omega_2, \omega_a$  соответственно, численный множитель  $D$  учитывает наличие частотного вырождения:  $D = 6$ , если  $\omega \neq \omega_1, \omega_2$ , и  $D = 3$ , если  $\omega = \omega_1$ , либо  $\omega = -\omega_2$ . При этом интенсивность новой световой волны на частоте  $\omega_a$ , порожденной нелинейной составляющей поляризации (1), может быть представлена следующей формулой <sup>2,5</sup>:

$$I_a = \left( \frac{4\pi^2 \omega_a}{c^2} \right)^2 \frac{|D\chi^{(3)}|^2}{nn_1n_2n_a} I I_1 I_2 L^2 \left[ \frac{\sin(\Delta k L/2)}{\Delta k L/2} \right]^2, \quad (2)$$

где  $I, I_1, I_2$  — интенсивности волн накачки и пробной на частотах  $\omega, \omega_1, \omega_2$  (все они считаются плоскими),  $L$  — длина области взаимодействия волн,  $\Delta k = |\Delta \mathbf{k}| = |\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_a|$  — волновая расстройка, где  $|\mathbf{k}_i| = k_i = \omega_i n_i / c$  — волновые векторы волн с частотами  $\omega_i$  ( $i = 1, 2, a$ ).

В конденсированных средах из-за наличия линейной дисперсии среды  $\Delta k \neq 0$  при коллинеарном распространении волн. Однако в не слишком плотных газах, где дисперсия показателя преломления достаточно мала, волны накачки могут эффективно взаимодействовать и при коллинеарном распространении, поскольку в этом случае, как правило,  $\Delta k L \ll 1$  при  $L \approx 10-100$  см <sup>6</sup>. Более того, использование острой фокусировки пучков в объем с длиной  $b \ll l_{\text{ког}} = \pi / \Delta k$  вообще снимает вопрос о необходимости согласования фаз коллинеарных взаимодействующих пучков (см. ниже).

При настройке разности частот накачки  $\omega_1 - \omega_2$  на частоту избранного молекулярного колебания нелинейную восприимчивость  $\chi^{(3)}$  в отсутствие одно- двухфотонного поглощения можно представить в виде

$$\chi^{(3)} = \chi^{(3)R} + \chi^{(3)NR}, \quad (3)$$

где  $\chi^{(3)R}$  — резонансная часть восприимчивости, связанная с исследуемым молекулярным резонансом,  $\chi^{(3)NR}$  — нерезонансная часть, связанная с электронными переходами в среде и с другими, далекими от резонанса, ядерными переходами. Пользуясь простой моделью гармонического осциллятора, можно получить выражение для  $\chi^{(3)R}$  в следующем виде:

$$\chi^{(3)R} = \frac{N_g - N_j}{2\omega_j^4 \hbar D} \frac{d\sigma}{d\omega} \cdot \frac{\Omega c^4}{\Omega^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - 2i\Gamma_1(\omega_1 - \omega_2)} \approx \bar{\chi}^{(3)R} \frac{\Gamma}{\Omega - (\omega_1 - \omega_2) - i\Gamma}; \quad (4)$$

здесь

$$\bar{\chi}^{(3)R} = \frac{1}{D} \frac{N_g - N_j}{4\hbar\Gamma} \frac{c^4}{\omega_j^4} \frac{d\sigma}{d\omega} \quad (5)$$

— «пиковое» значение резонансной кубической восприимчивости в центре линии,  $d\sigma/d\omega$  — молекулярное сечение комбинационного рассеяния (в см<sup>2</sup>/стер) на колебательно-вращательном переходе с частотой  $\Omega = (E_j - E_g)/\hbar$ ,  $E_j$  ( $E_g$ ) — энергия верхнего (нижнего) состояния рассматриваемого перехода;  $N_g - N_j$  — разность равновесных значений плотности числа молекул на нижнем и верхнем уровнях перехода,  $\Gamma$  — однородная полуширина молекулярного резонанса (в рад/с) \*).

\*) При наличии неоднородного уширения рассматриваемого перехода (например, доплеровского) выражение (4) должно быть дополнительно усреднено по функции распределения частот  $\Omega$ .

Из (4) видно, что  $|\chi^{(3)R}|$  имеет максимум при  $\omega_1 - \omega_2 = \Omega$ . Зависимость мнимой части восприимчивости (4) от разности частот накачки  $\omega_1 - \omega_2$  по форме совпадает с контуром спектральной линии спонтанного комбинационного рассеяния с участием избранного перехода.

Форма спектральной линии сигнала АСКР, однако, отличается от формы линии спонтанного КР — вследствие того, что в соответствии с (2), когерентный сигнал пропорционален квадрату модуля кубической восприимчивости  $\chi^{(3)}$ , задаваемой (3), (4). На рис. 1 приводится форма линии АСКР, вычисленная с учетом (3), (4). Характерными чертами ее

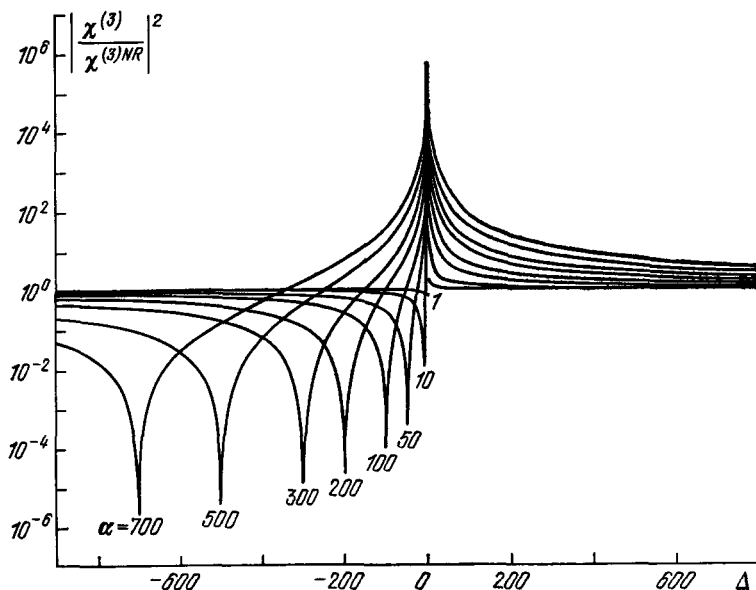


Рис. 1. Расчет формы АСКР-спектров при различных  $\alpha = \overline{\chi^{(3)R}} / \chi^{(3)NR}$   $\Delta = \Omega - (\omega_1 - \omega_2)$ .

являются недиспергирующий пьедестал, связанный с  $\chi^{(3)NR}$ , а также наличие максимума (вблизи  $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$ ) и минимума, смещенного от  $\Omega$  на величину, пропорциональную  $\Gamma (\chi^{(3)R} / \chi^{(3)NR})$ . Такая форма спектра позволяет производить калибровку интенсивности различных линий КР по величине  $\chi^{(3)NR}$  путем сравнения величины сигнала в максимуме спектра с нерезонансным сигналом, порожденным «пьедесталом».

В не очень плотных однокомпонентных газах относительная величина пьедестала, однако, невелика. Например, в азоте при  $p = 1 \text{ атм}$  и  $T \approx 300 \text{ К}$   $\chi^{(3)NR} / \text{Max } |\chi^{(3)R}| \approx 0,05$ . В чистом  $\text{H}_2$  для отдельных  $J$ -компонент  $Q$ -полосы это отношение еще меньше и т. д. В этих случаях для лоренцевой формы линии  $\chi^{(3)R}$  (см. (4)) квадрат модуля суммарной восприимчивости  $|\chi^{(3)}|^2$  вблизи  $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$  по форме совпадает с мнимой частью  $\chi^{(3)R}$ , т. е. с формой линии спонтанного КР. Однако в случае неоднородного уширения резонанса КР и, в частности, при наличии доплеровского уширения форма линии АСКР, описываемая дисперсией квадрата модуля  $\chi^{(3)}$ , не будет совпадать с формой линии спонтанного КР, даваемой дисперсией мнимой части  $\chi^{(3)}$  (даже в отсутствие «пьедестала», связанного с  $\chi^{(3)NR}$ ).

В достаточно плотных газах ширина молекулярного резонанса определяется частотой соударений молекул друг с другом, и она растет с уве-

личением плотности:

$$2\Gamma \approx 2\Gamma_0 + B\rho, \quad (6)$$

где  $\rho = N/N_0$  — плотность газа в единицах амага ( $N_0$  — плотность молекул в газе при нормальных условиях, т. е. число Ломмита),  $B = B(T)$  — параметр, зависящий от температуры. Например, при  $T \approx 300$  К для Q-полосы молекулы метана ( $\text{CH}_4$ ) имеем  $2\Gamma_0/2\pi = 7,6$  ГГц (полная ширина Q-полосы вследствие J-расщепления),  $B/2\pi = 0,35$  ГГц/амага; для линии  $Q_{01}$  (1) молекулы водорода ( $\text{H}_2$ )  $2\Gamma_0/2\pi = 1,2$  ГГц (доплеровское уширение),  $B/2\pi = 0,051$  ГГц/амага.

Отсюда и из (3), (5) видно, что мощность сигнала АСКР в центре линии при достаточно больших  $N$  не зависит от плотности, в отличие от мощности сигнала спонтанного КР, увеличивающегося пропорционально  $N$ .

Для получения максимальной величины мощности регистрируемого антистоксова сигнала, в АСКР применяется фокусирование взаимодействующих пучков внутрь исследуемого объема газа, что увеличивает интенсивности  $I$ ,  $I_1$ ,  $I_2$  при фиксированных величинах мощности пучков  $P$ ,  $P_1$ ,  $P_2$ . Однако, как нетрудно видеть, безграничное увеличение степени фокусировки волн накачки не приводит к безграничному же росту полной мощности регистрируемого сигнала вследствие сокращения при этом длины  $L \approx l_{\text{фок}}$  области эффективного взаимодействия пучков ( $l_{\text{фок}}$  — длина фокального объема сфокусированных пучков). Как показывает анализ<sup>8</sup>, при  $l_{\text{фок}} \leq (\Delta k)^{-1}$ ,  $l$  (где  $l$  — длина кюветы с газом) полная мощность антистоксова сигнала стабилизируется на следующем уровне, определяемом только полными мощностями пучков накачки и параметрами среды:

$$P_a = \int_0^\infty I_a(r) r^2 dr \approx \left( \frac{16\pi^4}{\lambda^2 c} \right)^2 |3\chi^{(3)}|^2 P_1^2 P_2; \quad (7)$$

здесь показатель преломления газа положен равным единице, интегрирование в (7) ведется по всему поперечному сечению пучков (пучки накачки считаются имеющими гауссов профиль интенсивности);  $\lambda = 2\pi c/\omega$ , где  $\omega \approx \omega_1 \approx \omega_2 \approx \omega_a$ . Эта формула записана для наиболее распространенной схемы АСКР, в которой  $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ .

Используя (4), (5) и принимая во внимание (6), выражению (7) при  $\bar{\chi}^{(3)R} \gg \chi^{(3)NR}$  можно придать следующий вид (см. также<sup>9</sup>):

$$\frac{P_a}{P_2} = \frac{q_a}{q_2} = N_0^2 \left( \frac{\lambda}{2} \right)^4 \frac{(d\sigma/d\omega)^2}{(\hbar c \Gamma_0)^2} P_1^2 \left[ \frac{\rho}{1 + (B\rho/2\Gamma_0)} \right]^2; \quad (8)$$

здесь  $N_0 = 2,68 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> — число Ломмита; равновесной населенностью возбужденных состояний пренебрегается.

В (8) мы ввели число фотонов в импульсах антистоксова ( $q_a$ ) и пробного ( $q_2$ ) излучений.

Важно подчеркнуть, что практически вся мощность антистоксова сигнала, даваемая формулами (7), (8), генерируется в пределах фокального «пятна» линзы с объемом  $V \approx 1,35 l_{\text{фок}}^3 \lambda$ , где  $l_{\text{фок}} = b = 2\pi w_0^2/\lambda$  — конфокальный параметр сфокусированных гауссовых пучков,  $w_0$  — радиус пучков на уровне  $1/e^2$  по интенсивности. В предельном случае «жесткой» фокусировки  $w_0 \approx \lambda$  и  $V \approx 50\lambda^3$ . При использовании излучения с длиной волны  $\lambda \approx 500$  нм  $V \approx 0,85 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>; в этом объеме при нормальных условиях находится  $N_0 V \approx 2,3 \cdot 10^8$  молекул. Отмеченное обстоятельство служит основой использования АСКР для точного локального газового анализа (см. гл. 3).

Несмотря на исключительную малость указанных величин, эффективность когерентного антистоксова рассеяния может быть весьма значительной (даже при умеренных мощностях пучков накачки). Например, в метане при  $p = 1$  атм,  $T = 300$  К  $(d\sigma/d\Omega) = 1,55 \cdot 10^{-30}$  см<sup>2</sup>/стер, и с помощью (8) можем оценить:  $P_a/P_2 = q_a/q_2 \approx 1,8 \cdot 10^{-3}$  при  $P_1 = 10$  кВт. В пересчете на число фотонов, испущенных в антистоксову волну за время  $\tau$ , равное длительности импульсов излучения накачки (считаем  $\tau = 10$  нс), получаем:  $q_a = 5 \cdot 10^{11}$  при  $P_2 = 1$  кВт.

Поучительно сравнить эту величину с числом «стоксовых» фотонов  $q_c$ , испущенных в аналогичных условиях в схеме спонтанного КР (СКР):

$$\left(\frac{q_c}{q_1}\right)_{\text{СКР}} = \frac{P_c}{P_1} = l_{\text{фок}} N \frac{d\sigma}{d\Omega} \delta\Omega; \quad (9)$$

здесь  $N$  — плотность молекул,  $\delta\Omega$  — приемный телесный угол регистрирующей аппаратуры. Имеем при  $P_1 = 10$  кВт,  $\delta\Omega = 1$  стер  $(q_c)_{\text{СКР}} \approx 0,6 \cdot 10^{-11}$   $(q_a)_{\text{АСКР}} = 3$ . Огромное различие приведенных величин иллюстрирует одно из основных преимуществ АСКР над спектроскопией спонтанного КР.

К числу других важных достоинств когерентной АСКР и большинства других родственных нелинейнооптических схем, обеспечивших этим методам спектроскопии широкие перспективы в практическом газовом анализе, относятся следующие.

1. В антистоксовой разновидности АСКР, на которой мы в основном сосредоточили свое внимание, сигнал имеет частоту, превышающую частоты волн накачки, и, следовательно, попадает в спектральный диапазон, свободный от паразитных засветок стоксовой люминесценции и теплового свечения. Аналогичным достоинством обладает и схема с использованием эффекта обращенного КР (ОКР-ослабление). Дополнительным достоинством АСКР служит высокая коллимированность когерентно рассеянного сигнала (его расходимость практически совпадает с расходимостью пучков накачки), что позволяет исключительно эффективно проводить пространственную фильтрацию полезного сигнала на фоне некогерентных засветок и помех (например, возникающих из-за рассеяния света накачки на пыли или аэрозолях в исследуемом газе, свечения твердых частиц, раскаленных лазерным излучением, и т. д.).

2. Спектральное разрешение в АСКР определяется только ширинами линий лазеров накачки и может достигать  $0,001$  см<sup>-1</sup> (см. ниже), тогда как в спонтанном КР разрешение ограничено аппаратной функцией спектрального прибора и обычно лежит в диапазоне нескольких см<sup>-1</sup>. Это свойство АСКР особенно важно при исследовании разреженных газов, так как там типичные ширины линий составляют  $0,01$ — $1$  см<sup>-1</sup>.

3. Пространственное разрешение АСКР определяется размером области пересечения взаимодействующих сфокусированных пучков и в пределе ограничено только длиной волны накачки. Временное разрешение определяется длительностью используемых лазерных импульсов, и оно может достигать значений  $\tau \approx 0,3$  пс <sup>10-12</sup>.

4. Вследствие того, что мощность когерентно рассеянного сигнала, определяемого (7), зависит от равновесной разности населенностей исходного и конечного уровней комбинационного перехода (см. (4), (5)), АСКР позволяет проводить точные локальные измерения колебательной и вращательной температур газов, в том числе в пламенах, электрических разрядах, а также в плазме.

Более детально достоинства и недостатки методов активной и спонтанной спектроскопии комбинационного рассеяния света обсуждаются в гл. 7 с точки зрения анализа отношения сигнала к шуму.

Основным недостатком АСКР, наиболее отчетливо проявляющимся при исследовании сильно сжатых или перегретых газов, а также при детектировании малых концентраций молекул примесей в атмосфере буферных газов, является уже отмечавшееся выше наличие недиспергирующего пьедестала в «активных» спектрах, связанного с  $\chi^{(3)NR}$  — нерезонансной частью нелинейной восприимчивости (см. рис. 1). Если этот нерезонансный когерентный фон не подавлен, то нижний предел обнаружения большинства примесей находится на уровне  $1000 \text{ млн}^{-1}$  и выше.

Поэтому проблема подавления нерезонансного фона и увеличения относительного вклада изучаемого молекулярного резонанса  $\chi^{(3)R}$  в суммарную нелинейную оптическую восприимчивость газа является центральной при детектировании малых примесей и при изучении уширенных или слабых резонансов КР с помощью активной спектроскопии. К настоящему времени она успешно решена (см. гл. 3). Отметим, что в других когерентных методиках, имеющих дело с дисперсией мнимой части суммарной кубической восприимчивости среды (спектроскопия ВКР-усиления и ОКР-ослабления, когерентная эллипсометрия КР и др.; см. гл. 6) такой проблемы вообще не возникает.

В газах низкого давления, когда основным механизмом уширения линий КР становится неоднородное доплеровское уширение, в мощных импульсных полях, используемых в качестве накачки АСКР, может стать заметным лазерноиндуцированное перераспределение населенностей отдельных состояний исследуемого колебательно-вращательного перехода, т. е. нарушение равновесного распределения населенностей. В ряде приложений АСКР, особенно в АСКР-термометрии, этот эффект нежелателен, и для его уменьшения приходится снижать интенсивности волн накачки, что в свою очередь понижает эффективность когерентного рассеяния и уменьшает чувствительность АСКР. Как и в других ситуациях, в которых требуется подавить эффект насыщения, здесь может оказаться эффективным переход к квазишумовой накачке. Определенного эффекта можно добиться также, если в качестве одной из волн накачки по-прежнему использовать мощное импульсное излучение, а в качестве второй — слабое излучение непрерывного или квазинепрерывного лазера (см. также гл. 7).

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА АСКР

Появление и быстрое развитие лазеров с перестраиваемой частотой позволило начать в 1972 г. экспериментальные исследования по методу АСКР. Так, в нашей работе <sup>6</sup> были подчеркнуты огромные аналитические возможности активной спектроскопии и предложен сам этот термин. Было экспериментально продемонстрировано значительное возрастание интенсивности рассеянной компоненты при включении бигармонической накачки. Первые работы по АСКР в газовой фазе были выполнены Тараном с сотрудниками <sup>16, 24</sup>, различные варианты экспериментальных установок содержатся в указанных работах, а также в <sup>2, 14, 15, 30, 35, 36, 45, 47</sup>.

Рассмотрим подробнее, в качестве примера, установку, предназначенную для исследований по методу АСКР газовых разрядов и пламен, разработанную в лаборатории ВМФ США <sup>14, 15</sup> (рис. 2). Серийный лазер на  $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ , излучающий с частотой 15 Гц оптические импульсы с  $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$ , мощностью 70 МВт при длительности 10 нс в одной поперечной моде, используется в качестве задающего генератора. Излучение задающего лазера преобразуется во 2-ю гармонику в кристалле KDP с эффективностью около 30%, при этом ширина линии излучения  $\lambda = 532 \text{ нм}$  составляет  $0,1 \text{ см}^{-1}$ . Не преобразованное в первом кристалле излучение

основной частоты вторично «удваивается» в кристалле KDP (см. рис. 2) и служит для накачки лазера на красителе, в котором в качестве селектора частоты используется дифракционная решетка (эшеллет) 316 штрих/мм, обеспечивающая ширину линии генерации  $0,25 \text{ см}^{-1}$ , что и определяет спектральное разрешение установки. Излучение лазера на красителе ( $\omega_2$ ) после усиления в однопроходном усилителе, накачиваемом частью излучения  $\lambda = 532 \text{ нм}$ , имеет мощность до 500 кВт и пространственно совмещается в исследуемом образце с излучением  $\lambda = 532 \text{ нм}$  ( $\omega_1$ ).

Регистрируемый сигнал на частоте  $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$  подается через систему фильтров на фотоприемник, токовый импульс с которого поступает на вход интегратора. На другой вход этого интегратора поступает сигнал с фотоприемника, регистрирующего амплитуду импульсов лазера

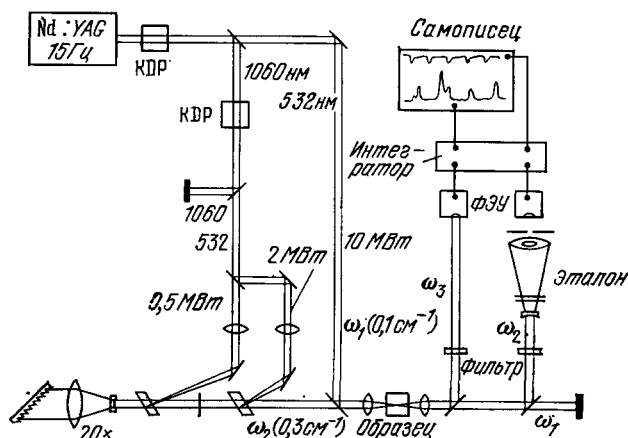


Рис. 2. Установка, разработанная в Лаборатории ВМФ США для АСКР-спектроскопии в газах.

на красителе. В интеграторе происходит усреднение сигналов на частотах  $\omega_a$ ,  $\omega_2$  и нормировка одного сигнала на другой с целью уменьшения влияния флуктуаций амплитуды лазерных импульсов. Запись спектров осуществляется самописцем, подключенным к выходу интегратора, протяжка ленты которого синхронизована со сканированием частоты лазера на красителе.

Аналогичная установка, предназначенная для анализа пламен методом АСКР, создана Тараном с сотрудниками в ОНЕРА (Франция)<sup>19</sup> (рис. 3). В отличие от установки на рис. 2 установка<sup>19</sup> содержит канал сравнения. Это позволяет уменьшить влияние флуктуаций параметров волн накачки на регистрируемый спектр. Различные поляризационные приспособления (пластинки  $\lambda/2$ ,  $\lambda/4$ , призмы Глана-Томсона) используются в установке на рис. 3 для подавления когерентного фона, ограничивающего чувствительность АСКР при регистрации малых концентраций интересующих молекул.

В последнее время, в связи с прогрессом в создании мини-ЭВМ, накопление и обработка спектроскопической информации в АСКР-спектрометрах, а также управление перестройкой частоты генерации лазеров на красителе, производится с помощью мини-ЭВМ и соответствующих периферийных устройств (см., например, <sup>36, 45, 47</sup>). В ряде работ (см., например, <sup>42, 43, 66-68</sup>) содержится описание установок, предназначенных для экспериментов со сверхвысоким спектральным разрешением. Основными элементами этих установок являются непрерывно действующий лазер на



ионизированном аргоне или криптоне и, возбуждаемый непрерывным аргонным лазером, лазер на красителе. Спектральное разрешение в таких установках обычно составляет  $0,001 \text{ см}^{-1}$ . Прогресс в разработке узко-

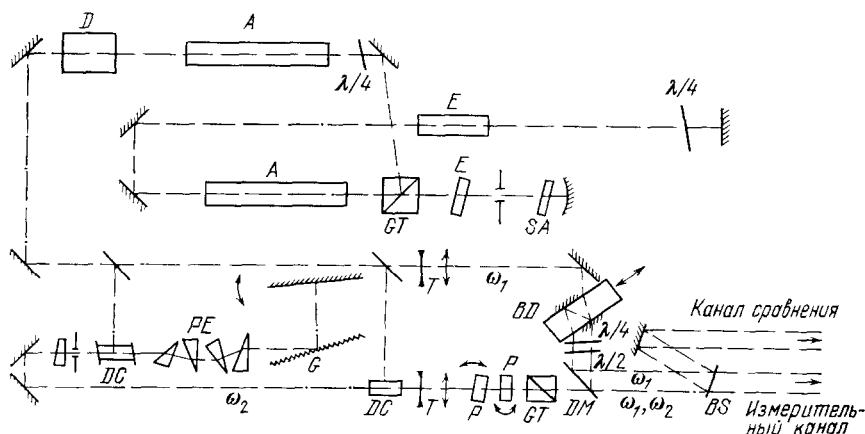


Рис. 3. Схема установки, разработанной в ОНЕРА (Франция) для газового анализа методом АСКР.

A — лазер и усилитель на  $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ ; BD — плоскопараллельная пластина для создания параллельных пучков; DM, BS — дихроичные зеркала; D — удвоитель частоты лазерного излучения на кристалле KDP; DC — юветы с красителем; E — эталон Фабри — Перо; G — дифракционная решетка; GT — призма Глана — Томсона; P — пластины для параллельного перемещения пучков; PE — расширитель пучка в лазере на красителе; SA — ювета с насыщающимся поглотителем; T — телескоп,  $\lambda/4$ ,  $\lambda/2$  — четверть- и полуволновые пластинки, соответственно. Ширина линии генерации лазера на красителе  $0,07 \text{ см}^{-1}$ .

полосных лазеров на красителе позволил достигнуть и с мощными импульсными лазерами на красителе спектрального разрешения 80 МГц, ограниченного только обратной длительностью оптического импульса <sup>47</sup>.

### 3. ИЗМЕРЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО И КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА СТАЦИОНАРНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ АСКР

Возможность использования когерентной АСКР и родственных нелинейнооптических методов в качестве инструмента для ведения количественного и качественного газового анализа и для газовой термометрии непосредственно следует из возможностей лежащего в их основе явления комбинационного рассеяния света <sup>20-23</sup> и не нуждается в специальной аргументации. Новые моменты, которые привносят в эту область практического газового анализа когерентные методы, связаны с отмечавшимися выше, в гл. 1, их преимуществами перед спектроскопией спонтанного КР в высоком уровне регистрируемого сигнала, быстроедействии, высоком спектральном и пространственном разрешении, пониженной чувствительности к оптическим помехам и паразитным засветкам.

Эти новые моменты были отчетливо поняты еще на первом этапе развития работ по когерентной АСКР и нашли свое отражение в обзорах <sup>4, 15, 24</sup>. Здесь мы лишь кратко коснемся наиболее важных из первых работ и остановимся несколько подробнее на более поздних публикациях.

В работах группы Ж.-П. Тарана (Франция) АСКР была впервые использована для измерения абсолютной концентрации молекул примеси в буферном газе ( $\text{H}_2$  в атмосфере  $\text{N}_2$ ), для измерения локального распределения молекул определенного сорта в стационарных струях и пламенах (в частности,  $\text{H}_2$  в пламени метановой горелки) и для измерения пространственного распределения температуры в пламенах <sup>16, 17, 19, 24</sup> и были проиллюстрированы большие преимущества этого метода над другими.

Одновременно в этих и других <sup>25-27</sup> работах были выяснены и трудности, возникающие при использовании АСКР для обнаружения предельно малых концентраций примеси — вследствие наличия в «активном» спектре пьедестала, порожденного нерезонансной восприимчивостью  $\chi^{(3)NR}$  молекул буферного газа (см. гл. 1). Так, предельная обнаружимая концентрация  $H_2$  по линии  $Q_{01}$  (1) КР в атмосфере  $N_2$  при  $p \approx 1$  атм,  $T \approx 300$  К составила 40—100 млн<sup>-1</sup>, что определяется величиной  $(\chi^{(3)R})_{H_2}/(\chi^{(3)NR})_{N_2} \approx 1,6 \cdot 10^4$  <sup>28</sup>. Другие молекулы, имеющие большую, чем  $H_2$ , ширину Q-полосы и меньшие сечения КР, характеризуются предельной обнаружимой концентрацией в диапазоне 100—1000 млн<sup>-1</sup> и более <sup>17</sup>. Это существенно ограничивает прикладные возможности АСКР.

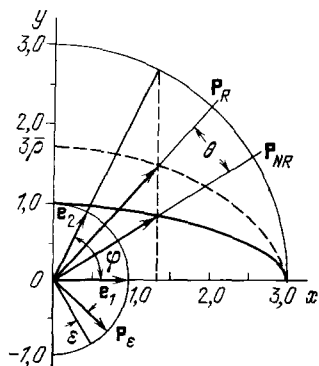


Рис. 4. Взаимное расположение ортов поляризации волн накачки  $e_1, e_2$  и векторов  $P_R$  и  $P_{NR}$ , соответствующих резонансному комбинационному и нерезонансному электронному вкладам в сигнал АСКР. Геометрическое место концов этих векторов при изменении  $\phi$ : для  $P_{NR}$  — эллипс с полуосями 3 и 1, для  $P_R$  — эллипс с полуосями 3 и  $3\rho$ ;  $e$  — единичный вектор, задающий плоскость колебаний, пропускаемых анализатором,  $e$  отсчитывается от нормали к  $P_{NR}$ .

дикулярно  $P_{NR}$ , то нерезонансный фон будет эффективно подавлен, тогда как полезная резонансная составляющая сигнала будет лишь незначительно ослаблена.

Выражение для мощности полезного сигнала в этом случае имеет обычный вид (7), однако вместо члена  $3\chi^{(3)}$  в нем должен быть взят другой:

$$3(\chi_{1122}^{(3)} - \chi_{1221}^{(3)}) \frac{\sin 2\phi}{\sqrt{8 \cos^2 \phi + 1}} = \frac{3}{2} \bar{\chi}^{(3)R} (1 - 3\rho) \frac{\sin 2\phi}{\sqrt{8 \cos^2 \phi + 1}}, \quad (10)$$

где  $\bar{\chi}^{(3)R}$  определена в (5),  $\rho$  — степень деполяризации линии КР,  $\phi$  — угол между ортами поляризации накачки  $e_1, e_2$ . Мощность антистоксова сигнала максимизируется при  $\phi = 60^\circ$  для всех  $\rho$ .

Выигрыш в чувствительности при регистрации малых примесей с подавлением «пьедестала» описанным способом составляет обычно 2—3 порядка величины (дальнейшее увеличение чувствительности ограничено качеством фокусирующей оптики и поляризационных приспособлений). Так, уже в нашем первом эксперименте с газовыми смесями <sup>29</sup> (примесь  $CO_2$  в атмосфере  $N_2$ ) была легко достигнута чувствительность 100 млн<sup>-1</sup> по примеси, тогда как без поляризационного подавления пьедестала предельная обнаружимая концентрация  $CO_2$  — на уровне 1000 млн<sup>-1</sup> (рис. 5).

Сейчас описанный способ дискриминации недиспергирующего когерентного фона в спектрах АСКР является общепринятым <sup>19, 31-36</sup>.

В наших работах <sup>27, 29</sup> был предложен простой поляризационный способ подавления указанного когерентного фона. В нем используется различие в свойствах симметрии тензоров  $\chi_{ijkl}^{(3)R}$  и  $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$  — резонансной и нерезонансной частей кубической восприимчивости (см.(3)). Как показано в <sup>27, 30</sup>, в том случае, когда волны накачки на частотах  $\omega_1, \omega_2$  линейно поляризованы и орты их поляризации  $e_1, e_2$  образуют между собой некоторый угол (обычно его выбирают в диапазоне  $45^\circ - 70^\circ$ ) (рис. 4), поляризации волн сигналов, связанных с  $\chi^{(3)NR}$  и  $\chi^{(3)R}$ , различны, и угол между соответствующими ортами поляризации зависит от угла  $\phi =$

$\widehat{e_1 e_2}$ . На рис. 4 показано взаимное расположение ортов  $e_1, e_2$  и векторов поляризации  $P_R, P_{NR}$  сигналов, связанных с  $\chi^{(3)R}$  и  $\chi^{(3)NR}$  соответственно. Если в регистрируемый сигнал ввести поляризационный анализатор перпен-

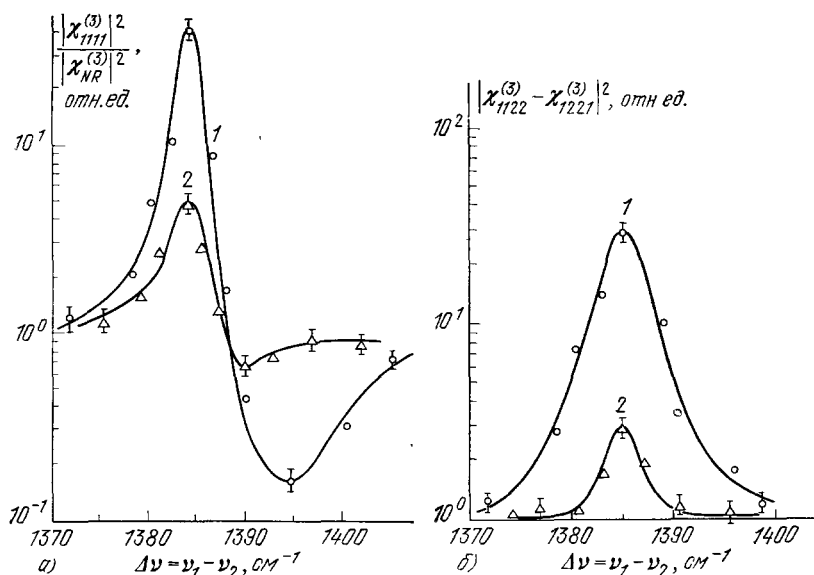


Рис. 5. Дисперсионные кривые  $|\chi^{(3)}(\Delta\nu)|^2$  газовой смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  для различных  $n$  — относительных концентраций  $\text{CO}_2$ .

Разность частот накачки перестраивается вблизи комбинационного резонанса в молекуле  $\text{CO}_2$  с частотой  $\Omega/2\pi = 1388 \text{ см}^{-1}$ ;  $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$ . а) АСКР без поляризационного подавления  $\chi^{(3)}\text{NR}$  (1 —  $n = 1 \cdot 10^{-2}$ , 2 —  $n = 1 \cdot 10^{-3}$ ); б) нерезонансный фон подавлен (1 —  $n = 1 \cdot 10^{-2}$ , 2 —  $n = 1 \cdot 10^{-4}$ ).

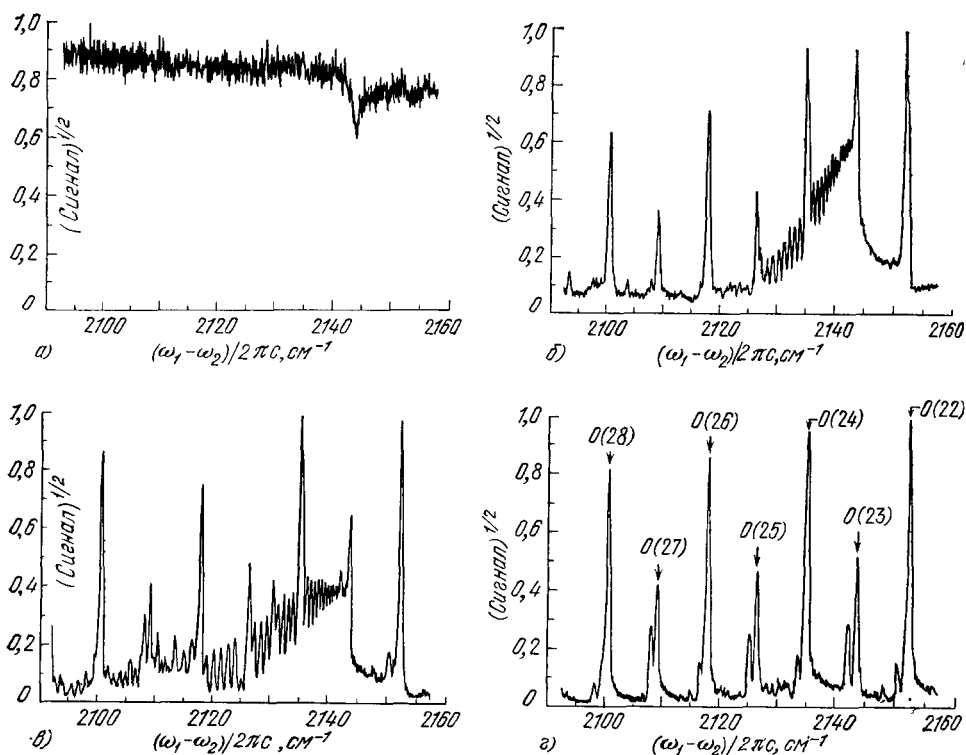


Рис. 6. Увеличение «контрастности» активных спектров  $\text{CO}$  в пламени метановой горелки при поляризационном подавлении когерентного фона.

а) АСКР-спектр без подавления фона в центре факела, б) АСКР-спектр с подавлением фона в центре факела, в) АСКР-спектр с подавлением фона на расстоянии 3,2 мм от центра факела (в районе границы пламени), г) АСКР-спектр с подавлением фона на расстоянии 4,2 мм от центра факела (за пределами пламени).

На рис. 6 представлены результаты экспериментов Л. Рана с сотрудниками<sup>34</sup> (лаборатория «Сандиа», США), отчетливо иллюстрирующие увеличение «контрастности» активных спектров КР при использовании поляризационного подавления когерентного фона. Рис. 6, а соответствует дисперсии интенсивности антистоксова сигнала в обычной амплитудной АСКР (по оси ординат откладывается корень квадратный из этой интенсивности, что соответствует дисперсии  $|\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)|$  в районе комбинационного резонанса молекул СО. Из-за высокого пьедестала, даваемого молекулами воздуха, дисперсия  $|\chi_{\text{III}}^{(3)}|$  смеси, вызванная молекулами СО, невелика и к тому же она маскируется нестабильностями амплитуды антистоксова сигнала из-за амплитудных флуктуаций лазеров накачки. При устранении этого пьедестала путем разведения ортов поляризации волн накачки на  $60^\circ$  и введения в антистоксов луч анализатора, скрещенного с поляризацией нерезонансного пьедестала, дисперсия  $|\chi^{(3)}|$  в области Q-полосы молекул СО проявляется в деталях (рис. 6, б). Также видны линии О-ветви молекул  $\text{N}_2$  с частотами 2152, 2143, 2135, 2127, 2118, 2109 и 2100  $\text{см}^{-1}$ . Улучшение отношения сигнала к шуму на рис. 6, б по сравнению с рис. 6, а очевидно, несмотря на некоторое общее снижение уровня сигнала в первом случае. Отсутствие когерентного пьедестала и соответственно интерференционного искажения линий на рис. 6, б значительно упрощает и интерпретацию спектра.

Спектры, представленные на рис. 6, а, б, получены из малого объема газа диаметром 20—30 мкм и длиной  $\sim 1$ —2 мм в центре пламени метановой горелки. На рис. 6, в, г представлены спектры АСКР, полученные в той же геометрии и в том же спектральном интервале (с дискриминацией когерентного фона) из других участков пламени этой же горелки. Они дают ясное представление об уменьшении концентрации окиси углерода от центра пламени к периферии. На активном спектре рис. 6, г наряду с линиями О-ветви колебательно-вращательных переходов молекул  $\text{N}_2$  между основным ( $v = 0$ ) и первым возбужденным ( $v = 1$ ) колебательными состояниями видны и компоненты О-ветви переходов между первым и вторым возбужденными колебательными состояниями  $\text{N}_2$  (спутники сильных линий) (см. также гл. 4).

С другой стороны, наличие когерентного пьедестала линии АСКР, порожденного  $\chi^{(3)\text{NR}}$  буферного газа, как мы уже подчеркивали, может быть использовано в качестве репера при абсолютных измерениях концентрации молекул примеси. Сказанное иллюстрируется рис. 7, на котором представлены результаты экспериментов А. Экбрета с сотрудниками<sup>32</sup> (лаборатория фирмы «Юнайтед технолоджис», США). Активные спектры молекул кислорода получены в разных точках вблизи пламени плоской водородной горелки (расстояние до точки измерения отсчитывается от кромки пламени). Изменение формы линии активного сигнала молекул  $\text{O}_2$  при удалении точки наблюдения от пламени связано с изменением условий интерференции в активном спектре резонансного вклада  $\chi^{(3)\text{R}}$  молекул  $\text{O}_2$  с нерезонансной восприимчивостью всего газа  $\chi^{(3)\text{NR}}$  при изменении концентрации  $\text{O}_2$  (см. формулы (2), (3) и рис. 1). Если на расстоянии  $y = 2$  мм от пламени вклад молекул  $\text{O}_2$  в суммарную кубическую восприимчивость смеси был еле заметен (концентрация  $\text{O}_2$  мала), то уже на расстоянии  $y = 3,5$  мм резонансный комбинационный вклад кислорода доминирует.

В этих экспериментах, как и в цитированных выше работах<sup>19, 33, 34</sup>, для повышения пространственного разрешения газового анализа использовалась схема неколлинеарного синхронного взаимодействия пучков в АСКР (так называемая схема BOXCARS<sup>37</sup>). В этой схеме сфокусированные пучки накачки пересекаются под некоторым углом друг к другу (для

уменьшения длины области взаимодействия), однако средние волновые векторы пучков удовлетворяют векторному условию синхронизма:  $\mathbf{k}_a = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}''_1 - \mathbf{k}_2$  ( $\mathbf{k}'_1$ ,  $\mathbf{k}''_1$  — волновые векторы пересекающихся пучков накачки одинаковой частоты  $\omega_1$ ).

Большая интенсивность сигнала когерентной АСКР и уникально высокое спектральное разрешение, достигающее  $0,001 \text{ см}^{-1}$  при использовании в качестве накачки АСКР излучения узкополосных стабилизированных лазеров, позволяют получать полностью разрешенную тонкую

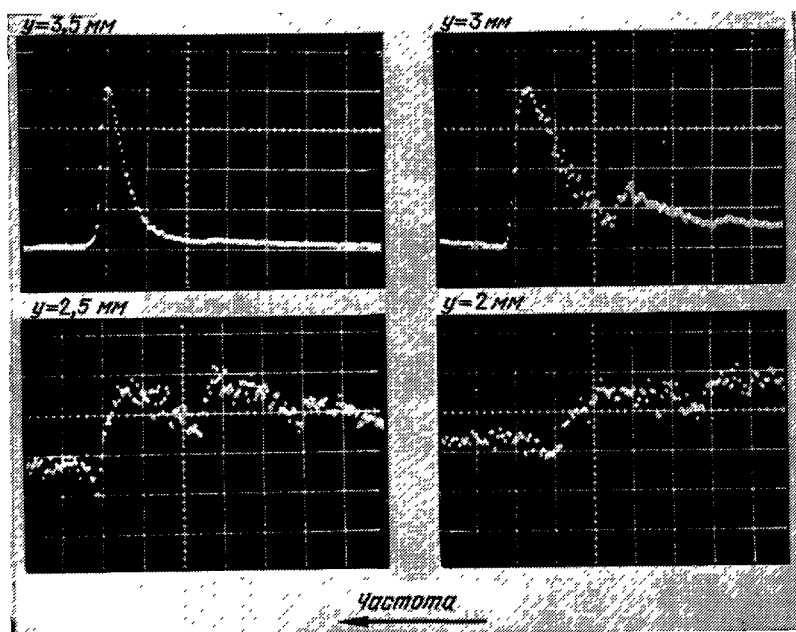


Рис. 7. АСКР-спектры  $\text{O}_2$  при различных расстояниях точки наблюдения от кромки пламени водородной горелки, зарегистрированные с помощью оптического многоканального анализатора за один лазерный импульс ( $10^{-8} \text{ с}$ ).

а) Точка наблюдения на расстоянии 3,5 мм от пламени, б) точка наблюдения на расстоянии 3 мм от пламени, в) точка наблюдения на расстоянии 2,5 мм от пламени, г) точка наблюдения на расстоянии 2 мм от пламени.

структуру колебательно-вращательных спектров КР газов низкого давления. Были получены спектры таких газов, как  $\text{H}_2$ <sup>17, 38</sup>,  $\text{N}_2$ <sup>39, 40</sup>,  $\text{O}_2$ <sup>32, 41</sup>,  $\text{CO}$ <sup>31, 34, 39</sup>,  $\text{CH}_4$ <sup>42, 43</sup>,  $\text{CO}_2$ <sup>29, 44</sup>,  $\text{CD}_4$  и  $\text{SiH}_4$ <sup>45</sup> и др.

Для примера на рис. 8 приводятся «активные» спектры высокого спектрального разрешения ( $0,001 \text{ см}^{-1}$ ) Q-полосы колебания  $\nu_1$  молекул метана, находящихся в газовой фазе при давлении 0,5 Торр и температуре  $T = 80 \text{ К}$ <sup>42</sup>. Спектры получены А. М. Прохоровым с сотрудниками (ФИАН СССР им. П. Н. Лебедева). На этом же рисунке показано отнесение линий спектра по типам переходов в Q-полосе молекул  $\text{CH}_4$ .

Следует отметить, что в этих и большинстве других экспериментов по АСКР высокого разрешения (см. <sup>42, 43, 46</sup>) в качестве лазеров накачки использовались стабилизированные лазеры непрерывного действия, обладающие относительно небольшой мощностью (до 10 Вт в линии фиксированной частоты). Вследствие этого интенсивность сигнала АСКР в этом случае относительно невелика и находится на уровне сигнала спонтанного КР. Причиной использования здесь АСКР является возможность получения сверхвысокого спектрального разрешения.

В последнее время А. Оуянг (лаборатория «Сандиа», США) разработал узкополосный импульсный источник излучения накачки для когерентной

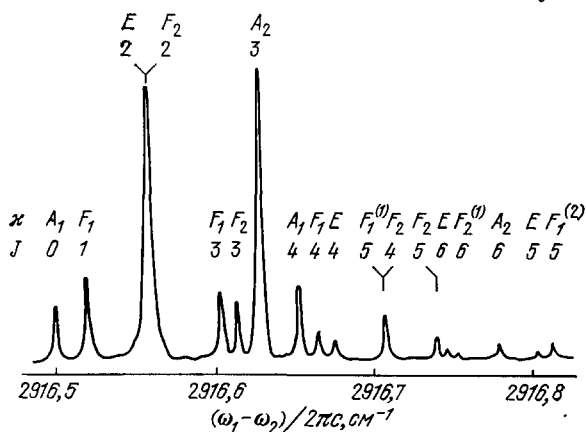


Рис. 8. АСКР-спектр центральной части Q-ветви колебаний  $\nu_1$   $\text{CH}_6$  (давление 0,5 Торр,  $T = 80$  К).

около 80 МГц ( $0,0025 \text{ см}^{-1}$ ) (близкая по параметрам система описана в <sup>49</sup>). В качестве второй волны накачки используется излучение непрерывного одномодового аргонового лазера. На рис. 9 представлен образец спектра

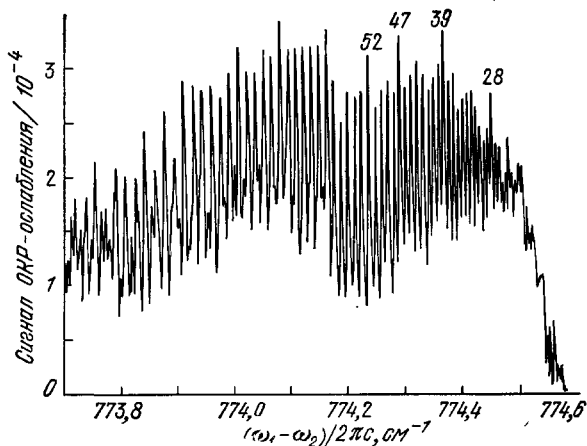


Рис. 9. Спектр высокого разрешения Q-полосы колебания  $\nu_1$   $\text{SF}_6$  при давлении 10 Торр, полученный с помощью схемы ОКР-ослабления.

Мощности лазера накачки и пробного излучения 2 МВт и 100 мВт, соответственно. Сверху указаны вращательные квантовые числа J.

высокого разрешения Q-полосы колебания  $\nu_1$  молекул  $\text{SF}_6$  при  $p = 10$  Торр, полученный с помощью описанной системы (использовалась схема ОКР-ослабления высокочастотной компоненты накачки).

#### 4. ЗОНДИРОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ ГАЗОВЫХ СИСТЕМ, ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ, АЭРОДИНАМИЧЕСКИХ СТРУЙ И ПЛАЗМЫ С ПОМОЩЬЮ АСКР

Молекулы, находящиеся в возбужденных электронных или колебательных состояниях, и плазма электрического разряда представляют собой пример других объектов, в диагностике которых АСКР оказалась чрезвычайно полезным инструментом.

спектроскопии КР разреженных газов с предельно узкой линией генерации (определяемой только обратной длительностью импульса генерации) <sup>47, 48</sup>. Источник представляет собой каскад импульсных усилителей излучения непрерывного одномодового стабилизированного лазера на красителе. На выходе усилителей, возбуждаемых импульсом второй гармоники  $\text{Nd}^{3+}$ : YAG-лазера с модуляцией добротности, имеется перестраиваемое излучение мощностью до 5 МВт и с шириной линии

Основное назначение АСКР здесь состоит в измерении распределения населенностей возбужденных состояний и по нему — температур различных подсистем возбужденных молекулярных сред, а также в определении температуры, плотности и дисперсии плазмы.

Температура вращательной и колебательной подсистем возбужденных молекул определяется по интенсивности «горячих» полос в активных спектрах. Принцип наблюдения этих линий иллюстрируется рис. 10 на примере колебательных спектров. Линия, соответствующая переходу

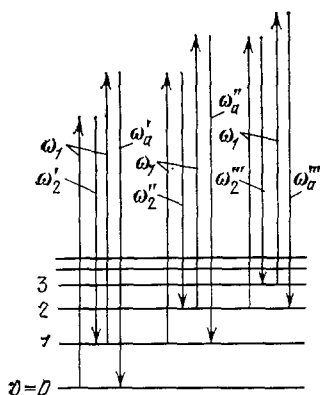


Рис. 10. Схема, поясняющая принцип наблюдения с помощью АСКР переходов между возбужденными колебательными состояниями.

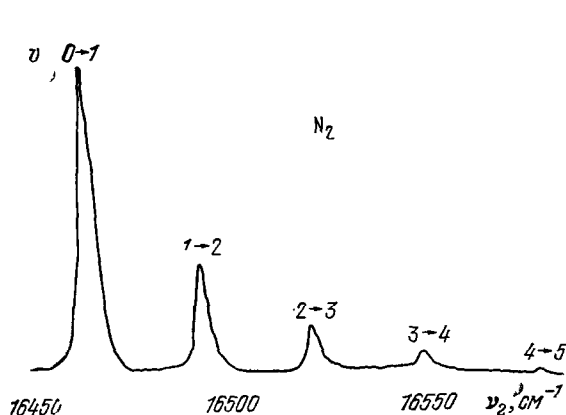


Рис. 11. Колебательный АСКР-спектр  $N_2$  в электрическом разряде.

Последовательность линий, соответствующих переходам  $v = 0 \rightarrow v = 1$ ;  $v = 1 \rightarrow v = 2$  и т. д. Разрешение  $2 \text{ см}^{-1}$ .

между колебательными состояниями с  $v = 0$  и  $v = 1$ , вследствие ангармонизма имеет частоту, отличную от частоты перехода  $v = 1 \rightarrow v = 2$  и всех остальных переходов между возбужденными колебательными состояниями, линия  $v = 1 \rightarrow v = 2$  в силу тех же причин не накладывается на линию  $v = 2 \rightarrow v = 3$  и т. д. В то же время пиковые интенсивности этих линий в активных амплитудных спектрах, пропорциональные квадрату соответствующих пиковых значений резонансных восприимчивостей  $|\chi^{(3)R}|^2$ , в соответствии с выражением (5) для нелинейной восприимчивости, определяются разностью населенностей исходного и конечного состояний.

На рис. 11 представлен типичный активный амплитудный спектр колебательно-возбужденной системы — молекул азота при давлении 4 Торр, возбуждаемых электронным ударом в слабом электрическом разряде. Спектр был получен В. В. Смирновым и В. И. Фабелинским в работе <sup>50</sup>. Отчетливо видны линии, соответствующие переходам между возбужденными колебательными состояниями молекул  $N_2$  — вплоть до перехода  $v = 4 \rightarrow v = 5$ . Если ввести для каждой пары уровней эффективную колебательную температуру  $T_{v,v'}$ , согласно следующей формуле:

$$\frac{I_v}{I_{v'}} = \frac{N_v^2}{N_{v'}^2} \exp \left( \frac{2\hbar\Omega_{vv'}}{kT_{v,v'}} \right),$$

где  $I_v$ ,  $I_{v'}$  — интенсивности линий в АСКР, соответствующие переходам  $v \rightarrow v + 1$  и  $v' \rightarrow v' + 1$  соответственно ( $\Omega_{vv'}$  — частота перехода  $v \rightarrow v'$ ,  $N_v \propto (v + 1)$ ,  $N_{v'} \propto (v' + 1)$  — населенности уровней  $v$ ,  $v'$ ), то для опи-

санной системы авторы<sup>50</sup> получили для соответствующих переходов:

$$v = 0 \rightarrow v = 1: T_{0,1} = 2850 \pm 100 \text{ K},$$

$$v = 1 \rightarrow v = 2: T_{1,2} = 3100 \pm 100 \text{ K},$$

$$v = 2 \rightarrow v = 3: T_{2,3} = 3400 \pm 150 \text{ K},$$

$$v = 3 \rightarrow v = 4: T_{3,4} = 3500 \pm 200 \text{ K},$$

что указывает на заметное отклонение распределения населенностей верхних уровней от больцмановского.

Ранее аналогичные результаты, показывающие значительное отклонение распределения населенностей сильно возбужденных колебательных уровней  $N_2$  в разряде от больцмановского при разных экспериментальных условиях, сообщались в<sup>51</sup>.

Там же указывалось, что это обстоятельство не является неожиданным с точки зрения теоретической модели, учитывающей ангармоничность колебаний<sup>52</sup>, однако количественное несогласие экспериментальных и расчетных распределений населенностей свидетельствует, по-видимому, о зависимости сечения возбуждения молекул электронным ударом от колебательного состояния молекулы.

АСКР пригодна и для измерения вращательной температуры возбужденных молекул. Для этого возможны два пути.

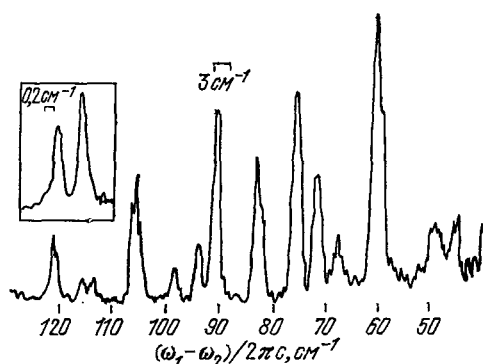
Во-первых, можно измерить распределение интенсивности в чисто вращательном комбинационном спектре КР молекулы или во вращательных О-, Р- и R-, S-ветвях какого-либо колебательно-вращательного перехода. На-

пример, для этих целей может служить приведенный на рис. 12 активный спектр вращательного КР молекул воздуха.

Рис. 12. Чисто вращательный спектр возбужденных молекул воздуха.

В рамке участок спектра, в районе  $60 \text{ см}^{-1}$ , полученный с более высоким разрешением. Видны близкие линии  $^{14}\text{N}_2$ ,  $J = 6 \rightarrow J = 8$  и  $^{16}\text{O}_2$ ,  $J = 9 \rightarrow J = 11$ .

Во-вторых, для определения вращательной температуры возбужденных молекул может быть использовано измерение распределения интенсивности в разрешенной структуре Q-полосы спектра КР. Например, на рис. 13 приведена экспериментальная спектрограмма распределения интенсивности в Q-ветви колебательного перехода  $v = 4 \rightarrow v = 5$  молекул  $N_2$  в разряде при тех же условиях, при которых снимались спектры рис. 11 (лишь ширина линии перестраиваемого лазера была уменьшена от  $2 \text{ см}^{-1}$  в случае снятия спектров рис. 11 до  $0,1 \text{ см}^{-1}$  при снятии спектра рис. 13, чтобы в последнем случае разрешить отдельные J-компоненты Q-полосы). Распределение интенсивностей вращательных компонент в этом спектре соответствует больцмановскому, характеризующему вращательной температурой  $T = 395 \pm 15 \text{ K}$ . Этой же температурой описывалось и распределение интенсивностей во всех других Q-полосах «горячего» колебательного спектра  $N_2$  в разряде. Таким образом, здесь был обнаружен значительный разрыв в колебательной и вращательной температурах молекул  $N_2$ , возбуждаемых электронным ударом. Отметим попутно, что второй из описанных способов определения вращательной температуры легче использовать в экспрессных измерениях по методу





АСКР с широкополосным возбуждением (см. ниже, гл. 5), чем первый способ, в силу того, что Q-полосы занимают значительно более узкие спектральные интервалы, чем вращательные O-, S- и P-, R-крылья колебательных переходов, так что для реализации второго способа нужны пере-страиваемые лазеры с умеренной шириной линии генерации (в диапазоне 5—10  $\text{см}^{-1}$ ).

Одним из наиболее перспективных направлений применения АСКР в прикладных задачах является дистанционный невозмущающий локальный экспресс-анализ нестационарных газовых струй, реактивных потоков, а также процессов, происходящих в двигателях внутреннего сгорания. Высокая информативность традиционных оптических методов, и особенно спонтанного комбинационного рассеяния света, в решении этих задач хорошо известны (см. ниже, гл. 6, а также <sup>20-23</sup>). Однако слабость сигнала

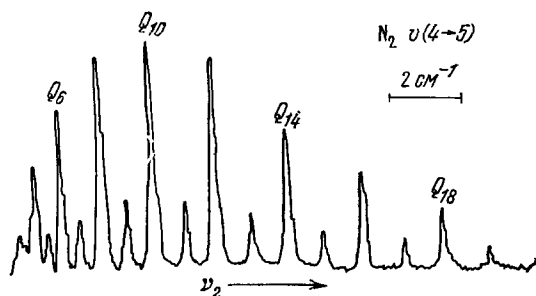


Рис. 13. J-структура Q-ветви колебательного перехода  $\nu = 4 \rightarrow \nu = 5$  в электрическом разряде в  $\text{N}_2$ .

Распределение интенсивностей отдельных вращательных компонент соответствует больцмановскому с температурой  $T_{\text{rot}} = 395 \pm 15 \text{ К}$ .

спонтанного КР и невозможность использования эффективной пространственной фильтрации полезного сигнала сильно затрудняют или вовсе делают невозможным использование спонтанного КР для диагностики запыленных аэродинамических потоков, процессов сгорания в условиях засорения пламени твердыми частицами топлива или сажи и т. д. Но как раз в этих условиях использование когерентной АСКР оказывается особенно эффективным. Эта особенность АСКР и других когерентных методов оптического газового анализа привлекла в последнее время большое внимание со стороны специалистов в области аэродинамики и инженеров, занимающихся разработкой и усовершенствованием реактивных и ракетных двигателей.

С помощью различных модификаций АСКР, в выхлопных газах реально работающих реактивных и ракетных двигателей, в воздушных потоках аэродинамических труб были проведены измерения распределения плотности молекул определенных сортов, колебательной и вращательной температуры различных компонент газовых смесей, их абсолютных и парциальных давлений <sup>19, 32, 33, 53, 55</sup>.

В работе <sup>55</sup> методом АСКР впервые получены профили распределения колебательной температуры и давления в сверхзвуковом газовом потоке азота (рис. 14; схема конфигураций сверхзвуковой струи и лазерных пучков (а) и распределение локальных значений температуры и давления вдоль оси струи (б); 1 — экспериментальные значения давления, 2 — экспериментальные значения температуры, сплошные линии — расчетные значения.  $M$  — расчетное значение числа Маха). Пространственное разделение определялось областью, в которой генерировалось 95% мощности

сигнала АСКР и характеризовалось, по оценкам авторов, объемом  $12 \times 12 \times 500$  мкм. АСКР-спектры регистрировались в области Q-ветви перехода  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$  азота и затем сравнивались на ЭВМ с заранее определенной экспериментально зависимостью контура Q-ветви от давления и температуры. Аналогичная методика использовалась в работе <sup>32</sup> для определения пространственного распределения температуры в сопле пропановой горелки при наличии в продуктах горения значительного количества копоти и сажи. На рис. 15 представлены обработанные на ЭВМ результаты этого эксперимента.

В настоящее время работы в этом направлении интенсивно ведутся в ряде крупных исследовательских и промышленных лабораторий за рубежом, в том числе в лабораториях крупных промышленных и оборонных фирм — «Юнайтед технолоджис» (США) <sup>32, 53, 56, 57</sup> и компании Форда (США) <sup>33</sup>, в исследовательской лаборатории Райт-Паттерсоновской базы ВВС США <sup>58, 60</sup>,

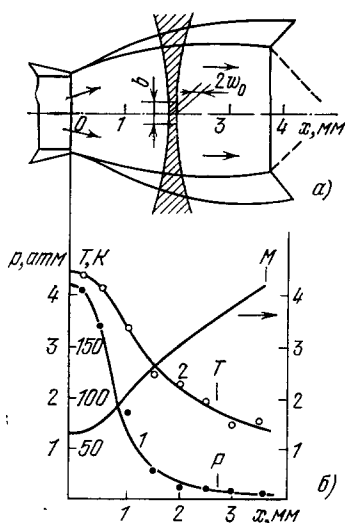


Рис. 14. Исследование параметров сверхзвуковой струи методом АСКР.

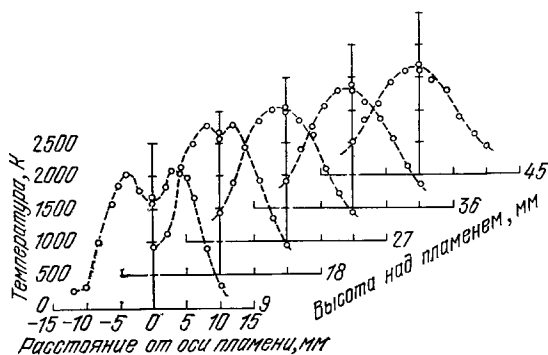


Рис. 15. Пространственное распределение температуры в пламени пропановой горелки.

ОНЕРА во Франции <sup>18, 19, 39</sup> лабораториях «Сандиа» в Ливерморе и Лос-Аламосе (США) <sup>31, 34, 47, 48</sup>, в исследовательской лаборатории ВМФ США <sup>15, 51, 59</sup> и др.

Другим важным направлением использования методов активной лазерной спектроскопии в прикладных целях может стать локальная диагностика параметров плазмы. В работах <sup>69</sup> развита теория этого метода. Показано, что применение АСКР позволяет развить универсальный чувствительный способ лазерной диагностики таких локальных параметров плазмы, как плотность, электронная и ионная температуры, направление и величина магнитного поля и др. При этом данные о величинах этих параметров извлекаются из анализа когерентно рассеянного в плазме света, чья интенсивность в  $10^5$ — $10^8$  раз превышает интенсивность обычного (томсоновского) некогерентного рассеяния.

## 5. МЕТОДЫ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА С ПОМОЩЬЮ АСКР

Во многих применениях АСКР, о которых шла речь выше, требуется высокое быстродействие, характеризуемое очень короткими длительностями экспозиции (вплоть до длительности одного лазерного импульса —  $10^{-8}$ — $10^{-12}$  с). В АСКР уже относительно давно разработаны приемы,

позволяющие на практике реализовать столь высокое быстродействие. Для этого следует перейти от регистрации «активных» спектров точка за точкой, как это предполагалось при использовании в качестве волн накачки  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  узкополосных перестраиваемых лазеров, к регистрации «активных» спектров за один лазерный импульс, воспользовавшись предложенной в наших работах модификацией АСКР с широкополосным возбуждением<sup>2, 25</sup>. В этом случае одна из волн накачки (допустим, с частотой  $\omega_2$ ) должна быть представлена излучением лазера с очень широким однородным спектром, «накрывающим» в паре с монохроматической волной накачки  $\omega_1$  всю спектральную область, занятую интересующими экспериментатора линиями комбинационного рассеяния данной среды.

Спектр когерентного антистоксова сигнала при этом также получается широким. Его форма определяется произведением контуров спектра широкополосной накачки и спектральной зависимости квадрата модуля кубической восприимчивости среды  $|\chi^{(3)}|^2$ . Для извлечения данных о дисперсии  $|\chi^{(3)}|^2$  активный антистоксов спектр следует пронормировать



Рис. 16. Сравнение усредненного спектра Q-полосы  $N_2$  (справа) и спектра, снятого за один лазерный импульс  $10^{-8}$  с (слева).

на соответствующий спектр широкополосной накачки. Поскольку широкополосный антистоксов спектр характеризуется, как и всякий «активный» спектр, высокой спектральной яркостью, он может быть без труда сфотографирован или записан в память оптического многоканального анализатора за одну лазерную вспышку, т. е. за время, равное ее длительности (от  $10^{-8}$  до  $10^{-12}$  с).

Так, в работе<sup>58</sup> Таран с соавторами применили широкополосный лазер на красителе и рубиновый лазер с узкой линией для исследования структуры Q-полосы  $N_2$ . Запись спектра производилась на многоканальном анализаторе за один лазерный импульс ( $\tau \approx 10^{-8}$  с). Такая методика может с успехом применяться в тех исследованиях, где требуется знать динамику изменения колебательных спектров молекул в реальном масштабе времени, например при изучении быстропротекающих химических реакций или температурных измерениях в турбулентных пламенах. В<sup>58</sup> проводится также исследование зависимости ширины линии КР  $N_2$  от давления, спектр при этом снимался за времена порядка одного лазерного импульса. Наблюдается хорошее согласие с прямыми измерениями в  $N_2$ ,  $D_2$  и  $CH_4$ , проведенными методом АСКР со спектральным разрешением  $10^{-3}$   $cm^{-1}$ .

На рис. 16 приведены результаты эксперимента А. Экбрета и др.<sup>32</sup> по экспресс-термометрии с помощью АСКР с широкополосным возбужде-

нием потока газа, вылетающего из сопла, где сгорает жидкое топливо. Спектр слева (Q-полоса азота) получен за одну лазерную вспышку ( $\tau = 10$  нс), спектр справа — путем усреднения по 130 вспышкам. Оба спектра сняты с экрана оптического многоканального анализатора (ОМА) со спектральным разрешением  $0,576 \text{ см}^{-1}$  на канал. В первом случае измерения по форме спектра дали температуру 1520 К, во втором — 1450 К. Эти цифры характеризуют современный уровень точности таких измерений.

## 6. НОВЫЕ СХЕМЫ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ЛАЗЕРОВ

Хотя, без сомнения, схема когерентной амплитудной АСКР с генерацией антистоксовых компонент является к настоящему времени наиболее разработанной и популярной среди нелинейнооптических методов количественного и качественного анализа газовых сред, она не является единственной или наиболее предпочтительной при решении всех без исключения задач практического спектрального анализа. В ряде случаев могут оказаться более удобными другие нелинейнооптические схемы, к краткой характеристике которых мы и переходим в настоящей главе.

Прежде всего, в самой АСКР часто оказываются наиболее эффективными различные поляризационные модификации, и в первую очередь — когерентная эллипсометрия КР<sup>30</sup>. В последнем случае интересуются изменением состояния поляризации когерентно рассеянного стоксова или антистоксова сигнала при проходе через комбинационный резонанс. Вследствие независимости состояния поляризации регистрируемого сигнала от интенсивностей волн накачки, эта схема оказывается свободной от сильного источника погрешностей, каким в обычной амплитудной АСКР являются флуктуации интенсивностей возбуждающих волн. Практичным вариантом когерентной эллипсометрии является схема, в которой изменение состояния поляризации когерентного сигнала регистрируется с помощью измерения отношения интенсивностей компонент сигнала с взаимно ортогональными поляризациями<sup>35, 36</sup>. Эта схема легко автоматизируется. Другой важный класс нелинейнооптических методов спектрального анализа образуют методы лазерной модуляционной спектроскопии с модуляцией линейных оптических параметров исследуемой среды (например, диэлектрической проницаемости), осуществляемой через оптическую нелинейность<sup>61</sup>. В этом случае речь идет об извлечении спектроскопической информации о веществе путем регистрации изменений амплитуды (поляризации, фазы) одной из волн накачки (допустим, частоты  $\omega_1$ ), индуцированное наличием в среде другой компоненты накачки ( $\omega_2$ ). Феноменологически такое оптически-наведенное изменение свойств среды для волны  $\omega_1$  в присутствии волны  $\omega_2$  можно описать как модуляцию диэлектрической проницаемости среды на частоте  $\omega_1$  за счет поля волны накачки с частотой  $\omega_2$ :  $\hat{\epsilon}(\omega_1) = \hat{\epsilon}_0(\omega_1) + \hat{\epsilon}_2 |E^{(2)}|^2$ , где  $\hat{\epsilon}_0(\omega_1)$  — линейная часть диэлектрической проницаемости,  $E^{(2)}$  — амплитуда поля с частотой  $\omega_2$ , а  $\hat{\epsilon}_2 = \hat{\epsilon}_2(\omega_1, \omega_2)$  — коэффициент, связанный с  $\chi^{(3)}$  и обладающий заметной частотной дисперсией при перестройке, например, разности частот  $\omega_1 - \omega_2$  по области комбинационных резонансов.

Тензор  $\hat{\epsilon}_2(\omega_1, \omega_2)$  имеет следующий вид:  $(\epsilon_2(\omega_1, \omega_2))_{ik} = 24\pi\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1; \omega_2, \omega_1, -\omega_2) e_j^{(2)} e_l^{(2)*}$ , где  $e_j^{(2)}$  ( $j = x, y, z$ ) — декартовы компоненты орта поляризации волны накачки  $\omega_2$ . В интересующем нас случае резонансов комбинационного рассеяния  $(\omega_1 - \omega_2) \approx \Omega$  резонансное поведение восприимчивости  $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1; \omega_2, \omega_1, -\omega_2)$  имеет ту же природу, что и дисперсия при  $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$  рассматривавшейся до сих пор

«антистоксовой» восприимчивости  $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2)$ , т. е. оно связано с возбуждением когерентных молекулярных колебаний в поле бигармонической накачки. Однако теперь это обстоятельство проявляется в изменении параметров пробной волны ( $\omega_2$ ), а не в генерации стоксовых или антистоксовых компонент рассеянного света, как в АСКР. Так как в четырехфотонном процессе рассматриваемого типа, т. е. в процессе вида  $\omega_1 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_2$  условия пространственного синхронизма выполняются тождественно:  $\mathbf{k}_1 \equiv \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_2$ , и, следовательно, волновая расстройка процесса равняется нулю:  $\Delta \mathbf{k} = 0$ , то направления распространения волн  $\omega_1, \omega_2$  могут быть произвольными, например встречными. В этом состоит одно из основных преимуществ всех схем модуляционной спектроскопии над различными вариантами АСКР.

Амплитудный вариант лазерной модуляционной спектроскопии, в котором регистрируется усиление (ослабление) низкочастотной  $\omega_2$  (высокочастотной  $\omega_1$ ) зондирующей волны в поле высокочастотной  $\omega_1$  (низкочастотной  $\omega_2$ ) волны накачки при перестройке разности частот  $\omega_1 - \omega_2 \approx \approx \Omega$  давно известен в нелинейной спектроскопии и носит название усиления (ослабления) за счет вынужденного (обращенного) комбинационного рассеяния, или ВКР-усиления (ОКР-ослабления)<sup>62-65</sup>. Вид спектра и форма линии сигнала ВКР-усиления определяются формой дисперсионной кривой мнимой части тензора  $(\hat{\epsilon}_2)_{ik}$ , т. е. в конечном итоге — дисперсией мнимой части восприимчивости  $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1; \omega_2, \omega_1, -\omega_2)$ , которая одновременно определяет и общий вид и форму спектра спонтанного комбинационного рассеяния. Форма линии ОКР-ослабления практически совпадает (с точностью до знака) с таковой по схеме ВКР-усиления.

Относительная простота оптической схемы, отсутствие пьедестала у спектров ВКР-усиления, возможность встречного распространения взаимодействующих пучков, линейность регистрируемого сигнала по числу частиц, составляют главные достоинства этого метода. Он все шире используется для спектроскопических измерений и, в частности, для газового анализа<sup>66-68</sup>. Существует возможность использования этой схемы для дистанционного зондирования атмосферы и, в частности, для усиления спонтанно рассеянного назад излучения.

К недостаткам схемы ВКР-усиления относится относительно высокая ее чувствительность к амплитудным флуктуациям лазерного излучения (подробнее см. в гл. 7).

Очень хорошие результаты по обнаружению с помощью ВКР-усиления предельно малых количеств молекул по их КР-спектрам (речь идет о возможности регистрации мономолекулярных слоев на поверхности твердых тел) могут быть достигнуты при использовании в качестве накачки излучения непрерывных перестраиваемых лазеров с синхронизацией продольных мод и с высокочастотной амплитудной или фазовой модуляцией<sup>12, 70, 91</sup>. Впрочем, в этих условиях и чувствительность других нелинейнооптических методов будет столь же велика, как и у схемы ВКР-усиления.

Все большее распространение в последнее время получает поляризационный вариант модуляционной КР-спектроскопии, в котором измеряется изменение состояния поляризации зондирующего пучка (допустим, частоты  $\omega_1$ ) в присутствии волны накачки ( $\omega_2$ ) при сканировании разности частот  $\omega_1 - \omega_2$  по области комбинационных резонансов:  $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$ . Этот вариант получил название спектроскопии на основе оптического эффекта Керра, индуцированного комбинационным резонансом (Raman induced Kerr-effect spectroscopy—RIKES<sup>71, 72, 92</sup>). Особенно хорошие результаты, близкие по значению отношения сигнала к шуму в АСКР, получаются при использовании этой схемы в сочетании с оптическим

гетеродинированием регистрируемого сигнала (так называемая схема ОНД—RIKES<sup>73, 92</sup>). Последнее позволяет значительно увеличить отношение сигнала к шуму (по сравнению со схемой ВКР-усиления) даже при использовании плохо стабилизированных по амплитуде лазеров. Этот вариант нелинейной спектроскопии, как и все другие разновидности модуляционной спектроскопии, не требует использования специальных мер для выполнения условий синхронизма. В варианте с оптическим гетеродинированием здесь удается по отдельности измерять дисперсионные кривые действительной и мнимой частей тензора кубической восприимчивости  $\chi_{ijk}^{(3)}(\omega_1; \omega_2, \omega_1, -\omega_2)$ , а без использования оптического гетеродинирования измеряется дисперсия квадрата модуля линейной комбинации нескольких компонент этого тензора.

В ряде случаев может оказаться удобной оптико-акустическая регистрация спектров КР газов<sup>74, 75, 93, 94</sup>, когда детектируется акустическое возмущение, вызванное диссипацией энергии световых волн накачки за счет резонансной раскачки внутримолекулярных колебаний в бигармоническом световом поле. Здесь снова необходимо использование излучения перестраиваемых модулированных лазеров для возбуждения внутримолекулярных колебаний, однако регистрация этого эффекта ведется не оптическими, а акустическими методами.

Несмотря на относительно невысокие шумовые характеристики акустических приемников по сравнению с фотодетекторами, и особенно с фотоумножителями, и сравнительно низкое быстродействие, использование оптико-акустической схемы регистрации спектров КР привлекательно своей простотой, отсутствием требований на фазовый синхронизм, возможностью регистрации низкочастотных оптических мод.

Аналогичными достоинствами обладает и схема нелинейной спектроскопии на основе регистрации изменения показателя преломления среды за счет локального тепловыделения (так называемая методика светоиндуцированной тепловой линзы<sup>90</sup>). Она потенциально обладает даже большей чувствительностью, чем оптико-акустическая схема, так как в меньшей степени подвержена ограничениям, обусловленным сопутствующими нелинейными эффектами (такими, как электрострикция в оптико-акустической схеме регистрации<sup>90</sup>).

## 7. СРАВНЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ АСКР И СПОНТАННОГО КР В ГАЗОВОМ АНАЛИЗЕ

До сих пор, говоря об использовании оптических методов для газового анализа, мы основное внимание уделяли нелинейно-оптическим лазерным методам и в первую очередь — различным вариантам когерентной активной спектроскопии комбинационного рассеяния света. Однако для правильной оценки перспективности того или иного метода оптической спектроскопии для целей газового анализа целесообразно сравнивать их между собой по целому ряду параметров. В гл. 1—5 настоящего обзора мы подчеркивали достоинства АСКР, недостаточно освещая недостатки этой схемы. В данной главе мы постараемся дать более сбалансированную оценку обоих методов и начнем с краткого обзора последних успехов спектроскопии спонтанного КР в анализе газовых смесей.

Спонтанное комбинационное рассеяние света в настоящее время широко используется в газовом анализе для измерения концентрации и температуры отдельных компонент в газовых потоках и пламенах и для дистанционного зондирования примесей, загрязняющих атмосферу (см., например, <sup>4, 76, 77</sup>). Так, в <sup>77</sup> сообщается о создании лидара КР, с помощью которого были зарегистрированы с расстояния 200 м в шлейфе вы-

бросов одной из ТЭЦ г. Москвы газы  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Были измерены концентрации отдельных газов на уровне  $50\text{--}500\text{ млн}^{-1}$ , время анализа составило 3—5 минут. Возможность дистанционного анализа газовых примесей дает определенные преимущества спонтанному КР по сравнению с АСКР, хотя последний метод имеет в  $10\text{--}100$  раз большую чувствительность в лабораторных условиях и позволяет проводить исчерпывающие измерения за времена  $10^{-1} \text{--} 10^{-8}$  с.

В последнее время спонтанное комбинационное рассеяние с возбуждением спектров с помощью мощных (до 16 Вт) непрерывных ионных лазеров успешно применяется для зондирования газовых потоков (см. <sup>78-82</sup>). Так, в работе <sup>78</sup> быстрый фурье-анализ интенсивности сигнала КР используется для измерения флуктуаций концентрации  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$  в нестационарном газовом потоке. Измерялась средняя концентрация указанных газов, а также амплитудное и частотное распределение флуктуаций концентрации вблизи среднего значения в зависимости от скорости потока и положения фокального объема возбуждающего лазера относительно газового сопла. Наблюдается заметное различие фурье-спектров сигналов от  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$ , а также увеличение амплитуд флуктуации концентрации обоих газов по мере удаления точки наблюдения от сопла. Запись фурье-спектра флуктуаций сигнала КР проводилась в диапазоне 100 Гц, полное время каждой записи 65 с. К недостаткам метода можно отнести его недостаточную чувствительность, не позволяющую исследовать компоненты газовой смеси с парциальным давлением ниже нескольких Торр. Тем не менее авторы <sup>78</sup> считают метод перспективным для изучения пламен, в частности отмечается возможность изучения корреляции флуктуаций отдельных компонент газовой смеси. Заметим, что в амплитудной АСКР, интенсивность сигнала которой пропорциональна квадрату плотности молекул, флуктуации плотности могут вызывать «избыточные» флуктуации сигнала, — наподобие тех, которые хорошо известны в других разделах нелинейной оптики <sup>83, 84</sup>. Это может быть эффективно использовано для изучения статистических свойств среды.

В работах ряда авторов (см., например, <sup>79-82, 85</sup>) методом спонтанного КР изучается пространственное распределение концентрации отдельных компонент в газовых потоках, а также измеряется колебательная температура газов в ламинарных пламенах. В силу специфических свойств спонтанного КР, этот метод позволяет определять распределение газов с концентрациями не ниже  $1000\text{ млн}^{-1}$  и только в стационарных двумерных потоках газа без следов пыли или копоти, т. е. в значительно менее «реальных» условиях, чем это доступно АСКР.

Измерение колебательной температуры различных газов в пламенах <sup>79, 81, 85</sup> производится путем подгонки рассчитанного на ЭВМ спектра под экспериментально снятый спектр Q-полосы соответствующего газа. Нужно отметить, что извлечение необходимых данных из спектров спонтанного КР сопровождается менее усложненной вычислительной процедурой, чем в случае АСКР-спектров. Причина состоит в существенной роли интерференционных эффектов в формировании контура спектральной линии когерентно рассеянного света и отсутствия этих эффектов в спектрах спонтанного КР. Например, отношение интенсивностей стоксовых и антистоксовых линий в СКР непосредственно дает меру населенностей возбужденных колебательных состояний и через это — меру колебательной температуры. Это же отношение в когерентной АСКР чувствительно еще и к интерференции с близлежащими переходами, а также к интерференции резонансного и нерезонансного вкладов в  $\chi^{(3)}$ . Несмотря на это усложнение, в настоящее время разработаны эффективные методы расчета активных спектров, которые позволяют производить полную количественную «под-

гонку» всех деталей сложных АСКР-спектров реальных газов, находящихся при повышенных температурах <sup>57</sup>. Отметим попутно, что благодаря своей усложненности и большей чувствительности к изменению различных параметров реальных молекул спектры когерентной АСКР дают более богатую спектроскопическую информацию об исследуемом газе, чем спектры СКР.

В спектроскопии спонтанного КР, так же как и в АСКР, возможно получение полных комбинационных спектров исследуемых веществ с относительно большим быстродействием в диапазоне длительностей  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  с. Обычно для получения экспресс-спектров спонтанного КР используются мощные импульсные твердотельные лазеры и чувствительные многоканальные регистраторы в сочетании со светосильной собирающей оптикой и высококачественными спектрографами. Хорошие результаты получаются при использовании в системе регистрации стробируемых панорамных усилителей яркости с чувствительностью по входу на уровне нескольких фотоэлектронов на каждый разрешаемый элемент спектра. С использованием такой техники авторам <sup>86</sup> недавно удалось получить антистоксовы спектры КР молекул  $\text{SF}_6$ , находящихся в высоковозбужденных колебательных состояниях, достигнутых на короткое время под действием мощной резонансной инфракрасной накачки.

Однако использование методики спонтанного КР в задачах анализа по КР-спектрам короткоживущих возбужденных молекулярных состояний представляется менее предпочтительным, чем применение здесь когерентной АСКР, и прежде всего из-за проблем, вызванных малым значением отношения сигнала к шуму в спонтанных экспресс-спектрометрах.

Как мы уже отмечали, основные характеристики когерентно рассеянного сигнала АСКР и сигнала спонтанного КР различны (см. формулы (8), (9) в гл. 1 для интенсивности), поэтому в различных ситуациях предпочтение может быть отдано тому или другому методу в зависимости от специфических условий эксперимента. В ряде случаев более оправданным является использование какого-либо варианта когерентной модуляционной спектроскопии.

Мы сравним между собой характеристики АСКР, схемы на ВКР-усилении (ОКР-ослаблении) и спектроскопии спонтанного КР путем анализа отношения сигнала к шуму,  $S/N$ , в каждой из этих схем.

Можно показать (см., например, <sup>3</sup>, гл. VI), что квантовый предел отношения  $S/N$ , определяемый наличием дробового шума фототока и квантовой природой света, в АСКР и ВКР-усилении практически одинаков (с точностью до множителя  $1/2$ ) при прочих равных условиях, однако эти схемы неэквивалентны по отношению к источникам «классических» шумов, и прежде всего — к флуктуациям интенсивности волн накачки и пробного луча.

Выражения для  $S/N$  имеют следующий вид для соответствующих схем:

$$\text{АСКР: } \left( \frac{S}{N} \right)_{\text{АСКР}} = \frac{G_0}{\sqrt{(4\varepsilon_1 + \varepsilon_2) G_0^2 + 4(\hbar\omega_a \Delta\nu / \eta P_2)}} \quad (11)$$

(когерентный фон подавлен),

$$\text{ВКР-усиление: } \left( \frac{S}{N} \right)_{\text{ВКР}} = \frac{G_0}{\sqrt{\varepsilon_1 G_0^2 + \varepsilon_2 + (\hbar\omega_a \Delta\nu / \eta P_2)}}; \quad (12)$$

здесь

$$G_0 = \frac{384\pi^3}{c\lambda} I_1 \bar{\chi}^{(3)RL}$$

— значение интегрального ВКР-усиления в центре линии,  $I_1$  — интенсивность волны накачки с частотой  $\omega_1$ ;  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  — относительные дисперсии



флуктуаций интенсивностей волн  $\omega_1, \omega_2$  в полосе  $\Delta\nu = 1/T$ , определяемой постоянной времени  $T$  регистрирующего тракта,  $L$  — длина области взаимодействия. В (11), (12) не учтены шумы, связанные с темновыми токами фотоприемников и тепловыми шумами нагрузочных сопротивлений. Последние члены в знаменателях выражений (11), (12) описывают «квантовые» шумы в полосе  $\Delta\nu$ , в них  $\eta$  — квантовая эффективность фотокатода приемника, используемого для регистрации сигнала,  $\hbar\omega_a, \hbar\omega_2$  — энергии соответствующих квантов,  $P_2$  — полная мощность волны с частотой  $\omega_2$ .

Из выражений (11), (12) видно, что при  $G_0^2(4\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \ll 4\hbar\omega_a\Delta\nu/\eta P_2$  в АСКР и при  $G_0^2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \ll \hbar\omega_2\Delta\nu/\eta P_2$  в ВКР-усилении реализуются квантовые пределы чувствительности. Если  $G_0 \ll 1$  (как в большинстве экспериментов с не слишком мощными импульсами накачки), то видно, что квантовый предел по  $S/N$  в АСКР достижим легче, чем в ВКР-усилении.

В дальнейшем для упрощения анализа будем считать, что в обеих схемах когерентной спектроскопии квантовый предел по  $S/N$  достигнут, и в соответствии с (5), (11), (12) имеем

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{АСКР}} = \frac{1}{2} \left(\frac{S}{N}\right)_{\text{ВКР}} \approx \frac{2\lambda^3}{\pi c} \frac{LN}{\hbar\Gamma} \frac{d\sigma}{d\omega} I_1 \sqrt{\frac{\eta P_2}{\hbar\omega_2\Delta\nu}}. \quad (13)$$

Эту величину следует сопоставить с квантовым пределом  $S/N$  в спонтанном КР:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{СКР}} \approx \sqrt{\frac{LN\eta}{\hbar\omega_2\Delta\nu} \frac{d\sigma}{d\omega}} P_1 \delta\omega, \quad (14)$$

где  $\delta\omega$  — приемный телесный угол,  $N$  — плотность молекул,  $P_1$  — мощность накачки  $\omega_1$ , остальные обозначения стандартны.

Недавно Л. Ран и др.<sup>87</sup> сравнили различные методики с точки зрения чувствительности по обнаружению с заданным значением  $S/N$  молекул примеси в буферном газе (на примере молекул CO в воздухе); в зависимости от температуры и давления смеси такую чувствительность можно характеризовать величиной

$$d = \frac{N}{N_{\text{пр}}},$$

где  $N$  — полная плотность молекул смеси,  $N_{\text{пр}}$  — плотность молекул примеси.

Наибольший практический интерес представляет сравнение величин обнаружительной способности  $d$  различных методик в условиях, когда все параметры соответствующих спектроскопических схем оптимизированы.

В когерентных схемах оптимальным будет выбор максимально возможных интенсивностей волн накачки, при которых еще не наступает пробой газа и не превышаются пороги вынужденных рассеяний, самофокусировки и других нежелательных явлений. Наиболее серьезную проблему представляет оптический пробой газа, порог которого понижается с ростом плотности газа приблизительно по закону  $\rho^{-0,57-0,88}$ . При расчетах, выполненных в<sup>87</sup>, считают, что интенсивность одной из волн накачки в АСКР и ВКР-усилении выбирается вдвое меньше пороговой для оптического пробоя. Интенсивность второй волны накачки в АСКР ограничивается сверху требованием, чтобы взаимодействие волн накачки не нарушало равновесного распределения молекул по уровням с некоторой точностью  $Z$ . Выражение для относительной доли молекул  $\Delta N/N$ , возбужденных в бигармоническом поле накачки АСКР, имеет вид

$$Z = \frac{\Delta N}{N} = \frac{\lambda^4}{2\hbar^2\Gamma} \frac{d\sigma}{d\omega} \frac{I_1 I_2}{c^2 \pi^2} \tau, \quad (15)$$

где  $\tau$  — длительность импульсов накачки,  $2\Gamma$  — однородная ширина исследуемого перехода, остальные обозначения стандартны. При фиксированных  $I_1$  и  $Z$  из (15) можно определить оптимальное значение  $I_2$ .

Возмущение равновесной населенности колебательного (вращательного) перехода в бигармоническом поле накачки АСКР, описываемое (15), сильно ограничивает чувствительность АСКР при малых давлениях газовой смеси, когда однородная «столкновительная» ширина перехода  $2\Gamma$  мала. Мы уже отмечали выше (см. гл. 1), что здесь, как и в других вариантах нелинейной спектроскопии, подверженных влиянию эффекта насыщения<sup>89</sup>, отмеченное «движение» населенностей исследуемого перехода можно в значительной степени ограничить и тем самым существенно поднять чувствительность АСКР, если использовать в качестве накачки  $\omega_2$  достаточно широкополосное излучение с относительно небольшой спектральной плотностью интенсивности:  $I_2/\Delta\omega_2 \ll (I_2/\Delta\omega_2)_{\text{насыщен}}$ <sup>89</sup>. Однако в вычислениях, выполненных в<sup>87</sup>, обе линии накачки АСКР предполагались значительно более узкими, чем столкновительная ширина исследуемого перехода, что не является оптимальным выбором.

В случае ВКР-усиления в расчетах предполагалось использование квазинепрерывной схемы, в которой вторая волна накачки (она же — пробная) была представлена сфокусированным излучением непрерывного лазера мощностью 10 Вт (принципиально, такой же прием может быть

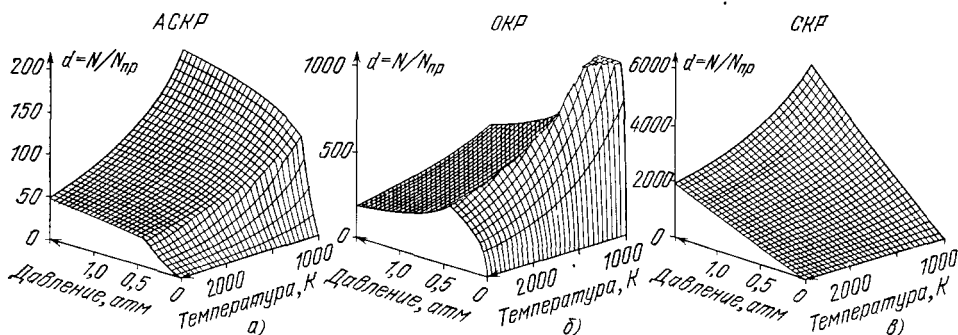


Рис. 17. Расчет предельной чувствительности по обнаружению СО в продуктах сгорания топлива для различных методов регистрации.

$\Omega/2\pi c = 2413 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{имп}} = 6 \text{ нс}$ ,  $\Gamma/2\pi c = 0,1 \text{ см}^{-1}$ ,  $S/N = 10$ . а) АСКР с подавлением когерентного фона ( $\delta\sigma = 1,8 \cdot 10^{-4}$  стер), б) ОКР-ослабление ( $\delta\sigma = 1,8 \cdot 10^{-4}$  стер), в) спонтанное комбинационное рассеяние ( $\delta\sigma = 0,2$  стер).

использован и в АСКР). При этом не возникает проблем, связанных с насыщением исследуемого перехода. Размер фокальной области линзы, фокусирующей излучение накачки внутрь исследуемого газа, считался неизменным и ограниченным только дифракцией. Зависимость ширины линии КР от давления (плотности) и температуры бралась в виде (6). Учитывались также зависимость равновесной разности населенностей колебательно-вращательных переходов от температуры и «включение» неоднородного доплеровского уширения при малых давлениях.

Результаты этих вычислений представлены на рис. 17. Значения параметров, использованных при расчете, указаны в подписи.

Из приведенных зависимостей прежде всего виден «дополнительный» (комплементарный) характер спонтанного и когерентных методов в спектроскопии КР: в тех условиях, когда чувствительность какого-либо одного из методов падает, чувствительности других имеют «плато» или нарастают.

Уменьшение чувствительности АСКР и ВКР-усиления с увеличением температуры газа (при фиксированном  $p$ ) связано главным образом с уши-

рением линии комбинационного резонанса и параллельным уменьшением  $\chi^{(3)R}$ , а также с уменьшением разности населенностей колебательного перехода. Резкое падение чувствительности АСКР в области малых давлений обусловлено «включением» неоднородного доплеровского механизма уширения линии, что ведет к необходимости уменьшения пиковых значений интенсивности волн накачки, чтобы избежать насыщения исследуемого перехода. Это обстоятельство практически не проявляется в схеме ВКР-усиления, поскольку в последнем случае в качестве пробного пучка было взято излучение малоомощного непрерывного лазера.

В проведенных вычислениях мощности пучков были максимальными в области низких давлений и высоких температур, однако и здесь они не превышали значений 5 МВт для луча накачки  $\omega_1$  и 1 МВт для перестраиваемой волны накачки АСКР  $\omega_2$ , т. е. они не выходят за пределы тех значений, которые можно получить со стандартными лазерами с модулированной добротностью.

Зависимость чувствительности спонтанного КР от  $T$  и  $p$  совпадает с зависимостью плотности газа от этих же величин. В расчетах предполагалось, что спектры спонтанного КР возбуждаются непрерывным лазером с мощностью 10 Вт, сбор

рассеянного излучения ведется в пределах телесного угла  $\delta\omega = 0,2$  стер, а монохроматор полностью пропускает спектральный интервал, занятый всей Q-полосой молекул СО (т. е. разрешение отдельных J-компонент Q-полосы здесь не предполагалось). Следует отметить, что чувствительность спонтанного КР сильно зависит от требуемой величины отношения сигнала к шуму, приемного телесного угла и особенно спектрального разрешения. Например, если вместо использо-

ванных в расчетах значений взять  $(S/N)_{СКР} = 40$ ,  $\delta\omega = 0,1$  стер и потребовать спектрального разрешения порядка  $1 \text{ см}^{-1}$ , то чувствительность СКР упадет до уровня примерно в 200 раз меньшего, чем чувствительность АСКР и ВКР-усиления в аналогичных условиях.

Тем не менее исключительно высокая чувствительность СКР с регистрацией всей неразрешенной Q-полосы КР в условиях отсутствия некогерентных засветок является сильным аргументом в пользу применения СКР во всех тех случаях, когда это возможно.

Однако ситуация резко изменяется, как только в игру включаются другие факторы, присутствующие в реальных экспериментах, и прежде всего — некогерентные засветки, обусловленные рассеянием света накачки на пыли, люминесценцией (в том числе и хемилюминесценцией), температурным свечением газа и раскаленных частичек сажи, пыли и т. п. В этих условиях, как мы уже не раз подчеркивали, чувствительность спонтанного КР резко падает на много порядков по сравнению с чувствительностью когерентных методов. Рис. 18 иллюстрирует эту ситуацию; на графике представлена расчетная зависимость нормированной к «идеаль-

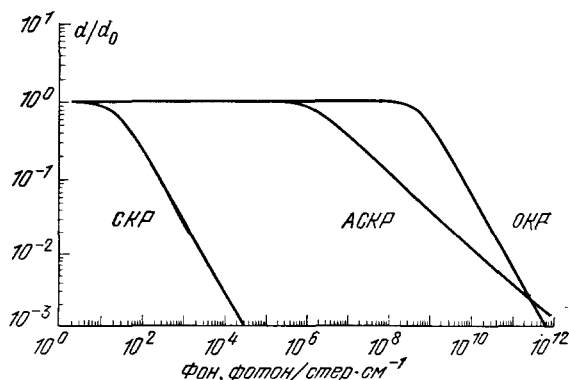


Рис. 18. Приведенная обнаружительная способность методов СКР, АСКР и ОКР-ослабления от уровня фоновых засветок.

$d_0$  — обнаружительная способность соответствующих методов в отсутствие фоновой засветки.

ным» условиям обнаружительной способности различных методов от спектральной яркости фонового некогерентного свечения (в фот/стер·см<sup>-1</sup>).

Из перечисленных источников некогерентных засветок наиболее серьезную проблему представляет свечение твердых частиц и других аэрозолей, всегда имеющихся, в частности, в продуктах сгорания твердого и жидкого топлива. Под действием сфокусированного лазерного излучения эти частицы могут сильно нагреваться (до температуры 3500—5000 К) и испускать интенсивное тепловое излучение синхронно с лазерными импульсами. Типичные значения спектральной яркости такого свечения составляют величину  $10^6$ — $10^9$  фот/с·стер·см<sup>-1</sup> <sup>87</sup>. В этих условиях, как можно видеть из рис. 18, эффективность спонтанного КР ничтожна, тогда как когерентные методы все еще обладают чувствительностью, близкой к квантовому пределу.

Таким образом, когерентные методики имеют подавляющее преимущество над СКР по крайней мере в двух отношениях — по чувствительности определения малых концентраций примесных молекул в условиях сильного некогерентного свечения исследуемого газа и в спектральном разрешении. Помимо этого они имеют значительно большее быстродействие и пространственное разрешение.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материал, приведенный в настоящем обзоре, свидетельствует о больших возможностях нелинейнооптических методов спектроскопии комбинационного рассеяния в газовом анализе. В первую очередь это относится к активной спектроскопии КР, с помощью которой уже получены уникальные данные, относящиеся к исследованию пламен, разрядов, аэродинамических потоков и реактивных струй. АСКР и другие нелинейнооптические методы дают возможность точно, с большим отношением сигнала к шуму и с высоким быстродействием измерять пространственное распределение концентрации, температуры, давления различных компонент газовых смесей. Перспективность применения для этих целей АСКР обеспечивается рядом ее существенных преимуществ перед другими оптическими методами невозмущающего газового анализа, и прежде всего перед спектроскопией спонтанного КР. Высокая интенсивность антистоксова сигнала АСКР, и быстродействие порядка длительности возбуждающего лазерного импульса (в диапазоне  $10^{-12}$ — $10^{-8}$  с) ставят этот метод вне конкуренции при исследовании быстротекающих и взрывных процессов, в том числе и в тех случаях, когда представляют интерес компоненты с малыми концентрациями. Ограничения на чувствительность АСКР по определению концентраций примесей, налагаемые наличием недиспергирующего когерентного «фона» в активных спектрах, к настоящему времени практически устранены благодаря разработке ряда новых модификаций метода, таких, как поляризационная АСКР и модуляционные методы спектроскопии КР. Уже сейчас чувствительность АСКР превосходит чувствительность спонтанного КР по обнаружению малых примесей для большинства газов в 10—100 раз, а в условиях запыленности исследуемого газа или наличия других загрязняющих газ твердых частиц это преимущество АСКР становится подавляющим.

Велики преимущества АСКР и родственных нелинейнооптических схем над другими оптическими методами колебательно-вращательной спектроскопии в части спектрального разрешения, что особенно важно при изучении спектров КР молекул в газовой фазе, когда все спектральные линии дискретны и весьма узки.

Хотя было бы неправильно утверждать, что активная спектроскопия КР способна полностью подменить собой другие оптические методы газового анализа, можно с уверенностью сказать, что ее использование в комплексе с другими методами невозмущающего контроля газовых сред существенно расширит возможности изучения протекающих в них процессов. В наибольшей степени сказанное относится к изучению процессов в реактивных и ракетных двигателях, в мощных газовых лазерах, в установках для лазерного разделения изотопов, кинетики процессов горения и взрыва, процессов обтекания твердых тел аэродинамическими потоками.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Лазерная спектроскопия атомов и молекул/Под ред. Г. Вальтера.— М.: Мир, 1979.
2. Ахманов С. А., Коротеев Н. И.— УФН, 1977, т. 123, с. 405.
3. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света.— М.: Наука, 1981.
4. Бобович Я. С.— Квант. электрон., 1979, т. 6, с. 2293.
5. Maker P. D., Terhune R. W.— Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 137, p. 801.
6. Ахманов С. А., Дмитриев В. Г., Ковригин А. Н., Коротеев Н. И., Тункин В. Г., Холодных А. И.— Письма ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 600.
7. Henessian M. A., Byer R. L.— J. Opt. Soc. Am., 1978, v. 68, p. 648.  
Druet S. A. J., Taran J. P. E., Borde Ch. J.— J. de Phys., 1979, t. 40, p. 819.
8. Bjorklund G.— IEEE J. Quantum Electron., 1975, v. QE-11, p. 200.
9. Byer R. L., Henessian M. A. CARS Spectroscopy—Theory and Experiment: Paper presented at the 11th IQEC. Boston, USA, 1980. Digest of technical papers.— P. 637.
10. Heritage J. P.— Appl. Phys. Lett., 1979, v. 34, p. 470; paper presented at the 11th IQEC. Boston, USA, 1980. Digest of technical papers.— P. 670.
11. Джиджоев М. С., Тункин В. Г., Магницкий С. А., Тарасевич А. П., Холодных А. И. Доклад на XI Всесоюзной конференции по когерентной и нелинейной оптике.— Киев, 1980.— С. 100.
12. Kanga F. M., Sceats M. G.— Opt. Lett., 1980, v. 5, p. 126.
13. Levine F. F., Betha C. G.— Appl. Phys. Lett., 1980, v. 36, p. 245; v. 37, p. 595; IEEE J. Quantum Electron., 1979, v. QE-15, p. 547.
14. Nibler J. W., Knight G. V.— In: Raman Spectroscopy of Gases and Liquids/Ed. A. Weber.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1979.— p. 253.
15. Harvey A. B., Nibler J. W.— Appl. Spectr., 1978, v. 14, p. 101.
16. Regnier P. R., Taran J. P. E.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 240.
17. Moysa F., Druet S., Taran J. P. E.— Optics Comm., 1979, v. 12, p. 169.
18. Коротеев Н. И. Автореферат кандидатской диссертации.— М.: МГУ, 1974.
19. Attal B., Pealat M., Taran J. P. E. CARS Diagnostics of Combustion: Paper presented at the AIAA 18th Aerospace Science Meeting Pasadena, USA, 1980. AIAA Paper 80-0282.— 1980.
20. Experimental Diagnostics in Gas Phase Combustion Systems/Ed. B. T. Zinn.— N.Y.: AIAA, 1977.
21. Laser Raman Gas Diagnostics/Eds M. Lapp, C. M. Penney.— N.Y.: Plenum Press, 1974.
22. Lapp M., Penney C. M.— In: Advances in Infrared and Raman Spectroscopy/Ed. R. J. H. Klark, R. E. Hester.— Lnd: Heyden, 1977.— V. 3, p. 204.
23. Lederman S.— Prog. Energy and Combust. Sci., 1977, v. 3, p. 1.
24. Regnier P. R., Moysa F., Taran J. P. E.— AIAA J., 1974, v. 12, p. 826.
25. Ахманов С. А., Коротеев Н. И.— ЖЭТФ, 1974, т. 67, с. 1306.
26. Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И.— Письма ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 468.
27. Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И.— ДАН СССР, 1977, т. 233, с. 81.

28. Rado W. G.— Appl. Phys. Lett., 1967, v. 11, p. 123.
29. Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И.— Письма ЖТФ, 1977, т. 3, с. 450.
30. Ахманов С. А., Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И.— ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 1272.
31. Rahn L. A., Zych L. T., Mattern P. L.— Optics Comm., 1979, v. 30, p. 249.
32. Eckbreth A. C., Hall R. J., Shirley T. A., Verdick J. F.— In: Proc. of the 7th Intern. Conference on Raman Spectroscopy.— Ottawa, Canada/Ed. W. F. Murphy.— Amsterdam; New York: North-Holland, 1980.— P. 644.
33. Rimai L., Marko K. A., Davis L. C.— Ibid.— P. 666.
34. Farrow R. L., Mattern P. L., Rahn L. A.— Ibid.— P. 668.
35. Oudar J.-L., Smith R. W., Shen Y. R.— Appl. Phys. Lett., 1979, v. 34, p. 758.
36. Koroteev N. I., Endemann M., Byer R. L.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 43, p. 398.
37. Eckbreth A. C.— Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 421.
38. Barrett J. J.— Ibid., 1976, v. 29, p. 722.
39. Moysa F. S., Druet S., Taran J. P. E.— In: Experimental Diagnostics in Gas Phase Combustion Systems/Ed. B. T. Zinn.— N.Y.: AIAA, 1977.— V. 53, p. 549.
40. Beattie I. R., Gilson T. R., Greenhalgh D. A.— Nature, 1978, v. 276, p. 378.
41. Miles R. B., Laufer G., Bjorklund G. C.— Appl. Phys. Lett., 1977, v. 30, p. 417.
42. Kozlov D. N., Prokhorov A. M., Smirnov V. V.— J. Mol. Spectr., 1978, v. 77, p. 21.
43. Owyong A., Patterson C. W., McDowell R. S.— Chem. Phys. Lett., 1978, v. 59, p. 156.
44. Азизбекий Г. В., Бадалян Н. Н., Коротеев Н. И., Нерсисян К. А., Хуршудян М. А., Чилингарян Ю. С. Квант. электрон., 1977, т. 4, с. 1150.
45. Булатов Е. Д., Козлов Д. Н., Отливанчик Е. А., Пашинин П. П., Прохоров А. М., Сисакян И. Н., Смирнов В. В.— Ibid., 1980, т. 7, с. 1294.
46. Ахманов С. А., Гаджиев Ф. Н., Коротеев Н. И., Орлов Р. Ю., Шумай И. Л.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 27, с. 260; Appl. Opt., 1980, v. 19, p. 859.
47. Owyong A.— In: Laser Spectroscopy IV/Ed. H. Walther, K. W. Rothe.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1979.— P. 175.
48. Owyong A., Esherick P.— Цит. в <sup>32</sup> сб.— P. 656.
49. Drell P., Chu S.— Optics Comm., 1979, v. 28, p. 343.
50. Смирнов В. В., Фабелинский В. И.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 461.
51. Shaub W. M., Nibler J. W., Harvey A. B.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 1883.
52. Caledonia G. E., Center R. E.— Ibid., 1971, v. 55, p. 552.
53. Eckbreth A.— Laser Focus, October 1979, p. 43.
54. Shirley J. A., Eckbreth A. C., Hall R. J. Investigation of the Feasibility of CARS Measurements in Scramjet Combustion: 16th JANNAF Combustion Meeting. Monterey, Ca., 1979.
55. Осин М. Н., Пашинин П. П., Смирнов В. В., Фабелинский В. И., Цхай Н. С.— Письма ЖТФ, 1980, т. 6, с. 145.
56. Eckbreth A. C., Wonszyk P., Verdick J. F.— Progr. Energy and Combust. Sci., 1979, v. 5, p. 253.
57. Hall R. J.— Comb. and Flame, 1979, v. 35, p. 47.
58. Eckbreth A. C., Hall R. J.— Ibid., 1979, v. 36, p. 87.
58. Schreiber P. W., Roh W. B., Taran J. P. E.— Appl. Phys. Lett., 1976, v. 29, p. 171.
58. Roh W. B., Weber R. F., Schreiber P. W.— Optics Comm., 1978, v. 22, p. 142.
59. Nibler J. W., Shaub W. M., McDonald J. R., Harvey A. B.— In: Vibrational Spectra and Structure/Ed. J. R. Durig.— Amsterdam: North-Holland, 1977.— P. 173.
60. Switzer G. L., Roquemore W. M., Bradley R. P., Schreiber P. W., Roh W. B.— Appl. Optics, 1979, v. 18, p. 2343.
61. Ахманов С. А. Лекция 10 в кн. Нелинейная спектроскопия/Под ред. Н. Бломбергена.— М.: Мир, 1979.— С. 267.

62. Bloembergen N., Bret G., Lalleman P., Pine A., Simova P.—*IEEE J. Quantum Electron.*, 1967, v. QE-3, p. 197.
63. Reinhold I., Maier M.—*Optics Comm.*, 1972, v. 5, p. 31.
64. Brueck S. R. J., Moogadian A.—*Ibid.*, v. 8, p. 263.
65. Орлович В. А. Автореферат кандидатской диссертации.— Минск: ИФ АН БССР, 1976.
66. Owyong A.—*Optics Comm.*, 1977, v. 22, p. 323.
67. Owyong A.—*Optics Lett.*, 1978, v. 2, p. 91.
68. Owyong A.—*IEEE J. Quantum Electron.*, 1978, v. QE-14, p. 192.
69. Бункин Ф. В., Калинин Ф. В., Пашин П. П.—*Квант. электрон.*, 1978, т. 5, с. 468.  
Бункин Ф. В., Калинин Ф. В.—*Физ. плазмы*, 1979, т. 5, с. 745.
70. Levine B. F., Shank C. V., Heritage J. P.—*IEEE J. Quantum Electron.*, 1979, v. QE-15, p. 1418.
71. Herman D., Hellwarth R. W., Levenson M. D., Martin G.—*Phys. Rev. Lett.*, 1976, v. 36, p. 189.
72. Eesley G. L., Levenson M. D., Song J. J.—*IEEE J. Quantum Electron.*, 1977, v. QE-13, p. 31D.
73. Eesley G. L., Levenson M. D., Tolles W. M.—*Ibid.*, 1978, v. QE-14, p. 45.
74. Barrett J. J., Berry M. J.—*Appl. Phys. Lett.*, 1979, v. 34, p. 144.
75. West G. A., Barrett J. J.—*Цит. в*<sup>32</sup> *сб.—* Р. 696.
76. Widhopf G. F., Lederman S.—*AIAA J.*, 1971, v. 9, p. 309.
77. Вайнер Ю. Г., Малявкин Л. П., Силькис Э. Г., Титов В. Д., Кузин М. Я., Танана К. В.—*В кн. Спектроскопия комбинационного рассеяния света: Материалы II Всесоюзной конференции.—* М.: 1978.— С. 70.
78. Chabay I., Rosasco G. J., Kashiwagi T.—*J. Chem. Phys.*, 1979, v. 70, p. 4149.
79. Bechtel J. H.—*Appl. Optics*, 1979, v. 18, p. 2100.
80. Bailly R., Pealat M., Taran J. P. E.—*Optics Comm.*, 1976, v. 17, p. 68.
81. Shoenung S. M., Mitchell R. E.—*Combust. and Flame*, 1978, v. 35, p. 207.
82. Leipertz A., Fiebig M.—*Opt. Eng.*, 1979, v. 18, p. 409.
83. Dusing J., Bloembergen N.—*Phys. Rev. Ser. A*, 1964, v. 133, p. 1493.
84. Ахманов С. А., Дьяков Ю. Е., Чиркин А. С. Введение в статистическую радиофизику и оптику.— М.: Наука, 1981.
85. Aeschliman D. P., Cummings J. C., Hill R. A.—*J. Quantit. Spectr. and Rad. Transfer.*, 1979, v. 21, p. 293.
86. Багратшвили В. Н., Вайнер Ю. Г., Должиков В. С., Кольяков С. Ф., Макаров А. А., Малявкин Л. П., Рябов Е. А., Силькис Э. Г., Титов В. Д.—*Письма ЖЭТФ*, 1979, т. 30, с. 502; *Appl. Phys.*, 1980, v. 22, p. 101.
87. Rahn L. A., Mattern P. L., Farrow R. L. A Comparison of Coherent and Spontaneous Raman Combustion Diagnostics: Paper presented at the 18th Intern. Symposium on Combustion, 1980. Preprint Sandia Lab. SAND80-8616.— Livermore, USA, 1980.
88. Smith D. C., Meyerand R. G.—*In: Principles of Laser Plasmas/Ed. G. Bekefi.—* N.Y.: J. Wiley and Sons, 1976.
89. Дьяков Ю. Е., Искандеров Н. А., Нехаенко В. А.—*В кн. Нелинейные резонансные преобразования частоты лазерного излучения: Тезисы докладов.—* Ташкент: ФАН, 1979.— С. 49.
90. Brueck S. R. J., Kildal H., Belanger L. J.—*Optics Comm.*, 1980, v. 34, p. 199.
91. Levine B. F., Bethea C. G., Tretla A. R., Korngor M.—*Appl. Phys. Lett.*, 1980, v. 37, p. 595.
92. Levenson M. D., Song J. J.—*In: Coherent Nonlinear Optics/Eds. V. S. Letokhov, M. Feld.—* Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag. 1980.— P. 380.
93. Siebert D. F., West G. A., Barrett J. J.—*Appl. Opt.*, 1980, v. 19, p. 53.
94. West G. A., Siebert D. F., Barrett J. J.—*J. Appl. Phys.*, 1980, v. 51 p. 2823.