

ОПТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЛАЗМЕ И ГАЗЕ**В. Н. Очкин, Н. Г. Преображенский, Н. Н. Соболев,
Н. Я. Шапарев****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение.	473
2. Физические механизмы формирования оптогальванического эффекта (ОГЭ)	475
2.1. Тлеющий разряд.	476
2.2. Разряд в полом катоде	480
2.3. Разряд с высокочастотным возбуждением	480
2.4. Пламена	482
2.5. Термоионные диоды	482
2.6. Плазма молекулярных газов	484
2.7. ОГЭ при изменении условий разряда	486
2.8. ОГЭ в разреженном газе	487
3. Оптические схемы для реализации оптогальванического (ОГ) эффекта	488
3.1. Резонансы поглощения встречных фотонов	488
3.2. Резонансы насыщенного поглощения	489
3.3. Поляризационная ОГ спектроскопия	489
3.4. Многоквантовое и ступенчатое возбуждения	492
3.5. Условия просвечивания и локализация ОГЭ	493
4. Некоторые применения оптогальванического эффекта	494
4.1. Атомная ОГ спектроскопия	494
4.2. Молекулярная ОГ спектроскопия	495
4.3. Детектирование излучения.	497
4.4. Стабилизация частоты лазеров, калибровка длин волн	497
4.5. Исследование элементарных процессов	498
4.6. Количественная спектроскопия и диагностика плазмы	499
4.7. Анализ состава вещества	500
5. Заключение.	502
Список литературы.	503

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что абсорбционная спектроскопия является мощным средством изучения структуры атомов и молекул, элементарных процессов, определения концентраций веществ, диагностики различных объектов и т. д. При этом количественные измерения основываются на определении величины ΔI изменения интенсивности света, прошедшего через объект. Если просвечивающее излучение имеет высокую интенсивность, то влияние его на объект должно быть учтено, но измеряемой величиной является по-прежнему ΔI .

Альтернативной может быть регистрация изменения того или иного параметра объекта, вызванного поглощенным светом. Применительно к газовым и плазменным объектам, особенно в последнее время, получили распространение методы лазерной индуцированной флуоресценции и оптико-акустической спектроскопии. Поглощенный свет вызывает либо избыточную флуоресценцию, либо изменения плотности газа. Изложение сущности этих методов, основных сфер применений и библиографию можно найти, например, в¹. Там же упоминается еще об одном подходе, основанном на изменении

под действием света электрических характеристик объекта. В разных работах этот эффект получил названия оптогальванического (ОГ), оптовольтаического, оптоэлектрического или эффекта усиления ионизации. Будем придерживаться первого названия. Причина эффекта состоит в том, что поглощение света производит перераспределение населенностей уровней атомов или молекул. В результате различных радиационных, и (или) столкновительных, и (или) коллективных процессов происходит изменение плотности заряженных частиц, их подвижности и энергии, что сказывается на ионизационном балансе и проводимости объекта. Ионизация происходит в результате дополнительных (по отношению к поглощению) процессов. Зависимость эффекта от длины волны излучения носит при этом резонансный характер. Проводимость может меняться и просто за счет фото процессов, например, при фотоионизации (включая многофотонную или ступенчатую)^{2,3}, или при нерезонансном поглощении⁴. В конечном счете ОГЭ регистрируется по изменению

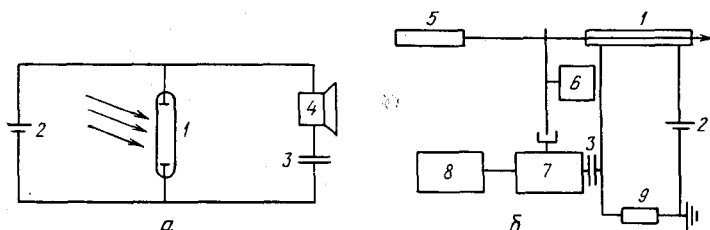


Рис. 1. Регистрация ОГЭ.

а — Схема опыта Пеннинга по изменению частоты звука громкоговорителя при облучении разряда. *б* — Блок-схема измерений с использованием лазера. 1 — разряд; 2 — высоковольтный источник; 3 — конденсатор; 4 — громкоговоритель; 5 — лазер; 6 — модулятор; 7 — фазочувствительный детектор; 8 — записывающее устройство; 9 — сопротивление

тока Δi или напряжения ΔU в электрической цепи, включающей исследуемый объект. В качестве меры ОГЭ (оптогальванического эффекта) используется также отношение γ величины изменения тока или напряжения во внешней цепи к энергии поглощенного света. Наиболее естественны такие наблюдения для газоразрядных объектов, где они и получили распространение.

Впервые ОГЭ наблюдался в газах Футом и Молером⁵ и Пеннингом⁶ в газоразрядной плазме. При освещении разряда в неоне при давлении 20 торр излучением от такого же разряда в⁶ было отмечено возрастание напряжения на разрядной трубке на величину $\sim 10\%$. Для наглядной демонстрации ОГЭ разряд включался в контур с емкостью и громкоговорителем — частота звука менялась при освещении разряда (рис. 1, *а*). В более поздних работах эффект обсуждался и исследовался, главным образом, для выяснения роли метастабильных состояний в процессах ступенчатой ионизации⁷⁻⁹.

Вызванная к жизни потребностями абсорбционной спектроскопии ОГ регистрация сигналов в газе и плазме стала быстро совершенствоваться. Вскоре стало ясно, что ОГЭ может использоваться не только как удобное средство детектирования поглощения, но и как метод исследования характеристик газовых и плазменных сред.

Интерес к ОГ явлениям резко возрос в последние годы в связи с развивающейся лазерной техникой. ОГЭ использовался для изучения процессов в активных средах газоразрядных лазеров и для целей стабилизации частоты генерации. Другое направление было начато в работах^{10,11} и активизировано работами¹²⁻¹⁴. Оно связано с использованием лазеров с перестраиваемой частотой для целей спектроскопии. Одно из главных достоинств ОГ спектроскопии — высокая чувствительность, что открывает перспективы исследований возбужденных атомных состояний, детектирования примесей и других приложений. Привлекательная черта лазерной ОГ спектроскопии состоит и в простоте регистрации сигнала — он снимается на фазочувствительный де-

тектор просто с сопротивлением в цепи питания разряда (рис. 1, б). Емкость отделяет постоянное высоковольтное напряжение. Используются непрерывные или импульсные лазеры — на красителях ^{12,15}, на центрах окраски ^{16,17}, диодные лазеры ¹⁸ — в зависимости от области спектра и экспериментальных возможностей. Применяются схемы с умножением частоты ¹⁹.

На рис. 2, а приведен пример ОГ спектра Cs в разряде при просвечивании лазером на красителе в области 800—890 нм ²⁰. Обращает внимание высокое отношение сигнал/шум даже для очень слабых переходов. На рис. 2, б приведены спектры области 565—645 нм, записанные при просвечивании разряда

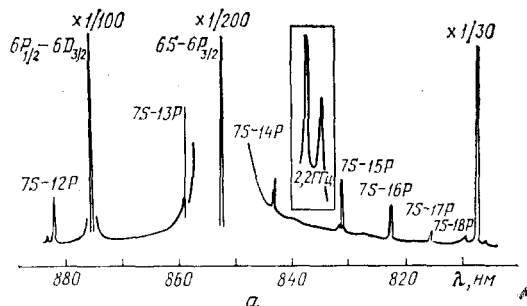
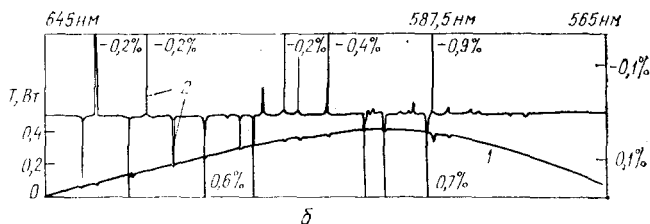


Рис. 2. Примеры ОГ спектров.

а — ОГ спектр цезия ²⁰; изменения напряжения. б — Спектры разряда в смеси He—Ne ²¹. По осям ординат: а — мощность излучения, прошедшего через разряд, б — относительные изменения напряжения. 1 — оптический спектр, 2 — ОГ спектр; для линий спектра 2, не помещающихся в поле рисунка, указана величина ОГЭ в процентах

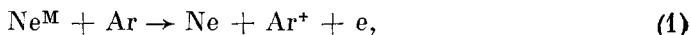


в смеси He—Ne-лазером ²¹. Спектр 1 — обычное поглощение лазерной мощности, 2 — записан по схеме ОГ регистрации. Видно, что ОГ регистрация весьма чувствительна. Вместе с тем из рис. 2, б видно, что ОГ спектр имеет явную особенность по сравнению с обычным оптическим спектром. Если в оптическом спектре все линии соответствуют поглощению света, то в ОГ спектре для различных линий величина ΔU имеет различные знаки. Ясно, что интерпретация такого спектра требует детального анализа механизма его формирования.

В последние годы проводится большое число исследований как природы ОГЭ, так и его применений. По отдельным аспектам проблемы появились и обобщающие работы (см., например, ^{22,23}). Цель данного обзора — дать представление о современном состоянии исследований ОГ явлений в газах и плазме, вызванных лазерным излучением, и о возможных их приложениях.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОПТОГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Ранние исследования ⁶⁻⁸ носили лишь качественный характер. В ⁶ обнаруженный ОГЭ использовался для подтверждения наличия пеннинговского механизма ионизации



где Ne^M — группа метастабильных состояний неона с энергией выше энергии ионизации Ar. При облучении разряда атомы из состояния Ne^M переходят в высоковозбужденные состояния, которые могут распадаться, минуя состояние Ne^M и замедляя реакцию (1). Однако другие эксперименты показали, что ОГЭ имеется и в разряде в чистом неоне, что, вероятно, следова-

ло связывать с ослаблением при облучении ступенчатой ионизации электронами через Ne^M . В последующих работах ^{7,8} эксперименты проводились со спектральным разрешением, обнаружив зависимость величины ОГЭ от условий в разряде и от типа оптического перехода. Во всех экспериментах ⁶⁻⁸ наблюдался положительный эффект $\Delta U > 0$.

Исследования последних лет с помощью лазеров обнаружили ряд новых черт явления и резко расширили круг объектов. В описании механизма ОГЭ можно, грубо, выделить два общих этапа. Во-первых, необходимо установить, каким образом поглощение света приводит к изменению плотности и (или) энергии заряженных частиц. Во-вторых, следует связать эти изменения с изменением макроскопических характеристик объекта и параметров электрической цепи. Первая часть задачи требует применения кинетического подхода, вторая предполагает знание модели объекта и отклика цепи на возмущения плотности и подвижности зарядов, хотя, разумеется, обе эти части связаны. Рассмотрим ОГЭ в объектах различного типа.

2.1. Т л е ю щ и й р а з р я д

Описаны исследования ОГЭ в положительном столбе тлеющего разряда различной геометрии. Обычно используются разрядные трубки диаметром $\sim 2-10$ мм, длина положительного столба ~ 100 мм. Разрядный ток $1-100$ мА, давление газа $0,1-5$ торр, балластное сопротивление, одновременно являющееся и измерительным, $1-100$ кОм. Напряжение на источнике постоянного тока $100-1000$ В. Чтобы луч проходил в положительном столбе, электроды выносятся в боковые отростки, но используются и коаксиальные конструкции. Типичная величина переменного напряжения при пропускании модулированного излучения мощностью $\sim 10^{-1}$ Вт составляет $\sim 10^{-2}$ В. Используются и более протяженные разряды (например, 300 мм ¹⁶). Наблюдается ОГЭ и при просвечивании поперек разряда (например, ²⁴).

Светоинцидированное изменение характеристик положительного столба разряда можно описать следующей системой уравнений:

Уравнение баланса для плотности электронов

$$\frac{dn_e}{dt} = G(n_e, N_j, T_e). \quad (2)$$

Функция G включает процессы образования и уничтожения заряженных частиц, T_e — температура электронов.

Уравнение баланса для плотности атомных состояний N_j

$$\frac{dN_j}{dt} = K_j(n_e, N_j, T_e, I_{nm}) \quad (j, n, m = 1, \dots, r). \quad (3)$$

Функция K_j описывает приход атомов на уровень j и уход с него, r — число учитываемых дискретных состояний, I_{nm} — интенсивность просвечивающего излучения на частоте перехода $n \rightarrow m$.

Уравнение энергетического баланса для электронов

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} k T_e \right) = \frac{\sigma(T_e, n_e)}{n_e} E^2 - \Phi_1 + \Phi_2, \quad (4)$$

включающее джоулев нагрев (первый член справа), упругие и неупругие потери энергии Φ_1 и нагрев электронов Φ_2 при тушении возбужденных атомов, σ — проводимость плазмы, k — постоянная Больцмана, E — напряженность аксиального электрического поля.

Замыкает систему уравнение тока

$$i = \sigma(T_e, n_e) E. \quad (5)$$

Наличие резонансного поглощения света от внешнего источника, вызывающего ОГЭ и включенного в (3), дополняет в нашем случае обычно используемые модели положительного столба ²⁵.

Необходимо отметить, что за внешней простотой системы (2) — (5) кроются сложные нелинейные зависимости G , K , σ , Φ_1 , Φ_2 от целого ряда переменных. Кроме того, число балансовых уравнений для (3) может в той или иной конкретной ситуации оказаться достаточно большим. Математические сложности решения системы связаны со свойством «жесткости», предъявляющим к численному алгоритму особые требования.

В²⁶ впервые рассчитывалась величина ОГЭ при стационарном резонансном возбуждении паров Na в буферном газе Ar. Принималось $r = 2$, $\Phi_2 = 0$, Φ_1 определяется ионизацией атомов Na, а n_e при $i = \text{const}$ неизменно. Считалось, что внешнее излучение повышает роль ступенчатой ионизации, что вызывает уменьшение T_e , Φ_1 и, в соответствии с (3), напряженность E . Численные расчеты показали, что уменьшение E может составлять десятки процентов для интенсивности излучения, превышающей насыщающую, и плотности Na, соответствующей температуре 650—800 К.

Позже было учтено также²⁷, что ОГЭ при $i = \text{const}$ приводит к изменению n_e , а для изменения поля получено выражение

$$\Delta E = 1,96 \frac{2m_e k T_e}{\pi e^2 R^2 \lambda_e n_e} i \left(\frac{\Delta T_e}{2T_e} - \frac{\Delta n_e}{n_e} \right); \quad (6)$$

здесь m_e , e , λ_e — масса, заряд и длина свободного пробега электронов, ΔT_e и Δn_e — изменение температуры и концентрации электронов при просвечивании, R — радиус разрядной трубки. Значения n_e , T_e , Δn_e , ΔT_e

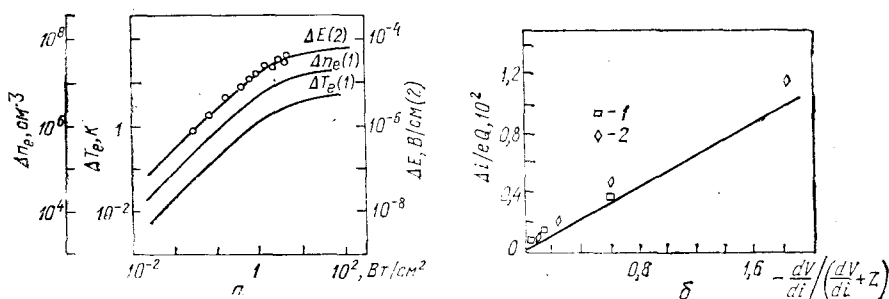


Рис. 3. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (значки) данные для стационарного ОГЭ в тлеющем разряде.

a — Изменения плотности Δn_e , температуры ΔT_e электронов и напряженности поля ΔE от мощности излучения с $\lambda = 589$ нм²⁷; разряд в смеси Ne — Na. $P_{\text{Ne}} = 50$ торр, $i = 5$ мА, $N_{\text{Na}} = 4,35 \cdot 10^9$ см⁻³, $T_e = 20400$ К, $E = 3,7$ В/см. b — Изменения тока Δi в разряде в гелии²⁸; $\lambda = 587,6$ нм, $RP_{\text{He}} = 0,05$ см. торр; 1 — $Z = 118$ кОм, $i = 4, 6, 8, 12$ мА; 2 — $Z = 208; 118, 58; 33$ кОм; $i = 6$ мА.

могут быть получены решением системы (2) — (5). На рис. 3, a представлены расчетные зависимости Δn_e , ΔT_e , ΔE от мощности излучения, просвечивающего разряд в парах Na. Для ΔE приведены и экспериментальные данные, хорошо соответствующие расчетным.

Отметим, что потери энергии электронов на ионизацию атомов примеси играют определяющую роль в энергетическом балансе при малой их концентрации. С увеличением плотности важную роль приобретают процессы электронного возбуждения атомов²⁵. Этот фактор, а также сверхупругий нагрев электронов (член Φ_2 в (4)) учитывались в⁴. Расчеты показали, что при $P > 10^{-3}$ торр электронное возбуждение составляет большую часть потерь энергии, а сверхупругий нагрев способен конкурировать с джоулевым.

Изменение напряженности поля в положительном столбе приводит к изменению тока, зависящему от вида тлеющего разряда. Для нормального разряда величина V_K катодного падения напряжения с изменением тока не меняется. Поэтому увеличение (уменьшение) падения напряжения в поло-

жительном столбе длины l равно уменьшению (увеличению) падения напряжения на сопротивлении Z внешней цепи:

$$\Delta i = -\frac{l \Delta E}{Z}. \quad (7)$$

В аномальном разряде изменение падения напряжения в положительном столбе вызывает изменение катодного падения напряжения. Если напряжение на разрядной трубке сохраняется, то

$$\Delta i = -\alpha l \Delta E, \quad \alpha = \frac{\partial f(V_K)}{\partial V_K}, \quad (8)$$

$f(V_K)$ — вольт-амперная характеристика разряда.

Для нормального разряда была создана простая линейная модель стационарного ОГЭ в гелии при воздействии излучением с длиной волны $\lambda = 587,6$ нм (переход $2^3P - 3^3D$)²⁸. Она основывается на уравнениях баланса зарядов (2) и тока (5). Образование зарядов в отсутствие излучения определяется двухступенчатой электронной ионизацией атомов, а гибель — свободным падением на стенку. При действии излучения (в отсутствие насыщения) эффективность ионизации на один поглощенный фотон определяется отношением скорости a ассоциативной ионизации He (3^3D) к скорости A его спонтанного распада. В результате

$$\Delta i = -\frac{a}{A} Q \frac{e R \mu E}{0,77 l (2kT_e/m_1)^{1/2}} \frac{dV/di}{(dV/di) + Z}; \quad (9)$$

здесь Q — число поглощенных фотонов в 1 с, μ — подвижность электронов, m_1 — масса ионов, dV/di — динамическое сопротивление положительного столба. Параметры тлеющего разряда в гелии достаточно подробно изучены, а величины поглощенной энергии излучения и dV/di легко измеряются. На рис. 3, б представлены расчетные и экспериментальные данные для Δi при нескольких значениях i и Z . Величины a , A , μ , T_e брались из литературных данных, E и dV/di измерялись, $l = 13,5$ см, $R = 0,1$ см. Видно удовлетворительное согласие расчета и эксперимента. В дальнейшем²⁹ эта модель применялась для описания ОГЭ в разряде в неоне на переходе $1s_5 - 2p_4$ ($\lambda = 594,5$ нм). В этом случае различие данных расчета и эксперимента больше, чем в гелии, достигая 100% и более. Это, вероятно, связано с более сложной структурой термов атома и меньшей надежностью данных о вероятностях элементарных процессов и параметрах разряда. Заметную роль может играть объемная рекомбинация заряженных частиц и изменение температуры электронов.

Аномальный разряд рассмотрен в^{4, 30}. Считается, что время релаксации проводимости положительного столба больше времени релаксации прикатодной области и изменение тока «следит» за состоянием положительного столба. Решение (2) — (5) в приближении Шоттки с учетом (8) приводит к выражению³⁰

$$\frac{di}{dt} = \frac{\alpha l i E}{i + \alpha l E} \left[\sum_{j=1}^r n_j S_j - D_a \left(\frac{2,4}{R} \right)^2 - \frac{1}{T_e} \frac{dT_e}{dt} \right]; \quad (10)$$

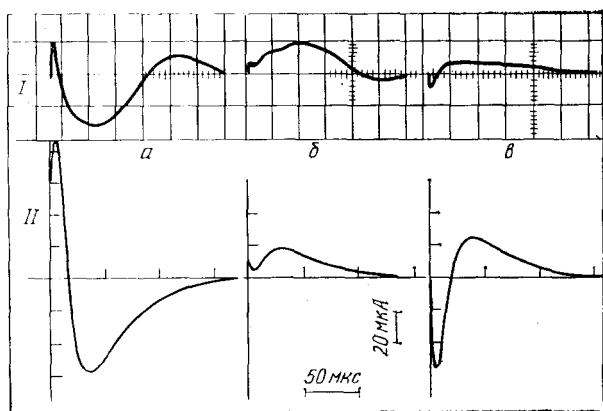
здесь S_j — коэффициент электронной ионизации атомов из состояния j , D_a — коэффициент амбиполярной диффузии. Первые два члена в правой части (10) описывают изменения концентрации, а последний — подвижности электронов. Выражение (10) полезно тем, что позволяет оценить соотношение вкладов различных процессов в ОГЭ. Результаты численного решения системы (2) — (5), (8) в целом соответствуют экспериментальным данным при импульсном возбуждении Ne и паров Na^{4, 30}. На рис. 4 представлено поведение тока при ОГЭ для трех переходов неона $1s_i - 2p_j$ при возбуждении короткими лазерными импульсами. Анализ на основе (10) показывает, что

первые пики импульса для случаев рис. 4 а и б определяются увеличением ступенчатой ионизации с $2p_8$ -уровня. Начальный отрицательный отклик для случая рис. 4, в определяется уменьшением подвижности электронов. Последующие отрицательные и положительные отклики вызваны, в основном, изменениями населенности метастабильных состояний.

Можно, таким образом, сказать, что предложенные теоретические модели ОГЭ в положительном столбе нормального и аномального тлеющих разрядов в целом удовлетворительно описывают наблюдаемые изменения электрических параметров, по крайней мере для сравнительно простых атомных систем. Конечно, было бы преждевременным утверждать, что указанные

Рис. 4. Поведение тока при возбуждении неона в тлеющем разряде ³⁰.

I — эксперимент, II — расчет. Масштабы всех рисунков одинаковые. а — $\lambda = 633,4$ нм ($1s_3 - 2p_8$); б — $\lambda = 850,6$ нм ($1s_4 - 2p_8$); в — $\lambda = 659,9$ нм ($1s_2 - 2p_2$), $R = 0,4$ см, $l = 1$ см, $P_{Ne} = 1$ торр, $i = 10$ мА, $\alpha = 6,7 \cdot 10^{-3}$ АВ⁻¹, длительность возбуждающего импульса 10^{-8} с, мощность $\sim 10^4$ Вт



модели могут быть уже сегодня положены в основу решения широкого комплекса обратных диагностических задач ОГ спектроскопии. Хотя разработка методов диагностики неравновесной газоразрядной плазмы по ОГ спектрам в принципе представляется реальной (некоторые примеры будут приведены ниже), здесь требуются еще серьезные дополнительные исследования.

Представляют интерес эксперименты с затрудненным тлеющим разрядом. Длина разряда мала, и подавляющую часть составляет область катодного падения ³¹. Ионизация затруднена, ток переносится, главным образом, ионами, которые, однако, создаются электронами. Поэтому незначительное изменение скорости выбивания электронов из катода заметно влияет на ток. Влияние облучения на ток может проявляться через разрушение метастабильных атомов, активных в выбивании электронов с поверхности. Это обстоятельство использовано авторами ³². Изучался ОГЭ для линии $\lambda = 594,5$ нм неона. Длина разрядного промежутка 1 см, электроды — пластины 3×10 см². Большие размеры пластин нужны для регистрации слабого поглощения излучения, просвечивающего разряд нормально к распространению тока. Величина γ ОГЭ (отношение мощности сигнала ОГЭ, выделяющейся во внешней цепи, к мощности поглощенного света) зависит от материала электродов и значительно выше, чем в положительном столбе. Из исследованных (сталь, нержавеющей сталь, Cu, латунь, Mo, Al) наибольший эффект дают Al и латунь. Если для линии неона $\lambda = 594,5$ нм в положительном столбе $\gamma = -3 \div -6$ ³², а в полном катоде $\gamma \sim -10$ (см. ³³), то в затрудненном разряде $\gamma \sim -400$. Знак минус соответствует уменьшению тока при облучении.

Резкое увеличение ОГЭ при регистрации спектров молекулярных ионов N_2^+ и CO^+ в области катодного темного пространства отмечено также в ³⁴. В этой области чувствительность ОГ метода значительно превосходит чувствительность метода лазерной индуцированной флуоресценции, но уступает ей в области отрицательного свечения (концентрации ионов $\sim 5 \cdot 10^9$ см⁻³). Высокую чувствительность ОГ регистрации ионов авторы связывают с влия-

нием возбуждения на подвижность ионов, что происходит из-за меньшего сечения перезарядки возбужденных ионов по сравнению с невозбужденными на нейтральных молекулах.

2.2. Разряд в полом катоде

Этот объект широко используется в исследованиях атомных ОГ спектров. Лампы с полым катодом коммерчески доступны и разработаны для возбуждения резонансных переходов большинства атомов, главным образом для целей атомно-абсорбционной спектроскопии и анализа. Теория разряда с полым катодом развита недостаточно, интерпретация ОГЭ в нем основана, как правило, на качественных или полуэмпирических соображениях. Дискутируется, в частности, вопрос о том, какой из механизмов — селективная ионизация или нагрев электронов — дает определяющий вклад в ОГЭ. Феноменологический подход к описанию этого случая за счет селективной ионизации предпринят в ³⁵⁻³⁷. Вводится «коэффициент умножения» β , определяющий число электронов, эмиттированных катодом в результате совокупности процессов, вызываемых предшествующим единичным электроном. В стационарном случае $\beta = 1$. Изменение напряжения разряда при радиационном возмущении выражается через исходные разности населенностей уровней, времена релаксации этих уровней и производные β по напряжению и населенности уровней. Эти величины задаются исходя из требования наилучшего соответствия экспериментальным данным по развитию ОГЭ во временном интервале до 10^{-4} с. Число необходимых времен релаксации обособывается качественно. При этом в ряде случаев удается весьма детально описать ход развития ОГЭ. Недостатком такого подхода является то, что большое число (до 4 в неоне) релаксационных времен не связывается в явном виде с конкретными физическими процессами, при этом аппроксимация экспериментальных зависимостей в определенной мере формальна. В большей аргументации нуждается и описание знакопеременного ОГЭ с помощью инверсных состояний. Так, зависимости рис. 4 для тлеющего разряда не требуют для интерпретации привлечения представлений об инверсии.

Описание ОГЭ в полом катоде за счет нагрева электронов при ударах II рода проводится, например, в ³⁸⁻⁴⁰. Оценки, приведенные в ⁴⁰ для возбуждения урана, показывают, что изменение проводимости связано, в основном, с нагревом электронов, причем $\Delta T_e / T_e \sim 3 \cdot 10^{-3}$. В соответствии с этими же оценками роль селективной ионизации в 10—100 раз слабее. В пользу механизма нагрева говорят эксперименты ³⁸ по возбуждению UII, приводящему к одновременному усилению эмиссионных линий UI. Против исключительного влияния нагрева электронов на формирование ОГЭ говорят масс-спектрометрические эксперименты ⁴¹ с полым катодом с неоном, показывающие корреляцию между изменениями напряжения и плотности Ne^+ под действием излучения. Встречают возражения ⁴² и выводы ⁴³ о независимости эффективности ОГЭ от потенциала ионизации атома, что служит аргументом в пользу механизма нагрева. Резюмируя, можно сказать, что выяснение картины формирования ОГЭ в полом катоде требует дальнейших исследований.

2.3. Разряд с высокочастотным возбуждением

ОГЭ может наблюдаться при просвечивании безэлектродного разряда ⁴⁴⁻⁴⁶. Сигнал регистрируется либо в цепи питания разряда, либо с помощью специальной антенны. Применение ВЧ разрядов для ОГ спектроскопии может иметь преимущества перед разрядами постоянного тока в силу возможностей работы со взаимодействующими с металлом электродов газами и радикалами, получения более «чистой» плазмы, устойчивости разрядов при малых давлениях. Так, исследования ¹⁵ преддиссоциации HCO показали,

что эти радикалы наблюдаются ОГ методом лишь в ВЧ разряде (в CH_3CO). Отметим также важную возможность увеличения отношения сигнал/шум при частотной модуляции разряда^{46, 47}. Вместе с тем, опыт работы с такими разрядами пока меньше, чем с разрядами постоянного тока.

В связи с указанными достоинствами ВЧ разрядов недавно предприняты попытки построить хотя бы упрощенную модель соответствующего ОГЭ^{48, 49}. Для этого уравнения (2) — (4) дополняются квазистационарными уравнениями Максвелла с учетом скин-слоя⁵⁰. Обсуждение граничных условий и подробностей решения системы изложены в⁴⁹. Укажем лишь, что в уравнениях (3) учитываются столкновительное перемешивание и электронная ионизация (рекомбинацией пренебрегается), диффузионный и радиационный (с учетом пленения) переносы возбуждения и внешняя подсветка. В уравнениях (2), (4) для электронной компоненты учитываются амбиполярная диффузия, электронная теплопроводность, суммарная электронная ионизация со всех уровней нейтральной компоненты, внешнее ВЧ поле и неупругие столкновения. За меру ОГЭ принимаются изменение удельного энерговклада Q ВЧ поля в плазму. При этом в рассматриваемом приближении, если объем плазмы V ,

$$Q = V^{-1} \int \sigma |E|^2 dV \sim n_e^{-1/2}, \quad \frac{\Delta Q}{Q} \sim \frac{\Delta T_e}{T_e}. \quad (11)$$

Модельные численные расчеты ОГЭ в ВЧ разряде в^{48, 49} выполнены для атома с двумя связанными состояниями. На рис. 5 показаны радиальные профили $n_e(r)$ и $T_e(r)$ для плазмы без подсветки и при насыщающей мощности внешнего излучения, целиком заполняющего плазму. Возрастанию n_e отвечает

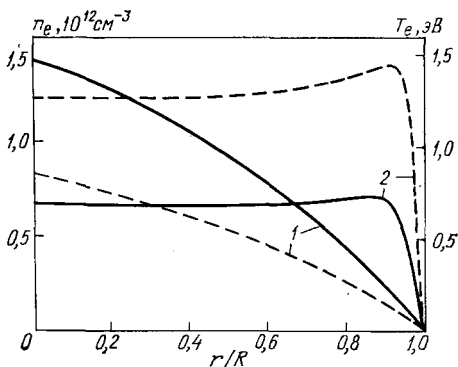


Рис. 5. Радиальные распределения n_e и T_e в ВЧ разрядах в трубке радиуса R .

Модельный расчет⁴⁹. Сечения неупругих процессов 10^{-18} см², потенциал ионизации 10 эВ, энергия возбуждения резонансного уровня 5 эВ, $R = 1$ см. Штриховые линии — без внешней подсветки, сплошные — насыщающая подсветка. 1 — n_e ; 2 — T_e .

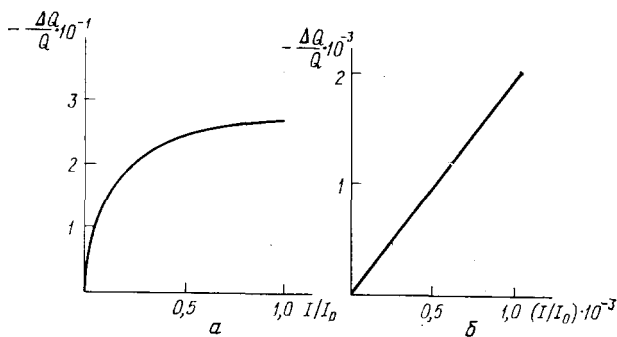


Рис. 6. Изменения удельного энерговклада ВЧ поля при ОГЭ в зависимости от интенсивности просвечивающего излучения.

I_0 — интенсивность насыщения. Исходные данные — см. рис. 5. Рис. а и б отличаются масштабом

снижение T_e , причем максимум T_e на периферии трубки практически не смещается. На рис. 6 показана интегральная характеристика ОГЭ $\Delta Q/Q$ в зависимости от интенсивности просвечивающего излучения. Начальная часть зависимости (рис. 6, б) практически линейна (в⁴⁹ это подтверждается аналитическими оценками). Последнее важно для целей количественной спектроскопии на основе ОГЭ.

Описанная модель ^{48, 49}, базирующаяся на численном счете, допускает дальнейшее развитие и уточнение. На данном этапе нам представляется важным накопление результатов экспериментальных исследований механизма ОГЭ в ВЧ разряде, которые пока ограничены.

2.4. Пламена

Исследование ОГЭ в пламенах проводятся, начиная с ¹², главным образом, в связи с определением концентраций элементов и диагностикой процессов горения ⁵¹⁻⁵⁵. Ионизация в пламени имеет место и в отсутствие внешнего поля. Внесение в пламя электродов и наложение на них напряжения используется для детектирования избыточной ионизации, возникающей при просвечивании. Часто используется конфигурация, когда одним из электродов служит корпус горелки.

Обычно механизм ОГЭ в пламени связывается с тем, что просвечивание на частоте резонансного перехода приводит к перезаселению возбужденного состояния, понижению энергии ионизации и, по Аррениусу, к увеличению константы скорости ионизации. Это, в свою очередь, может приводить к существенному уменьшению плотности нейтральных атомов в зоне лазерного луча, что наблюдалось экспериментально для атомов Na ⁵⁵. При интерпретации сигнала ОГЭ важен вопрос о механизме регистрации избыточной ионизации. В ^{55, 56} моделируется ОГЭ при импульсном облучении пламени. Формирование нестационарного сигнала ОГЭ в пламени связывается с индуцированием заряда на электродах при пространственном разделении электронов и ионов во внешнем поле. В ⁵³ немонотонная зависимость сигнала ОГЭ качественно объясняется путем рассмотрения процесса амбиполярной диффузии во внешнем поле.

В ⁵⁷ ОГЭ в пламени регистрируется при зондировании пламени СВЧ полем. Ослабление η СВЧ поля частоты ω

$$\eta \sim \frac{e^2 n}{mc} \frac{\nu}{\omega^2 + \nu^2},$$

где n , m — плотность и масса зарядов, ν — частота столкновений заряженной частицы с другими частицами. Основной вклад в поглощение дают легкие электроны. Увеличение $\omega > \nu$ уменьшает поглощение, что накладывает верхний предел на ω . Нижний предел связан с пространственным разрешением, порядка длины волн поля. Поскольку технически сравнительно просто регистрировать относительные изменения СВЧ мощности 10^{-3} при полной мощности ~ 1 мВт, то элементарные оценки показывают, что при таком зондировании не вносятся заметных возмущений. Это одно из преимуществ метода по сравнению с обычным, где потенциал на электродах обычно $\sim 10^3$ В, и это приводит к возмущению заряженной компоненты. Другое преимущество связано с аналитическими приложениями и состоит в понижении предела обнаружимости элементов. Предварительные эксперименты ⁵⁷ на примере Na показывают, что этот выигрыш составляет $\sim 10^3$.

При интерпретации ОГЭ измерений в пламенах следует учитывать возможность многофотонной ионизации, как, например, при детектировании радикалов RO и NO ⁵⁸, или ступенчатой фотоионизации, как это предполагается при интерпретации ОГЭ на линиях щелочных металлов ^{53, 59}. Возможно также протекание реакций радиационно возбужденных атомов щелочных металлов с электроотрицательными молекулами $^{60}M^* + XY \rightarrow M^+ + XY^-$.

2.5. Термоионные диоды

Как детектор ионов и возбужденных атомов, это устройство (известное также как термоэмиссионный преобразователь, или диод с пространственным зарядом) использовалось еще в ^{61, 62}. В простейшем виде оно представ-

ляет нагреваемую проволочку (катод) и анод, отстоящий от него на несколько миллиметров, обычно в виде цилиндра вокруг катода (рис. 7, а). Эмиссия катода создает область пространственного отрицательного заряда. Электроны могут преодолевать этот потенциальный барьер, и в цепи диода существует ток без наложения напряжения, если материалы электродов имеют различную работу выхода. Если в область пространственного заряда попадает ион, он, двигаясь к катоду, снижает барьер, что выражается в увеличении тока через диод. Диод представляет собой ловушку для иона, который не может выйти через торцы диода, так как более низкая температура на концах

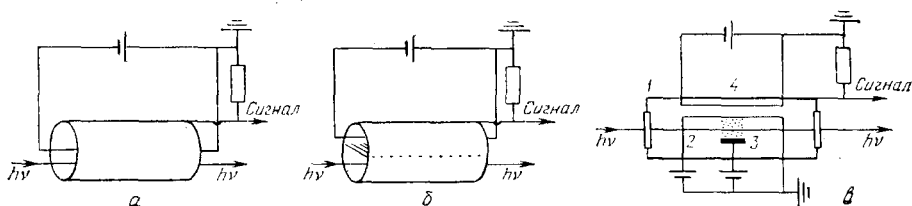


Рис. 7. Термоионные диоды.

а — Одинарный диод. б — Одинарный диод с экранирующей сеткой. в — Двойной диод; 1 — трубка, 2, 3 — катод и анод возбуждающего диода, 4 — детектирующий диод

проволочки приводит к уменьшению плотности объемного заряда. Малые сечения электрон-ионной рекомбинации обеспечивают длительное пребывание иона в объеме. В результате устройство имеет высокую чувствительность, и эксперименты⁶³ показывают, что уже при попадании 10 ионов в секунду в диод изменения тока превышают шумы.

Впервые для спектроскопии термодиод использовался в работе⁵. Некоторые аспекты спектроскопии высоковозбужденных состояний с использованием этих устройств изложены в⁶⁴. В спектроскопии высокого разрешения, особенно для высоковозбужденных ридберговских уровней, поле объемного заряда может приводить к штарковскому возмущению. Во избежание этого в⁶⁵ диод разделен экранирующей сеткой (рис. 7, б). Атомы возбуждаются в нижней, экранированной от поля области и диффундируют в область пространственного заряда. При работе, однако, с щелочно-земельными элементами, когда для достижения необходимой плотности частиц требуются достаточно высокие температуры, эмиссия возникает практически от всех элементов такой конструкции. Это приводит к заметному влиянию поля зарядов на уровни с $n \geq 100$. Для продвижения в область $n \geq 100$ в⁶⁶ предложен кольцевой диод, в котором используется не одна, а несколько нагреваемых проволочек, расположенных симметрично относительно оси. В силу симметрии поле на оси диода практически отсутствует. В⁶⁷ предложен двойной термодиод (рис. 7, в). Идея состоит в том, чтобы создать предварительное возбуждение атомов в разряде и уже затем исследовать спектры поглощения. Конструкция заключена в нагреваемую стальную трубку 1. Возбуждающий диод состоит из нагреваемого катода 2 и анода 3 — металлической пластинки, отстоящей от катода на 3—4 мм. Постоянное напряжение (несколько вольт при давлении паров металла $\sim 10^{-1}$ торр в буферном инертном газе при давлении $\sim 10^{-1}$ торр) создает слабый тлеющий разряд, просвечиваемый лазером. Возбужденные светом атомы ионизируются либо в разряде, либо в области пространственного заряда второго, термоионного, диода, где и детектируются. Использование двойного диода обеспечивает чувствительность в 10^2 — 10^3 раз выше, чем при регистрации ОГЭ в тлеющем разряде. Так, сравнение контуров линий Sr перехода $5s5p^1P_1 \rightarrow 5s7s^1S_0$, полученных при детектировании термодиодом и при непосредственной регистрации ОГЭ в возбуждающем диоде при оптимальных условиях разряда, показывает, что выигрыш по отношению сигнал/шум составляет ~ 400 ⁶⁷.

2.6. Плазма молекулярных газов

Исследования ОГЭ на переходах молекул проводятся как в видимой, так и в ИК областях спектра. В видимой области переходов между электронными состояниями техника измерений аналогична используемой и при исследованиях атомных спектров. В самых общих чертах имеется аналогия и между механизмами образования ОГЭ на электронных переходах молекул и атомных переходах.

В ИК области применяются диодные лазеры с широкой полосой непрерывной перестройки и газовые молекулярные лазеры с дискретной пере-

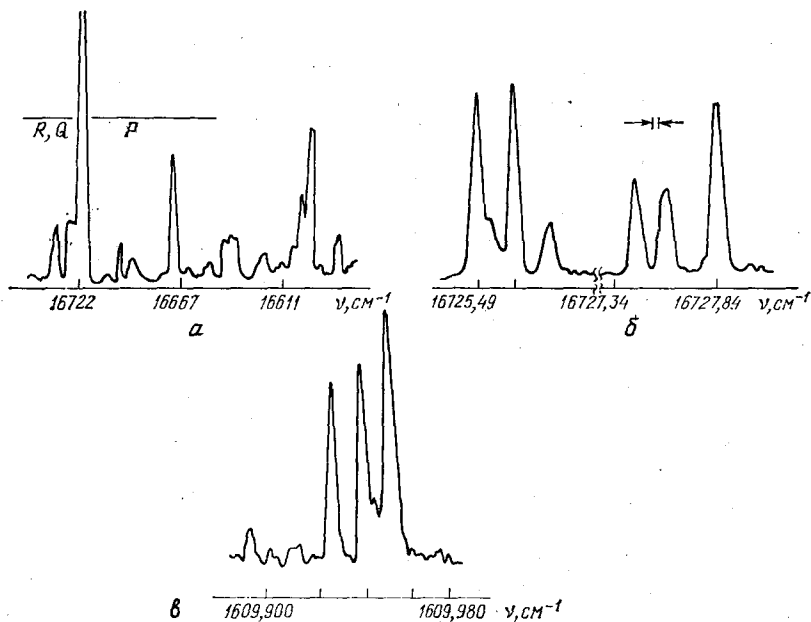


Рис. 8. Примеры ОГ спектров молекул в тлеющем разряде ²².

а, б — Спектры NH_3 , разряд в NH_3 при давлении 1,8 торр, лазер на красителе. в — Спектр NO_2 , разряд в NO_2 — He при давлении 1,2 торр, диодный лазер

стройкой по линиям. На рис. 8 показаны примеры ОГ спектров молекул в видимой и ИК областях ²². Уверенная регистрация спектров возможна даже при мощностях диодных ИК лазеров ~ 1 мВт.

Колебательный квант молекулы ($\sim 0,1-0,3$ эВ) значительно меньше энергии ионизации (несколько эВ), и механизм ОГЭ, связанный с понижением порога ионизации, имеющий место при возбуждении атомов и молекул в видимой области спектра, здесь вряд ли эффективен. Имея это в виду, в ¹⁹, ⁶⁸ предложен механизм, связанный с колебательной релаксацией. Возбуждаемые излучением колебательно-вращательные состояния, разрушаясь при столкновениях, передают энергию в тепло, и плотность газа уменьшается. Это приводит к уменьшению потерь энергии электронов при электрон-молекулярных столкновениях, т. е. имеются и акустический, и ионизационный механизмы. Инерционность эффекта определяется временами релаксации колебательных уровней. В ⁶⁸ исследованы частотно-фазовые характеристики ОГЭ в активной среде CO_2 -лазера при изменении частоты модуляции интенсивности генерации. Было установлено соответствие частот модуляции, характерных для изменения амплитуды и фазы ОГЭ, с временами релаксации уровней асимметричной и деформационной мод CO_2 , между которыми происходит лазерный переход.

В ⁶⁹ количественно исследовался стационарный ОГЭ на базе указанной модели в активной среде CO_2 -лазера. Предполагалось, что изменение потерь

электронов, связанное с изменением плотности газа, происходит только за счет изменения частоты столкновений, но не за счет эффективности и соотношения каналов потерь при соударениях. При поддержании постоянного тока разряда относительные изменения вкладываемой в разряд мощности $\Delta P/P$ под действием излучения

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta P_c}{P_c} = \frac{\Delta n_e}{n_e} = \frac{\Delta T}{T},$$

где $P_c = n_e v_c E_c$ — потери энергии электронов при столкновениях с тяжелыми частицами в 1 с; v_c — частота столкновений; E_c — средняя энергия, теряемая при столкновении; T — температура газа. Мощность, уносимую из разряда лазерным излучением, можно связать с изменением вкладываемой мощности:

$$\Delta P = \frac{1+R}{1-R} X \gamma_p P_r, \quad (12)$$

где R — коэффициент отражения полупрозрачного зеркала; γ_p — коэффициент потерь резонатора; P_r — мощность генерации; $X = \{2[(T_{ст}/T_p) + 1]\}^{-1}$ — «коэффициент ОГЭ»; $T_p = T - T_{ст}$, $T_{ст}$ — температура стенки

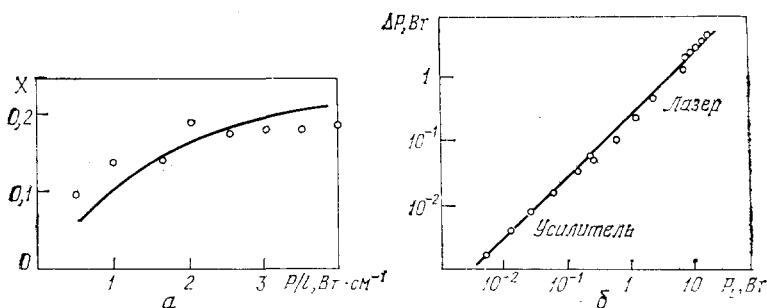


Рис. 9. Сопоставление результатов измерений с результатами, предсказываемыми моделью тепловых возмущений для активной среды CO_2 -лазера и усилителя⁶⁹.

Кружки — эксперимент, кривые — модель. а — Зависимость «коэффициент ОГЭ» X от мощности, вкладываемой на единицу длины разряда P_l . б — Изменения мощности ΔP , вкладываемой в разряд в зависимости от мощности P_l , отбираемой из разряда лазерным излучением

разряда. Величины T_p , P_r и P измеряются, $T_{ст}$ известна. Потери γ_p оцениваются из известных R , потерь на оптике и апертурах, а также из измеряемого усиления среды и порога генерации. На рис. 9, а показаны зависимости X от мощности, вкладываемой на единицу длины разряда. Сплошная кривая соответствует значениям X при измеренных T_p , кружки по (12) при измеренных ΔP , P_r , γ_p . На рис. 9, б приведены зависимости изменения мощности ΔP от изменения мощности P_l , отбираемой лазерным излучением из разряда. Область $P_l \geq 1$ Вт соответствует измерениям в CO_2 -лазере, а при $P_l \leq 1$ Вт — в CO_2 -усилителе, у которого условия разряда идентичны условиям разряда в лазере. Кружки — эксперимент, сплошная линия соответствует зависимости $P_l = \Delta P[(T_{ст}/T_p) + 1]$, вытекающей из модели. Согласие наблюдается при изменении мощности на 4 порядка величины. Таким образом, несмотря на определенную априорность и упрощения, модель тепловых возмущений^{18, 68, 69} описывает ОГЭ в таком сложном объекте, как активная среда CO_2 -лазера, а соотношение (12) может быть полезным при определении параметров, характеризующих работу CO_2 -лазера. Предполагается⁶⁹, что модель применима и к другим ИК молекулярным лазерам.

Наличие акустического механизма в формировании ОГ сигнала на ИК переходах молекул подтверждают эксперименты^{19, 70, 71}, где исследован ОГЭ при просвечивании газа на резонансных переходах вне зоны разряда.

Иная модель ОГЭ в CO_2 -лазере, аналогичная моделям для разрядов в атомарных газах, рассматривалась в ⁷². Считается, что генерация влияет на скорость ступенчатой ионизации через состояние N_2 ($\text{B}^3\Pi$). Однако эта модель не объясняет ряда экспериментальных фактов и встречает возражения ⁷³.

Отметим, что такая сложная система, как газовый разряд, обладает разветвленными связями различных параметров. Влияние на один из них приводит к влиянию и на другие. Акустические эффекты при просвечивании присутствуют и в разрядах в атомарных газах ⁷⁴. Однако в атомарных газах эти эффекты являются в первом приближении сопутствующими, а в молекулярных — существенной частью механизма ОГЭ.

2.7. ОГЭ при изменении условий разряда

Существует много наблюдений влияния на величину ОГЭ (ΔU) условий разряда. Важный момент — изменение полярности ОГЭ при изменении условий даже для фиксированного перехода. На рис. 10 показаны зависи-

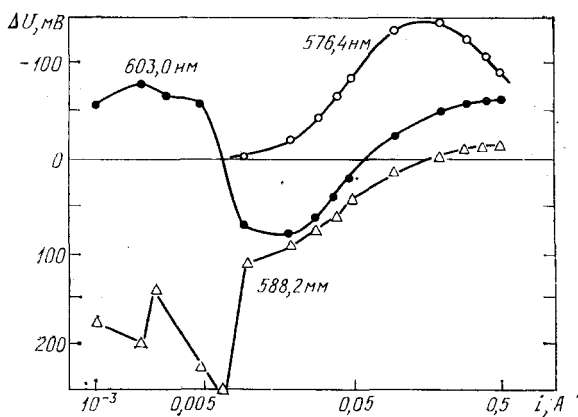


Рис. 10. Величина ΔU ОГЭ в зависимости от тока в полном катоде для трех длин волн в Ne ⁷⁵

мости ОГЭ от тока разряда (полый катод) в Ne ⁷⁵ для трех длин волн. Например, ОГЭ, вызванный излучением с $\lambda = 603,0$ нм, дважды меняет знак. В ⁷⁵ предлагается качественное объяснение зависимостей на базе, в общем

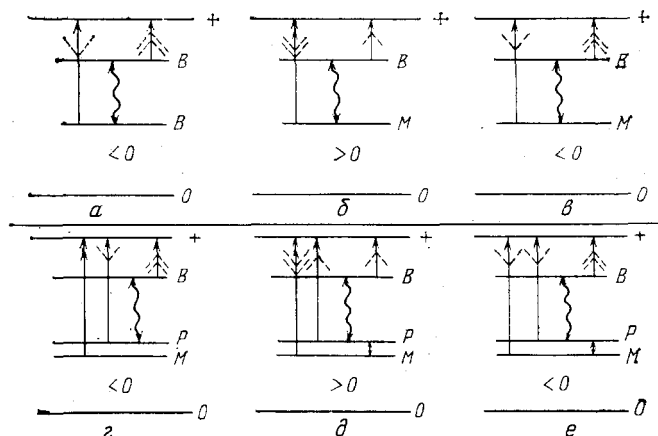


Рис. 11. Схема, поясняющая изменения знака ОГЭ при изменении тока разряда ⁷⁵

случае, 5-уровневой схемы, что поясняется рис. 11; здесь обозначено M — метастабильный уровень (M), B — высоковозбужденный уровень (B), P — резонансный уровень (P), O — основное состояние (O), «+» — граница:

ионизации. Сплошные прямые стрелки указывают на процессы ионизации и деионизации при отсутствии облучения. Волнистые — переход под действием излучения. Штриховые наконечники стрелок — направления изменений скоростей процессов под действием излучения. Двойные наконечники — процесс более быстрый.

а) Переход В — В. Ионизация идет быстрее с более высоколежащего уровня, $\Delta U < 0$.

б) Переход М — В, малый ток разряда. Излучение переводит атом из метастабильного состояния в возбужденное. Распад В может происходить по различным каналам, в том числе минуя М. Возрастание населенности В не компенсирует ослабления ионизации из М, $\Delta U > 0$.

в) Переход М — В, большой ток разряда. При увеличении тока насыщается заселенность М, но продолжает возрастать населенность В, так что скорость ионизации из В больше, чем из М. Разрушение М и заселение В излучением в целом увеличивает скорость ионизации, $\Delta U < 0$.

г) Переход Р — В, ток разряда мал. Электронная плотность мала и не обеспечивает связи Р и М. Случай аналогичен а), $\Delta U < 0$.

д) Переход Р — В, электронная плотность достаточна для перемешивания Р и М, но еще мала, чтобы обеспечить заметную населенность В. Так же, как и в случае б), ослабление ионизации за счет разрушения Р (а вместе с ним и М) не компенсируется увеличением ионизации из В, $\Delta U > 0$.

е) Переход Р — В. Электронная плотность велика и обеспечивает не только перемешивание Р и М, но и высокую заселенность В. Ситуация та же, что и в случае в), $\Delta U < 0$.

Данная схема объясняет зависимости на рис. 10. Группа уровней конфигурации Ne (1s) состоит из двух метастабильных и двух резонансных уровней, причем расстояние между ближайшими парами из трех нижних $\sim 0,05$ эВ, что дает предпосылки для перемешивания их электронами. Переход $\lambda = 576,4$ нм всегда приводит к $\Delta U < 0$ (случай а). Переход $\lambda = 588,2$ нм соответствует случаю б) при малых токах и случаю в) — при больших. Переход с $\lambda = 603,0$ нм по мере увеличения тока приводит к ОГЭ, соответствующему случаям г — е). Наличием профиля электронной плотности объясняются и зависимости ОГЭ от положения просвечивающего луча по отношению к оси разряда. Примеры таких зависимостей показаны на рис. 12 для линии Ne $\lambda = 588,2$ нм.

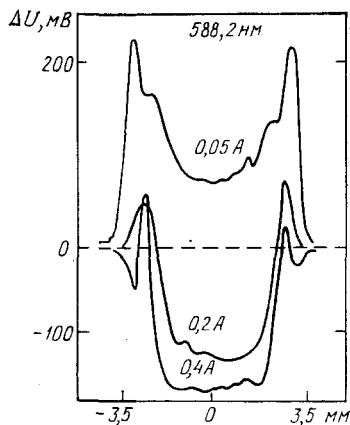


Рис. 12. Величина ΔU ОГЭ в зависимости от положения просвечивающего луча относительно оси полого катода ⁷⁵.

Давление неона 5 торр

2.8. ОГЭ в разреженном газе

Недавно обнаружена интересная возможность, связанная с наблюдением ОГЭ в разреженном газе ⁷⁶. Пусть квазимонохроматическая волна распространяется по оси z и поглощается на неоднородно-уширенном переходе. С излучением будут взаимодействовать только частицы, имеющие проекцию скорости $v_z \approx \Omega/k$, где Ω — отстройка от центральной частоты контура линии, k — волновое число. При $\Omega \neq 0$ возбужденные частицы приобретут направленную скорость v_z . При последующей ионизации (например, в ассоциативном процессе) ионы сохраняют примерно ту же скорость. У электронов модуль скорости намного превысит Ω/k и составляющие v_x, v_y также будут велики, в силу чего электроны будут уходить на стенки. Ионный ток и определит ОГЭ, причем в отличие, например, от механизмов, описанных в ^{77, 68},

тормозящими объемными столкновениями можно пренебречь. Простая оценка тока при поглощении газом излучения $\sim 10^{-2}$ Вт дает $i = 10^{-2} \xi$ (ампер), где ξ — вероятность ионизации возбужденного атома. Современные приборы регистрируют ток $\lesssim 10^{-14}$ А, т. е. ОГЭ можно наблюдать при $\xi \sim 10^{-12}$. Реально ξ значительно больше. Так, для реакции $2\text{Na}(3p) \rightarrow \text{Na}_2^+ + e$ величина ξ , оцениваемая из известных данных (сечение процесса, время жизни резонансного уровня, объем взаимодействия газа со светом, тепловая скорость и др.) оказывается $\sim 10^{-7}$, $i \sim 10^{-9}$ А. Эксперимент ⁷⁶ с парами Na, в котором были приняты меры для подавления прямого фотоэффекта, продемонстрировал хорошее согласие с теоретическими оценками, и ОГЭ уверенно наблюдался при девиации частоты излучения лазера на красителе относительно центра одной из D-линий.

С физической точки зрения такой случай интересен тем, что его изучение свободно от известных трудностей, связанных с построением адекватных моделей газового разряда. Ограничения такого подхода по сравнению с разрядами связаны с тем, что ОГЭ может наблюдаться, главным образом, при поглощении частицами в основных состояниях.

3. ОПТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ОПТОГАЛЬВАНИЧЕСКОГО (ОГ) ЭФФЕКТА

Высокая монохроматичность, интенсивность, поляризация и направленность лазерных лучей позволяют реализовать для ОГ спектроскопии практически все те достоинства, связанные с этими качествами, которые имеют место и в обычной оптической спектроскопии.

3.1. Резонансы поглощения встречных фотонов

При одновременном поглощении двух встречных фотонов, суммарная энергия которых равна энергии $\hbar\omega_0$ атомного перехода, возникают узкие резонансы на линии с доплеровским уширением ⁷⁰. Если проекция скорости

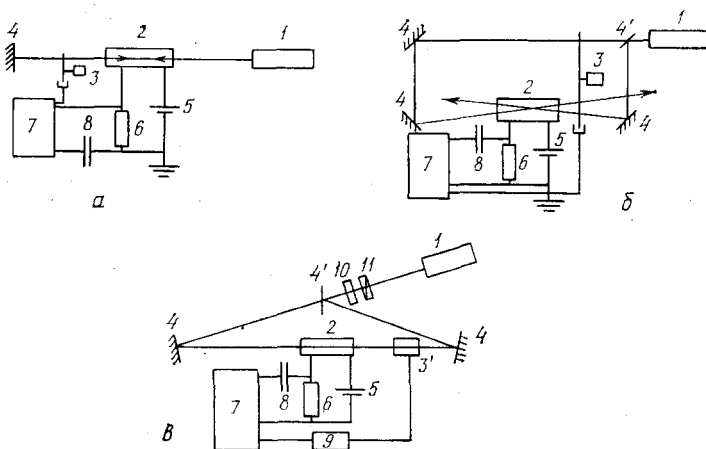


Рис. 13. Схемы экспериментов по наблюдению узких нелинейных резонансов с помощью ОГЭ.

а — Поглощение встречных фотонов (TOGS). б — Насыщенное поглощение (IMOGS). в — Поляризационные резонансы (POLINEX). 1 — перестраиваемый лазер; 2 — разряд (или другой объект); 3 — дисковый модулятор; 3' — поляризационный модулятор; 4, 4' — отражающие и полупрозрачные зеркала; 5 — источник питания; 6 — сопротивление; 7 — регистрирующая аппаратура; 8 — конденсатор; 9 — высоковольтный усилитель; 10 — четвертьволновая пластинка; 11 — поляризатор

атома на ось распространения фотонов Z равна v_z , то атом воспринимает частоту ω встречных волн как $\omega_1 = \omega + kv_z$ и $\omega_2 = \omega - kv_z$ соответственно. В условии резонанса $\omega_0 = \omega_1 + \omega_2 = 2\omega$ скорость атома не входит,

т. е. достигается компенсация доплеровского уширения для всего ансамбля атомов. Ширина резонанса определяется однородным уширением перехода.

Резонанс обычно регистрируется по сигналу флуоресценции. В плазме, однако, такие наблюдения затруднены собственной флуоресценцией. В ⁸⁰ для детектирования резонансов предложено использовать ОГЭ в тлеющем разряде, а в ^{81, 82} — в термоионном диоде. Такой метод часто называют TOGS (от сокращения (англ.) «двухфотонная ОГ спектроскопия»). Блок-схема эксперимента приведена на рис. 13, а. Свет от перестраиваемого лазера 1 просвечивает разряд (это может быть и другой объект) и отражается от зеркала 4, создавая в разряде стоячую волну. Регистрация ОГ спектра стандартна.

3.2. Резонансы насыщенного поглощения

Образование узких нелинейных резонансов в доплеровски-уширенном контуре широко применяется в спектроскопии сверхвысокого разрешения ⁷⁹. Регистрация однородно уширенной компоненты обычно проводится по поглощению пробной волны при совпадении ее частоты в системе координат, связанной с атомом, с частотой накачки. Возможны измерения по резонансу уменьшения лазерной мощности при сканировании частоты в пределах контура усиления либо по резонансу увеличения мощности при сканировании контура резонансно-поглощающей ячейки (обращенный провал).

Впервые нелинейный резонанс с помощью ОГЭ наблюдался на переходе Ne ($2p_4 - 4d_3$) ²¹. Новый метод бездоплеровской спектроскопии насыщения на основе ОГЭ (IMOGS — интермодуляционная ОГ спектроскопия) предложен в ⁸³. Схема эксперимента ⁸³ приведена на рис. 13, б. В диске модулятора имеются отверстия, соответствующие частотам f_1 и f_2 модуляции лазерных лучей w и w' . Одновременно с двумя лучами могут взаимодействовать только частицы, которые дают вклад (в пределах однородной ширины) в центр доплеровского контура. Это происходит с частотой модуляции $f_1 \pm f_2$, являющейся опорной для синхронного детектора. На этой частоте и ведется регистрация спектра. В отличие от TOGS, при IMOGS не весь ансамбль атомов в поглощающем состоянии участвует в формировании ОГЭ. К механизму ионизации в разряде, однако, в отличие от случая ОГЭ в газе (см. раздел 2.8), требование сохранения скорости частицы при превращении возбужденного атома в ион не выдвигается. Направленное движение зарядов формируется внешним полем.

Анализ ⁸³ показывает, что чувствительность ОГ регистрации в спектроскопии насыщенного поглощения примерно в 10^2 раз выше, чем при измерениях изменения интенсивности пробного луча.

3.3. Поляризационная ОГ спектроскопия

В последнее время хорошо зарекомендовали себя варианты ОГ спектроскопии, в которых существенным образом используется то обстоятельство, что излучение, взаимодействующее с газом или плазмой, является поляризованным. При этом в основе механизмов формирования ОГ сигналов лежат такие эффекты, как оптическая ориентация и выстраивание атомов или молекул, а также пересечение уровней при наложении на разряд внешнего магнитного поля.

Рассмотрим сначала способ поляризационного интермодуляционного возбуждения — POLINEX ⁸⁴, который, помимо ОГ, может сочетаться и с флуоресцентной спектроскопией, и с оптоакустическим детектированием. В отличие от IMOGS, в данном случае модулируются поляризационные характеристики одного луча обоих лучей от частотно-перестраиваемого лазера, также идущих навстречу друг другу внутри газового разряда.

Типичная схема эксперимента изображена на рис. 13, в. В поляризационном модуляторе может использоваться ячейка Поக்கельса либо другие устройства, причем частота модуляции (обычно ~ 1 кГц) совпадает с частотой опорного сигнала для синхронного усилителя, который входит в блок детектирования ОГ сигнала. Взаимодействующие в объекте лучи могут иметь круговую, линейную или эллиптическую поляризацию.

Появление узкого ОГ резонанса в методе POLINEX можно понять из простых качественных соображений. При взаимодействии светового кванта резонансной частоты с отдельным атомом в случае, если свет поляризован, момент импульса фотона передается атому, что приводит к изменению составляющей магнитного момента последнего на направление распространения света (ориентация, выстраивание).

Иными словами, происходит перераспределение населенностей магнитных подуровней атома в основном состоянии, а это в силу известных правил отбора для поглощения кванта вызывает изменение прозрачности газа или плазмы для лазерного пучка^{85, 86}.

Модулируя поляризацию хотя бы одного из встречных пучков, мы тем самым периодически изменяем степень ориентации ансамбля атомов (молекул), а значит, и населенность возбужденного состояния, что порождает ОГ сигнал как реакцию на разность коэффициентов поглощения среды. Как и в методе IMOGS, этот сигнал приобретает нелинейный субдопплеровский характер (узкий пик) за счет выделения встречными световыми пучками из всего ансамбля атомов или молекул только тех частиц, которые имеют практически

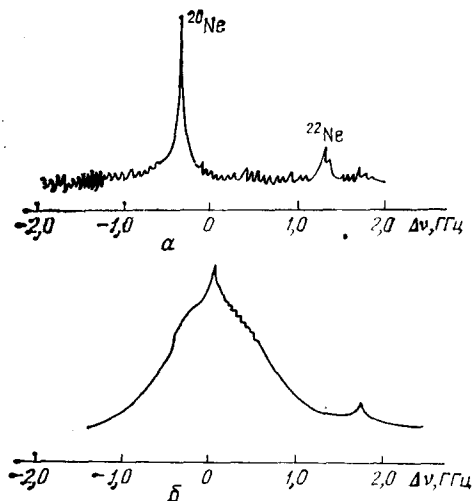


Рис. 14. Результаты ОГ регистрации субдопплеровских спектров неона (переход $1s_5 - 2p_2$, $\lambda = 588,2$ нм) в ВЧ разряде⁸⁷.

а — Метод POLINEX. б — Метод IMOGS

нулевую проекцию скорости на направление просвечивания. Достоинством POLINEX является то, что в нем выгодно используется процесс столкновительной деполаризации, который в большинстве других методов высокого разрешения является паразитным эффектом. Атомы, которые при столкновениях меняют проекцию скорости на ось квантования (последняя обычно совпадает с направлением лучей), больше не участвуют в формировании сигнала и не дают вклада в «пьедестал», над которым возвышается полезный сигнал. Кроме того, метод информативен не только к концентрациям частиц, но и к угловым моментам уровней, между которыми происходит оптический переход, а также к параметрам релаксации светоиндуцированной ориентации и выстраивания⁸⁷⁻⁸⁹.

В работах^{84, 87, 90} возможности метода POLINEX экспериментально изучались с помощью тлеющего и ВЧ разрядов, а также разряда с полым катодом. ОГ регистрация узких нелинейных резонансов, полученных на переходах $\text{Ne } 2^3\text{P} - 3^3\text{D}$ ($\lambda = 587,5$ нм), $\text{Ne } 1s_5 - 2p_2$ ($\lambda = 588,2$ нм), $\text{Ne } 1s_5 - 2p_4$ ($\lambda = 594,5$ нм), $\text{Ne } 1s_2 - 2p_1$ ($\lambda = 585,2$ нм), $\text{Cu } 3d^{10}4p^2P_{1/2} - 3d^94s^2D_{3/2}$ ($\lambda = 578,2$ нм), подтвердила большие достоинства метода. Особенно перспективным представляется использование ВЧ разрядов⁹⁰, которые применительно к методу POLINEX обеспечивают высокие отношения сигнал/шум в условиях практически полностью исключенного «пьедестала». Преимущества поляризационной модуляции перед амплитудной видны на рис. 14. Сходные результаты несколько позже были получены в⁹¹, где отмечаются,

в частности, возможности метода применительно к мало изученной проблеме сверхтонкой структуры у атомов с незаполненной d-оболочкой (пример — молибден). В ⁹¹ описана достаточно универсальная установка, позволяющая реализовать различные варианты нелинейной субдоплеровской спектроскопии как с флуоресцентной, так и с оптогальванической регистрацией сигналов.

Коснемся теперь кратко возможностей ОГ спектроскопии с пересечением уровней. В последнее время было обнаружено несколько способов ОГ регистрации эффектов пересечения. Во-первых, как показано в ^{88, 92}, существует зависимость скорости ударной ионизации возбужденных атомов от степени выстраивания. Авторы ⁹³ осуществили экспериментальную проверку этой зависимости, помещая газоразрядные неоновые лампы и термоионные диоды во внешнее магнитное поле порядка 0,1 Тл. Хотя проверка в ⁹³ теоретических представлений, развитых в ^{89, 92}, была косвенной (регистрировался фазовый сдвиг π - и σ -компонент при различных значениях магнитного поля), есть основания говорить о подтверждении предсказанных эффектов.

Во-вторых, проявления вырождения состояний непосредственно через их населенности также могут вполне успешно исследоваться ОГ методом.

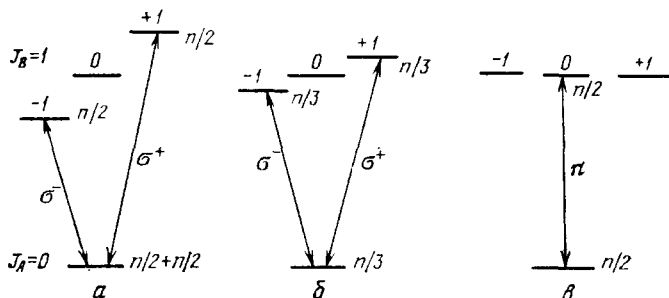


Рис. 15. Различные случаи снятия и восстановления вырождения уровня с $J_B = 1$.

$a - \Gamma_{AB} < \Delta\nu_H$, $\delta - \Gamma_B < \Delta\nu_H < \Gamma_{AB}$, $\epsilon - \Delta\nu_H = 0$

При этом интенсивность излучения должна быть близкой к насыщающей. Соответствующие теоретические аспекты рассмотрены в ^{94, 95}. Мы не будем здесь касаться достаточно тривиального случая, когда величина зеемановского расщепления $\Delta\nu_H$ подуровней становится сравнимой с доплеровской полушириной и расстройка резонанса приводит к естественному уменьшению поглощения лазерного пучка. Интереснее ситуация, когда внешнее магнитное поле сравнительно невелико, так что $\Delta\nu_H$ оказывается порядка обратной времени релаксации когерентности $2\Gamma_{AB}$, а затем, последовательно уменьшаясь, приводит к случаю чисто вырожденной системы (рис. 15). Рассмотрим в рамках наглядной модели ⁹⁶ переход между уровнями А и В с полными угловыми моментами $J_A = 0$ и $J_B = 1$, причем излучение будем считать линейно поляризованным нормально к направлению магнитного поля Н, расщепляющего верхний уровень на три магнитных подуровня $m_B = 0, \pm 1$. Столкновительной релаксацией между подуровнями пренебрежем. Сопоставим три случая: а) $\Delta\nu_H > \Gamma_{AB}$, излучение взаимодействует с двумя различающимися по скоростям группами атомов, и в условиях насыщения населенность для J_B равна $n/2 + n/2 = n$; б) $\Gamma_{AB} > \Delta\nu_H > \Gamma_B$ (Γ_B — однородная ширина верхнего уровня), излучение взаимодействует с одной группой из n атомов, выравнены населенности подуровней $m_A = 0$ и $m_B = +1, m_B = -1$, так что суммарная насыщенная населенность J_B равна $n/3 + n/3 = 2n/3$; в) $\Delta\nu_H = 0$, имеет место когерентная суперпозиция состояний, так что σ^+ - и σ^- -переходы воспринимаются как один π -переход, а населенность J_B , очевидно, равна $n/2$. Таким образом, при сканировании магнитного поля изменение заселенности верхнего уровня должно описываться сверхтой двух лоренцианов с ширинами Γ_{AB} и Γ_B . В типичных случаях Γ_{AB} составляет примерно 1% от доплеровской ширины; Γ_B еще на порядок уже. В описанной упрощенной модели относительная величина этих

резонансов, очевидно, равна: $S_1 = [n - (2n/3)]/n = 0,33$ и $S_2 = [(2n/3) - (n/2)]/(2n/3) = 0,25$.

При более детальном рассмотрении нужно учитывать возможность столкновительного перемешивания между подуровнями m_B , неполное насыщение на крыльях профиля, пленение излучения, влияние оптической накачки на подуровни, непосредственно не взаимодействующие с излучением, и т. п. Все эти вопросы еще ждут анализа; заметим лишь, что методам учета пленения при линейном эффекте Ханле посвящены работы ⁹⁷.

Как показано в ⁹⁴⁻⁹⁶, основные следствия из теоретического описания формы ОГ сигнала в условиях магнитного сканирования подтверждаются экспериментом. В ⁹⁸ описана серия исследований пересечения уровней атомов как в нулевых, так и ненулевых полях, выполненных методами ОГ спектроскопии. Объектом служил разряд низкого давления в Ne или Ag с дополнительным электродом, обеспечивающим распыление атомов (Zr, Y). К достоинствам метода авторы относят возможность определения малых значений констант сверхтонкого взаимодействия (величина и знак) и измерений атомных характеристик на очень слабых переходах, что недоступно традиционным способам оптического детектирования. Кроме того, в ОГ методах несколько ослабляются требования к частотной стабилизации лазера и технике сканирования.

В ⁹⁵ приводятся интересные данные, касающиеся многократно обсуждавшегося в литературе механизма повышения мощности генерации Ag^+ - и Kr^+ -лазеров непрерывного действия при наложении аксиального магнитного поля. Дается нетрадиционное объяснение нарастанию мощности в отдельных линиях, связываемое не с изменением электронной плотности (обычная трактовка), а с нелинейным эффектом Ханле.

3.4. Многоквантовое и ступенчатое возбуждения

При большой мощности излучения вклад в ОГЭ может давать многофотонное возбуждение. Это может быть наиболее существенным для частиц с высоким потенциалом ионизации. Такой механизм наблюдался, например, в пламени ⁹⁸. Вероятность процесса зависит, в частности, от близости реального и промежуточного виртуального уровней. Так, регистрация двухфотонного эффекта при поглощении на уровнях Ne (2^3S) требует значительно больших мощностей, чем при поглощении на уровнях конфигурации Ne($3s$). В гелии энергетический интервал между реальным и виртуальным уровнями в 10^2 раза больше, чем в неоне, что ослабляет вероятность процесса примерно в 10^4 раз.

В сильных световых полях возможна многофотонная ионизация (МФИ). МФИ, детектируемая по изменению проводимости плазмы, наблюдалась, например, при регистрации атомов O и H ^{20, 99} и в ⁵⁸ при регистрации PO и NO.

Применение двух лазеров для ступенчатого возбуждения через реальный уровень требует значительно меньших мощностей ^{54, 100, 101}. Одновременное просвечивание на двух резонансных переходах с общим уровнем может приводить к значительному увеличению ОГЭ по сравнению со случаями просвечивания на любой из этих частот отдельно (двойной резонанс).

В табл. I сопоставлены чувствительности и пределы обнаружения ряда элементов в воздушно-водородном пламени при одно- и двухступенчатой схемах ¹⁰⁰. Чувствительность измеряется в единицах изменения тока на одну частицу в окружении 10^9 частиц растворителя (нА/ррб), предел обнаружения D — в частицах на 10^9 частиц растворителя. Лазеры на длинах волн λ_1 и λ_2 работают в импульсном режиме с энергиями в импульсе Q_1 и Q_2 . E_i — энергии ионизации, E_0 — энергия состояния исходного для возбуждения из состояния E_1 излучением с длиной волны λ_1 , E_2 — энергия состояния, возбуждаемого из состояния E_1 излучением с длиной волны λ_2 . Увеличение чув-

Таблица I

Увеличение чувствительности при двухступенчатом возбуждении

Элемент	Cu	Fe	Na	Элемент	Cu	Fe	Na
E_1 , см ⁻¹	62 317	63 700	41 449	λ_2 , нм	453,1	538,3	568,8
E_0 , см ⁻¹	11 203	7 377	0	E_2 , см ⁻¹	52 849	53 353	34 549
λ_1 , нм	510,6	364,8	589,0	Q_2 , мкДж	110	17	56
E_1 , см ⁻¹	30 784	34 782	16 973	S_{1+2} , нА/ррб	0,016	0,07	1 000
Q_1 , мкДж	150	180	26	D , ррб	500	100	0,04
S_1 , нА/ррб	10 ⁻⁵	4·10 ⁻³	1,5	$\frac{S_{1+2}}{S_1}$	1 600	18	690
D , ррб	10 ⁶	2·10 ³	6				

ствительности при двухступенчатом возбуждении $\sim 10-10^3$. В ¹⁰², ¹⁰³ акцентируется внимание на частотной селективности двойного ОГ резонанса, что существенно для исследований сложных спектров. В этих же работах рассмотрены различные варианты метода, в том числе когда общим является верхний или нижний уровни. Рассмотрен случай, когда два оптических перехода имеют близкие по энергиям состояния, связанные столкновительным обменом. Такая модификация может быть полезна для изучения релаксационных процессов. В ¹⁰⁴ исследован резонанс ОГЭ при одновременном просвечивании плазмы лазером и микроволновым излучением (оптический микроволновый резонанс).

3.5. Условия просвечивания и локализация ОГЭ

При наблюдении ОГЭ в неоднородном объекте возникает задача нахождения вклада различных зон. Очевидно решение в двумерном случае, когда в различных сечениях (x , y), нормальных к выбранному направлению Z , важнейшие характеристики сохраняются. Перемещая луч параллельно Z , можно непосредственно зондировать объект. Такое сканирование проводилось, например, в ⁴, ³⁴, ⁷⁵ (см. рис. 12).

В общем, трехмерном случае определенные результаты дает фокусировка лазерного пучка, что применялось, например, в ¹⁰⁵. Однако пространственное разрешение при этом невелико, и трудно гарантировать отсутствие вклада нефокусированной части луча.

Значительно лучшие результаты достигаются при двухфотонном возбуждении в скрещенных лазерных пучках. Так, при определении концентрации атомов Н в пламени ¹⁰⁶ возбуждение линии L_{α} осуществлялось двумя пучками света с длинами волн $\lambda_1 = 224$ нм и $\lambda_2 = 266$ нм. Один из пучков (λ_1 или λ_2) ответстен и за завершение процесса ионизации с возбужденного уровня. Появляется также возможность независимо контролировать процессы возбуждения и ионизации, поскольку скоростью одного зависит от произведения, а другого — от суммы интенсивностей пучков.

Методы субдоплеровской спектроскопии с пересечением лучей (правда, обычно под малым углом) могут обеспечить сравнительно неплохую локализацию ОГЭ ⁴⁷. Это же, видимо, справедливо и при ОГ регистрации вырождения уровней; в частности, возможно выделение участков плазмы при перемещении во внешнем неоднородном магнитном поле.

Отметим, наконец, возможность перехода от интегрального (по лучам просвечивания) ОГЭ к локальному при преобразовании Радона на основе современных методов вычислительной томографии ¹⁰⁷, ¹⁰⁸. Возможно применение принципов атомно-спектральной томографии ¹⁰⁹, когда набор лучей ограничен (по техническим причинам), но недостающая информация пополняется за счет частотного сканирования.

4. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ОПТОГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

4.1. Атомная ОГ спектроскопия

ОГ спектры исследованы для большого числа элементов, указанных ниже. За основу взяты данные ⁴⁷, дополненные нами:

Н (1, 5)					He (1, 3)
Li (3, 5)	Be (4)	B (5)	O (5)		Ne (1, 3)
Na (3—6)	Mg (4, 5)	Al (5)			Ar (1, 3)
K (3—5)	Ca (3—5)	Sc (5)	Ti (5), V (5)	Cr (5)	Mn (3, 5), Fe (5), Co (3—5), Ni (5)
Cu (3, 5)		Ga (3—5)			Kr (1, 2)
Rb (4, 5)	Sr (1—3)	Y (3, 5)	Zr (3)	Mo (3)	
Ag (5)	Cd (5)	In (3)	Sn (5)		Xe (2)
Cs (1, 2, 4, 5)	Ba (1, 3—5)	La (3)			
Au (5)	Hg (1)	Tl (5)	Pb (5)	Bi (5)	
Sm (3)	Eu (3, 4)	Tu (5)	Yb (3, 4)	U (3)	Lu (5)

Номера в скобках указывают объекты, в которых исследовался ОГЭ: 1 — разрядная трубка с постоянным током, 2 — ВЧ разряд, 3 — полый катод, 4 — термодиод, 5 — пламя, 6 — разреженный газ.

Помимо прикладных аспектов (диагностика, анализ и т. д.), ОГЭ нашел применение для исследования атомных структур. Высокая чувствительность метода определяет направленность этих работ — спектроскопия возбужденных состояний, малых примесей, ионов, переходов с малыми вероятностями и т. д., когда обычные абсорбционные и эмиссионные измерения затруднены из-за малости отношения сигнал/шум. Ограничимся отдельными примерами.

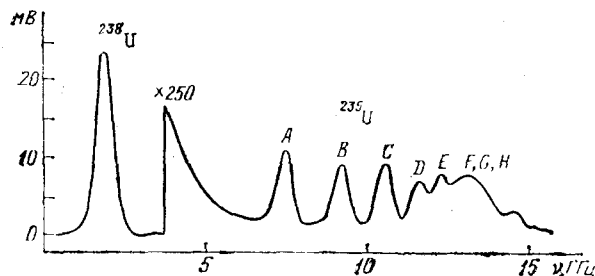


Рис. 16. ОГ спектр урана ¹¹⁹.
Буквами отмечены компоненты СТС ²³⁸U

В ¹⁰¹ исследуется спектр состояний Ba в области 5,2—7 эВ. Идентифицированы и определены энергии для 636 новых уровней с главным квантовым числом до $n = 45$, с $J = 0—5$, причем для уровней с $n \leq 25$ разрешена тонкая структура. Исследованы спектры ридберговских состояний щелочных металлов. Определены энергии уровней и изотопические сдвиги ³⁹, ⁴⁰, ⁴¹K ^{110—113}, ^{6,7}Li ¹¹⁴, ⁸⁵Rb ¹¹³, ¹¹⁵, ¹³³Cs ¹¹⁶. Обнаружена существенно немонотонная зависимость величины квантового дефекта от n для серии nD_J цезия ¹¹⁶. Изотопическое смещение в строении ³⁸, ⁸⁶Sr исследовано для нейтрального и для ионизованного атомов ¹¹⁷.

Характерное для ОГЭ высокое отношение сигнал/шум даже для очень слабых переходов предлагается использовать в перспективе в экспериментах по обнаружению нарушения четности при переходе Cs(6s — 7s) ²⁰.

В ¹¹⁸, ¹¹⁹ исследован ОГ спектр урана в полном катоде. Несмотря на малое содержание ²³⁵U ($\sim 0,3\%$), уверенно регистрируются его спектры. ОГЭ на-

блюдается и на переходах U_{II} . На рис. 16 приведен спектр урана в области 591,5 нм, где разрешены компоненты сверхтонкой структуры (СТС) и изотопическое смещение $^{235}\text{U} - ^{238}\text{U}$.

С увеличением главного квантового числа проявляются эффекты возмущения уровней при взаимодействии состояний, сходящихся к различным ионизационным пределам. Измерения для большой последовательности уровней позволяют сопоставить данные с существующими теориями. Так, в 120 отмечается несоответствие экспериментальных данных для Ва результатам многоканальной теории квантового дефекта. Возмущение состояний сильно сказывается на характере СТС. Измерения проводятся, главным образом, с разрешением, не ограниченным доплеровским уширением, определяются константы СТС и перемешивания состояний (первые исследования СТС перехода $^3\text{He}(2^3p - 3^3D)$ ОГ методом выполнены в 83). Для высоких уровней по мере их сближения возникают взаимодействия компонент мультиплетов с различными главными квантовыми числами, но с одинаковыми значениями полного углового момента (n -перемешивание). Эффект становится заметным при $n \geq 100$ и экспериментально зарегистрирован по ОГ спектру $\text{Sr } ^{66}$ (регистрируются уровни с $n \leq 160$). В $^{121}, ^{122}$ исследуется диамагнитное поведение ридберговских состояний во внешних полях, когда сила Лоренца, действующая на внешний электрон, становится сравнимой с кулоновской силой взаимодействия электрона с атомным остовом.

О некоторых применениях ОГЭ в поляризационной спектроскопии уже говорилось выше.

4.2. Молекулярная ОГ спектроскопия

Хотя большинство публикаций посвящено исследованиям атомных спектров, появилось уже значительное число работ по изучению молекулярных ОГ спектров. Основным направлениям этих исследований посвящены недавние обзоры $^{22}, ^{123}$. В табл. II суммированы и дополнены результаты $^{22}, ^{123}$. Как и в атомной спектроскопии, достоинства ОГ регистрации спектров молекул проявляются на переходах с малой оптической плотностью. Ограничимся несколькими примерами.

Характерны исследования 15 структуры полос поглощения радикалов НСО на переходах, заканчивающихся в состоянии преддиссоциации. Ширины линий дают информацию о вероятности преддиссоциации. При этом метод оптического поглощения неприменим из-за малой плотности радикалов. По оценкам 15 , чувствительность ОГ метода примерно в 10^5 раз выше оптического абсорбционного. Так как НСО имеет преддиссоциативное первое возбужденное состояние, применение метода лазерной флуоресценции затруднено. Оптикоакустическое детектирование также затруднено из-за малой плотности и разрядных шумов.

В N_2 ОГ методом впервые идентифицированы полосы систем $b^1\Sigma_u^+ - a'^1\Sigma_g^+ ^{103}$ и $c_s^1\Sigma_u^+ - a'^1\Sigma_g^+ ^{45}$, получены спектры полос Ледбеттера $s_4^1\Pi_u - a'^1\Sigma_g^+$ без доплеровского уширения.

Примеры ОГ спектров в ИК области, полученные с помощью диодных лазеров, см. на рис. 8. В 104 для записи спектров NH_3 использовался N_2 -лазер, перестраиваемый в надпороговой зоне усиления выделенного колебательно-вращательного перехода. Высокая мощность генерации ($\sim 1,5$ Вт) позволяет сравнительно просто получать контур линий NH_3 без доплеровского уширения в режиме насыщенного поглощения. В 104 используется метод двойного оптически-микроволнового резонанса, когда частота СВЧ соответствует переходу между состояниями инверсионного удвоения. Однако достигаемое за счет резонанса изменение величины ОГЭ при сканировании частоты микроволнового излучения мало из-за эффективного столкновительного обмена между уровнями даже при низких плотностях газа.

Исследования молекулярных ОГ спектров

Молекулы	Спектральная область, нм	Литература	Примечания
Cs ₂	620—650	11	Диод. Первые наблюдения молекулярных ОГ спектров
In ₂ , Yb ₂ , CsKr, CsAr, Cs ₂ Kr	390—660	124—126	Диод. Электронные переходы эксимеров и эксиплексов. Гибридные резонансы возбуждения атомов через промежуточные диссоциативные состояния молекул
LaO, YO, ScO	360—630	129	Пламя. Идентификация новых переходов.
N ₂	563—615	130	Разряд постоянного тока. 1 ⁺ -система и полосы Ледбеттера (с ⁴ Π — а ⁴ Σ)
	598	45	Разрешение без доплеровского ограничения, ВЧ разряд
	585—605	45, 131	ВЧ разряд. Идентификация новых полос
	595—615	103	Полый катод. Двойной оптический резонанс. Идентификация новых полос
H ₂	573—610	130	Разряд постоянного тока. Идентификация новых переходов между состояниями 2p ³ Π и состояниями вблизи границы диссоциации
I ₂	520—630	132, 133	Слаботочный разряд постоянного тока. В—Х-полосы. Пространственное разрешение. Спектральное разрешение ограничено доплеровским уширением
	575—610	134	Спектры среднего разрешения
CO	532	133, 135	Диод. Определение энергии сродства электрона
	640—660	136	D ³ Δ — A ³ Π-полосы
	550	137	Колебательно-вращательные генерационные переходы в активной среде СО-лазера
NH ₂	570—615	130	Разряд постоянного тока. Первые наблюдения свободных радикалов
	596—605	22	Разрешение, ограниченное доплеровским уширением. Разряд постоянного тока
NO ₂	580—610	131	ВЧ разряд
	570—600	71, 130, 131	Разряд постоянного тока. ВЧ разряд
HCO	6200	19	Диодный ИК лазер. Разряд постоянного тока
	580—620	15	ВЧ разряд в CH ₃ CO. Исследование скоростей преддиссоциации
CN	643—682	22	A—X-полосы.
NH ₃	9500	104	Разряд постоянного тока, полый катод, ВЧ разряд. N ₂ O-лазер. Разрешение без доплеровского ограничения. Двойной оптически-микроволновый резонанс
	9500	19	Диодный ИК лазер. Разряд постоянного тока
	580—630	131	ВЧ разряд
He ₂	11250—9200	70	ВЧ разряд, CO ₂ -лазер с дискретной перестройкой
CO ₂	585—588	22	Ридберговские переходы
	9300—10800	68, 138—140	Колебательно-вращательные переходы в активной среде CO ₂ -лазера
D ₂ O, H ₂ CO, SO ₂ , H ₂ S, H ₂ O ₂	9700—9100	70	ВЧ разряд. CO ₂ -лазер с дискретной перестройкой. Идентификация переходов, поиски переходов для лазеров дальней ИК области с оптической накачкой
N ₂ ⁺	390	34	(0,0)-полосы перехода X ² Σ — В ² Σ. Первые наблюдения ОГ спектров молекулярных ионов.
CO ⁺	490	34	(0,0)-полоса перехода X ² Σ — A ² Π
NO	270—317	58	Пламя. Многофотонная ионизация
PO	302—334	58	То же

4.3. Детектирование излучения

Первое, по-видимому, предложение об использовании разрядной ячейки как детектора резонансного излучения было сделано и экспериментально подтверждено на примере ИК линии гелия $\lambda = 2058,1$ нм¹⁴¹. В этой же работе высказывалось предложение об ОГ детектировании линий Hg. Более поздние эксперименты¹⁴² показали, что селективность такого способа детектирования высока ($\sim 0,1$ см⁻¹). Если, например, в качестве детектора используется полый катод, заполненный He⁴, то излучение лампы, наполненной He³, практически не регистрируется. Используя высокое отношение сигнал/шум, характерное для ОГЭ, и селективность, авторы^{52, 143} применили газоразрядную ячейку для регистрации поглощения излучения в методе внутрирезонансной лазерной спектроскопии. Эксперименты показали, что такой детектор дает выигрыш около порядка величины по пределу обнаружения по сравнению с ФЭУ.

4.4. Стабилизация частоты лазеров, калибровка длин волн

При активной стабилизации частота генерации лазера «привязывается» к некоторому реперу. Сигнал в систему обратной связи (АПЧ) поступает с фотоприемника. В непрерывных газовых лазерах это обычно осуществляется по центру контура усиления самого лазерного перехода. Сигнал ошибки для системы АПЧ вырабатывается при модуляции длины резонатора. ОГЭ позволяет отказаться от фотоприемников, активная среда играет и роль детектора. Такая схема была реализована впервые в¹³⁸ для стабилизации частоты генерации газоразрядного СО₂-лазера по центру контура усиления. Характерные изменения напряжения на разрядной трубке, связанные с поисковым сигналом, в условиях¹³⁸ составляли ~ 10 В, или $\sim 0,25\%$ полного напряжения. Усовершенствованная электронная схема стабилизации частоты генерации СО₂-лазера с помощью ОГЭ описана в¹³⁹. Оптимизация условий позволила⁶⁸ реализовать долговременную частотную нестабильность $\sim 5 \cdot 10^{-9}$. Если в^{68, 138, 139} исследовались лазеры с небольшими давлениями газа в активной среде (10—30 торр), то в¹⁴⁰ стабилизировалась частота волноводного СО₂-лазера с давлением в активной среде 180 Торр. При этом чувствительность ОГЭ достаточна для обеспечения нестабильности частоты ~ 1 МГц (относительная нестабильность $\sim 10^{-8}$). Судя по результатам различных авторов, применение ОГЭ приводит, по порядку величины, к тем же значениям нестабильностей, что и при использовании фотоприемников. Об исследованиях по стабилизации частоты He — Ne-лазера с помощью СГЭ см., например,^{144, 145}.

ОГЭ для частотной стабилизации газовых лазеров используется не только в лабораторных, но уже и в коммерческих лазерах¹⁴⁶, в том числе в отечественном СО₂-лазере ЛГ-74. При такой схеме стабилизации сам контур усиления генерационного перехода играет роль частотного дискриминатора. Для обострения дискриминатора в лазерах с неоднородно уширенным переходом может быть использован лэмбовский провал или обращенный провал в резонансно поглощающей ячейке в резонаторе⁷⁹. Может применяться и внerezонаторная разрядная ячейка¹⁴⁷. Такие ячейки используются и для стабилизации и измерения частоты генерации широкополосных лазеров на красителях¹⁴⁸⁻¹⁵⁰. Поисковый сигнал вырабатывается при сканировании угла наклона внутрирезонаторного эталона, а сигнал ошибки вырабатывается обычным образом на синхронном детекторе. Характерные сигналы на входе в синхронный детектор 5—100 мВ при мощностях генерации 0,1—0,2 Вт. Стабилизация в этом случае происходит на дискретных частотах из зоны перестройки. В¹⁴⁸ использовались линии неона (588,2 нм), натрия (589 нм и 616,1 нм) и бария (553,5 нм). Нестабильность длины волны при этом не более 10^{-5} нм (относительная нестабильность частоты $\sim 2 \cdot 10^{-8}$). Ввиду мно-

гочисленности резонансных линий поглощения в полых катодах, в интересном для лазеров на красителях диапазоне длин волн такой подход весьма перспективен. Отмечается ²⁰, что стабилизация осуществима даже на линиях с очень слабым поглощением.

В ¹⁵¹ обсуждался вопрос о спектральной калибровке и определении ширины линии излучения перестраиваемых лазеров. Для ОГ стабилизации и измерения длины волны лазера удобен разряд с полым катодом с линиями урана ¹⁵² в ИК, видимой и УФ областях. Автоматизированная система калибровки по 25 линиям в области 580—800 нм с помощью неоновой лампы описана в ¹⁵³.

В ¹⁵⁴ указывается на полезность калибровок по ОГ спектрам радикалов в разряде, в частности, для контроля состава атмосферы. Один из возможных путей развития метода ОГ стабилизации и калибровки лазерной частоты состоит в использовании внерезонансных разрядных ячеек в магнитном поле. Это дает возможности контролируемого перемещения частотного репера и выработки сигнала ошибки системы АПЧ без паразитной модуляции излучения при сканировании положения элементов лазерного резонатора.

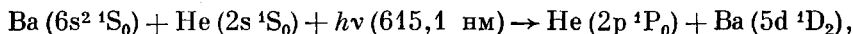
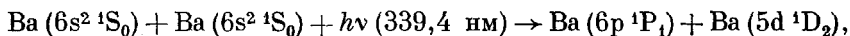
4.5. Исследование элементарных процессов

Само обнаружение ОГЭ в разряде, как упоминалось, было связано с исследованием процессов пеннинговской ионизации ⁶ и процессов типа $A^* + A \rightarrow A_2^* + e$, $A^* + A \rightarrow A_2^* \rightarrow A^+ + A^-$. Их изучение продолжается и до последнего времени (см., например, ¹⁵⁵).

В ^{133, 135, 156–158} методом, близким по своей сущности к ОГ спектроскопии, проводятся исследования процессов в электроотрицательных газах. Регистрируемый электрический сигнал возникает под действием излучения СО₂-лазера или при резонансном комбинационном рассеянии света твердотельного лазера и лазера на красителе и объясняется тем, что скорость диссоциативного захвата электрона зависит от степени колебательного возбуждения молекулы. Исследованы молекулы SF₆, CCl₂F₂, I₂. В ^{60, 158} исследуется образование отрицательных ионов при столкновениях оптически возбужденных атомов Na(4d) с молекулами O₂, SF₆, CH₃Br, CCl₂F₂ и определены константы скоростей. Анализ данных позволяет ⁶⁰ сделать вывод о применимости теории Ландау — Зинера неадиабатических переходов в системе молекулярных термов.

Действенным оказывается ОГ метод при исследовании двухфотонной диссоциации ^{124–128}. Вначале происходит возбуждение молекулы в отталкивательное или преддиссоциативное состояние, а затем фотовозбуждение атома в ридберговское состояние, из которого он ионизируется при тепловых столкновениях. Если даже молекула имеет широкую полосу возбуждения, то результирующий ОГЭ носит резонансный характер (гибридные резонансы). Это позволяет, в частности, исследовать селективность заселения состояний атомов при диссоциации.

В ¹⁵⁹ ОГЭ используется для исследования поглощения при лазерно-индуцированных столкновениях с диполь-дипольным взаимодействием, приводящих к перераспределению частиц по уровням:



причем последняя реакция наблюдалась впервые. Предполагается применить этот метод и для исследования мультипольных взаимодействий, многофотонных процессов и взаимодействий с переносом заряда при столкновениях в световом поле.

Бездоплеровская ОГ спектроскопия позволяет с высокой точностью исследовать ударное уширение и сдвиги линий (см., например, ¹⁶⁰). Измерены вероятности столкновительной ионизации из ридберговских состояний

атомов ¹⁶¹. Можно также упомянуть об исследованиях с помощью ОГЭ реакций частиц с ориентированными спиновыми моментами ¹⁶², определении скоростей колебательной релаксации молекул ¹⁶³, энергии сродства при фотоотрыве электронов ¹⁶⁴ и др.

4.6. Количественная спектроскопия и диагностика плазмы

Существующие на сегодня данные свидетельствуют о том, что, вообще говоря, оптические абсорбционные и ОГ спектры не подобны друг другу (см., например, рис. 2, 6 и ¹⁶⁵). Это связано с тем, что ОГЭ зависит не только от количества поглощенного света, но и от механизма изменения проводимости объекта с участием верхнего уровня перехода. Из этих качественных соображений можно ожидать, что подобие оптических и ОГ линейчатых спектров должно наблюдаться для переходов с общим верхним уровнем, либо когда верхние уровни находятся в близких условиях. Последнему условию отвечают, например, молекулярные спектры с их тонкой вращательной структурой. Система вращательных уровней в широких пределах вращательных квантовых чисел, как правило, компактна и эффективно «перемешивается» столкновениями, что в обычной спектроскопии используется для определения температуры газа. Систематически эти возможности пока не исследованы. Укажем на измерения ³⁴ интенсивностей во вращательной структуре ОГ спектров N_2^+ ($B^2\Sigma, v' = 0 \rightarrow X^2\Sigma, v = 0$) в затрудненном разряде. Наблюдалось чередование 2 : 1 интенсивностей вращательных линий в соответствии с ядерным спином. Совокупности линий для ионов с одинаковой ориентацией ядерных спинов имеют интенсивности, соответствующие больцмановскому распределению по вращательным уровням. Величины ОГ сигналов пропорциональны интенсивностям просвечивающего излучения. Это определенно свидетельствует о возможностях количественных исследований неравновесной плазмы по линейчатым ОГ спектрам.

Самостоятельный раздел количественной спектроскопии и диагностики плазмы представляет исследование контуров линий. Такие исследования выполнялись уже в первых публикациях по ОГ спектроскопии с помощью лазера ^{17, 21}. В разделе 2.3 отмечалось, что из простой двухуровневой модели при малых поглощениях в ВЧ разряде следует пропорциональность оптических и ОГ контуров линий. Для двухуровневого атома из уравнений (2) — (5) также можно получить условие пропорциональности. В ряде работ это подтверждается экспериментально и используется, в частности, для измерений температуры газа по доплеровскому уширению (например, ^{75, 166}). Интересны исследования ³⁴, где определяются доплеровские ОГ профили линий молекулярных ионов с неизотропными распределениями по скоростям. По-видимому, такие работы могут иметь развитие в направлении определения полей скорости частиц в различных объектах путем решений обратной задачи, где исходным является доплеровский контур негауссовой, вообще говоря, формы, как это делается в эмиссионной спектроскопии ¹⁶⁷. Наряду с этим существуют данные ¹⁶⁵, свидетельствующие о существенных искажениях ОГ контуров. На рис. 17 приведены профили линии неона $\lambda =$

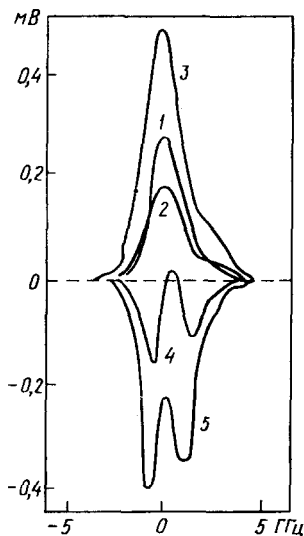


Рис. 17. ОГ контуры линии неона, переход $1s_2 - 2p_1$, $\lambda = 585,2$ нм в полом катодом ¹⁶⁵.

Давление 3 торр, ток (мА) = 20 (1), 100 (2), 300 (3), 400 (4) и 450 (5)

$= 585,2$ нм при различных токах в полном катоде. При токах менее 100 мА контуры, записанные как абсорбционным методом, так и ОГ методом, совпадают (асимметрия при малых токах связана с изотопическим сдвигом). По мере увеличения тока вид ОГ контура резко видоизменяется. Меняется полярность, возникает структура. Аналогичные эффекты наблюдались и в 19 для ИК области. В 165 отмечено, что нарушения наблюдаются, когда поглощение света плазмой сравнительно велико ($>20\%$). При больших оптических плотностях излучение на частотах крыльев линий эффективно взаимодействует с плазмой на всем пути луча, а излучение на частоте центра перехода приводит к ОГЭ, вызываемому в большей мере в зоне входа луча. В неоднородной плазме результирующий контур не может быть получен простым

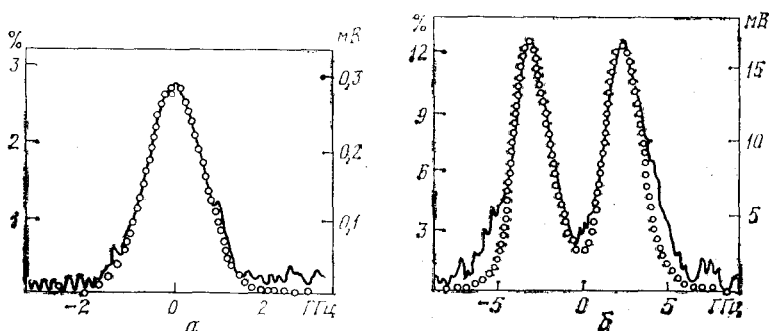


Рис. 18. Контурные линии неона.

Сплошные линии — оптическое поглощение, значки — ОГ сигнал. а — Полный катод, переход $1s_5 - 2p_5$, $\lambda = 597,5$ нм, ток 50 мА, давление 3 торр. б — Индикаторная неоновая лампочка, σ -компоненты перехода $1s_5 - 2p_4$, $\lambda = 594,4$ нм, магнитное поле 1600 Гс

усреднением по зонам. При малых оптических плотностях соответствие результатов по поглощению и по ОГ регистрации удовлетворительное. На рис. 18 приведены контуры спектральных линий неона 165 . В случае а поглощение перехода $1s_5 - 2p_5$ менее 3%. Ток разряда в полном катоде — 50 мА, давление — 3 торр. Случай б соответствует поглощению на зеемановских σ -компонентах перехода $1s_5 - 2p_4$ в индикаторной лампе. Магнитное поле 1600 Гс, ток 10 мА, поглощение в центре 12%. Совпадение абсорбционных и ОГ контуров удовлетворительное. Некоторые различия, по-видимому, связаны с малым отношением сигнал/шум в абсорбционных измерениях.

Таким образом, имеющийся к настоящему времени опыт показывает, что в ряде случаев ОГЭ может успешно использоваться для количественных измерений и диагностики плазмы. Наиболее обоснованными на данном этапе представляются приложения, связанные с регистрацией контуров линий при малых оптических плотностях.

4.7. Анализ состава вещества

Предложение об использовании ОГЭ в аналитических целях высказано впервые в 168 . С учетом высокой чувствительности метода такое применение представляется вполне естественным.

Соотношение возможностей ОГ метода и абсорбционной спектроскопии или иных, в том числе лазерных (индуцированная лазером флуоресценция, лазерное оптико-акустическое детектирование) оптических методов, методов комбинационного рассеяния или ЭПР, селективных по энергетическим состояниям атомов или молекул, вряд ли может быть универсальным. Оно зависит от механизма ОГЭ, типа перехода и объекта, в котором он проявляется, схемы реализации ОГЭ. Поэтому на данном этапе целесообразно ориентироваться на практически достигнутые результаты.

Исследования ⁴³ полых катодов с Na, U, Eu, Zr показывают, что флуктуации тока в цепи питания полого катода отработанной конструкции соответствуют статистическим шумам. Это устанавливает обнаружительную способность ОГ регистрации $\sim 10^6 \text{ см}^{-3}$ (или $\sim 10^2 \text{ см}^{-3}$ в метастабильных состояниях) для указанных элементов, что и достигается практически. В ¹⁶⁹ в разряде в полом катоде наблюдался ОГЭ, и записаны спектры поглощения ионов Ba⁺ и Eu⁺.

Большинство работ по анализу ОГ методом выполнено с помощью пламен. Это связано с экспрессностью, простотой, воспроизводимостью результатов. Отработанные методики ввода вещества в пламя позволяют проводить надежные калибровки и практически снимают обсуждавшиеся в предыдущем разделе трудности, связанные с количественными измерениями в неравновесных объектах. В табл. III приведены пределы обнаружения для ряда

Таблица III

Пределы обнаружения в пламени ¹⁷²⁻¹⁷⁵

Элемент	Длина волны ОГЭ, нм	Пределы обнаружения, нг/мл				
		ОГ	АБ	ЭМ	ФЛ _н	ФЛ _д
Ag	328,1	1	1	2	0,1	4
Al	309,3	0,1				
Au	242,8	1				
Ba	307,2	0,2	20	1	5	8
Bi	306,8	2	50	20 000	20	3
Ca	300,7	0,1	1	0,1	5	0,08
Cd	228,8	0,1				
Co	252,1	0,08				
Cr	298,6	2	2	2	0,5	1
Cr	301,8	2				
Cs	455,5	0,004				
Cu	282,4	100	1	0,1	8	1
Cu	324,8	100				
Fe	298,4	4				
Fe	302,1	2	4	5	10	30
Ga	287,4	0,07	50	10	100	0,9
Ga	294,4	0,1				
In	303,9	0,006	30	0,4		0,2
K	404,4	0,1				
Li	610,4	0,012				
Li	639,3	0,4				
Li	670,8	0,001	1	0,02		0,5
Lu	308,2	0,2	1	0,02		0,5
Mg	285,2	0,1	0,1	5	0,1	0,2
Mn	279,5	0,02	0,8	1	1	0,4
Na	285,3	0,05	0,8	0,1		0,1
Na	539,0	0,01				
Ni	300,2	0,08	5	20	3	2
Pb	280,2	0,6	10	100	10	13
Pb	283,3	0,09				
Rb	420,2	0,1				
Sc	301,9	0,2				
Sn	284,0	0,3				
Sn	286,3	2	20	100	50	
Sr	460,7	0,4				
Tl	291,8	0,09	20	20	8	
Ti	295,6	600				4
Tu	297,3	200				

элементов ОГ методом и пределы, достигнутые другими методами. Данные заимствованы, в основном, из ¹⁷²⁻¹⁷⁵. Для методов приняты обозначения: ОГ — оптогальванический, АБ — абсорбционный, ЭМ — эмиссионный,

ФЛ_н — флуоресцентный с использованием некогерентных источников света, ФЛ_л — флуоресцентный с применением лазеров. Типичные пределы обнаружения 10^{-3} — 10^2 нг/мл. В ряде случаев, например, для Rb, переходы между возбужденными состояниями дают более низкие пределы обнаружения, чем переходы из основного состояния. Во многих случаях пределы обнаружения ОГ методом заметно ниже, чем другими методами, а линейность по концентрации обеспечивается в пределах 10^4 — 10^5 и более. По оценкам¹⁷³ предел обнаружения, связанный с электрическими шумами в пламени, $\sim 10^5$ см⁻³. Для Li он достигнут.

Развитие этого метода анализа идет по пути оптимизации схем возбуждения, регистрации и геометрии объекта. Изучается влияние конфигурации электродов, скорости течения и состава газа, сопоставляются способы регистрации — по полному падению напряжения, по потенциалу зонда, по СВЧ поглощению. Разработан аналитический прибор¹⁷⁴ для работы с элементами в области 217—700 нм и динамическим диапазоном не менее 10^4 .

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имеющий уже давнюю историю оптогальванический эффект в плазме и газе переживает второе рождение после первых же работ по использованию лазеров для его наблюдения. Бурный рост интереса и числа публикаций на эту тему уже в короткое время привели к тому, что ОГ метод становится новым фундаментальным методом исследования плазменных сред. Используется ОГЭ и для активного влияния на свойства объектов, как, например, стабилизация частоты и мощности лазеров или на не обсуждавшиеся выше предложения по охлаждению плазмы³⁰ и разделению изотопов (см., например, ¹³, ¹⁷⁶, ¹⁷⁷). ОГЭ стал предметом обсуждения специальных конференций. По широте аспектов и приложений ОГЭ в плазме и газе может быть, пожалуй, сравним с фотоэлектрической спектроскопией примесей в полупроводниках¹⁷⁸ и другими хорошо известными применениями фотопроводимости твердых тел¹⁷⁹. В рамках данного обзора, однако, не было возможности провести подробное сопоставление этих физически родственных ситуаций.

Важное достоинство метода ОГ регистрации — высокая чувствительность и селективность к квантовым состояниям частиц. Поэтому практика исследований и применений ОГЭ, в том числе для исследований элементарных процессов, диагностики, структуры атомов и молекул и др. будет, несомненно, расширяться. Во многих случаях ОГ метод может использоваться в комбинации с традиционными методами. Потенциальные возможности ОГ методов вряд ли близки к насыщению. Вместе с тем, вопрос о чувствительности ОГ метода и о предельных соотношениях сигнал/шум в сравнении с методами прямых абсорбционных измерений, лазерно-индуцированной флуоресценции, оптико-акустических измерений и др. заслуживает более детального и тщательного анализа. Общие соображения в этом направлении были высказаны в²², причем подчеркивалось преимущество ОГ метода. Однако ограничения метода, связанные с шумами, изучены недостаточно и лишь для некоторых частных случаев разрядов в полом катоде⁴³ и некоторых режимах положительного столба тлеющего разряда¹⁸⁰, ¹⁸¹.

Уместно подчеркнуть, что описанные в этом обзоре методы ОГ спектроскопии в целом ряде случаев тесно смыкаются с другими, несколько отличными по экспериментальному решению методами исследования, интенсивно развиваемыми в последние годы. Среди них, в первую очередь, можно назвать обладающие уникальными возможностями методы многоступенчатой фотоионизационной спектроскопии, позволяющие детектировать единичные атомы и молекулы¹⁸²⁻¹⁸⁴. Сюда же следует, видимо, отнести и уже упоминавшиеся методы⁶⁰, ¹³³, ¹³⁵, ¹⁵⁷, ¹⁵⁸ с прямой регистрацией ионов.

Довольно простая в своей основе природа эффекта сочетается со сложным и разветвленным механизмом формирования особенностей ОГ сигнала,

особенно в неравновесных условиях. Количественное описание оказывается пока возможным лишь для некоторых простейших случаев и объектов. Требуется дальнейшие экспериментальные исследования и развитие теоретических моделей явления, что, несомненно, приведет к появлению новых и развитию уже наметившихся возможностей.

Авторы приносят благодарность В. С. Воробьеву, Е. А. Юкову и Ю. Я. Кузякову за полезные обсуждения, а также Ю. Б. Удалову и С. Н. Цхаю за помощь в подборе библиографии.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

Институт теоретической и прикладной механики
СО АН СССР, Новосибирск
ВЦ СО АН СССР, Красноярск

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая лазерная спектроскопия /Под ред. Н. Оменетто.— М.: Мир, 1982.
2. Rockney B. H., Cool T. A., Grant E. R.— Chem. Phys. Lett., 1982, v. 87, p. 141.
3. Mallard W. G., Miller J. H., Smyth K. C.— J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 3483.
4. Зайцев Н. К., Шапарев Н. Я. Препринты ИФ СО АН СССР №№ 207—209Ф.— Красноярск, 1982.
5. Foote P. D., Mohler F. L.— Phys. Rev., 1925, v. 26, p. 195.
6. Penning F. M.— Physica, 1928, v. 8, p. 137.
7. Kenty C.— Phys. Rev., 1950, v. 80, p. 95.
8. Meissner K. W., Miller W. F.— Ibidem, 1953, v. 92, p. 896.
9. Ионих Ю. З., Пенкин Н. П., Самсон А. В.— Вестн. ЛГУ. Сер. физ., хим., 1976, № 4, вып. 1, с. 51.
10. Collins C. B., Johnson B. W., Popescu D., Musa G., Pascu M. L., Popescu I.— Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 8, p. 2197.
11. Popescu D., Pascu M. L., Collins C. B., Johnson B. W., Popescu I.— Ibidem, p. 1666.
12. Green R. B., Keller R. A., Luther G. G., Shenk P. K., Travis J. C.— Appl. Phys. Lett., 1976, v. 29, p. 727; J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 68, p. 1517.
13. Bridges W. B.— JOSA, 1978, v. 68, p. 352.
14. Зайцев Н. К., Шапарев Н. Я. Авторское свидетельство № 678948 (СССР, 1977) — Бюлл. изобретений, 1981, № 29, с. 283.
15. Vasudev R., Zare R. N.— J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 5267.
16. Al-Chalabi S. A. M., Stewart R. S., Illingworth R., Ruddock I. S.— J. Phys. Ser. D, 1983, v. 16, p. 115.
17. Jackson D. J., Arimondo E., Lawler J. E., Hänsh T. W.— Opt. Commun., 1980, v. 33, p. 51.
18. Webster R. C., Mensies R. T.— J. Chem. Phys., 1983, v. 78, 2121.
19. Goldsmyth J. E. M.— Ibidem, p. 1610.
20. Roesh L. Ph.— Opt. Commun., 1983, v. 44, p. 259.
21. Johnston T. F.— Laser Focus, 1978, v. 14, p. 58.
22. Webster R. C., Rettner C. T.— Ibidem, 1983, v. 19, p. 41.
23. Goldsmyth J. E. M., Lawler J. E.— Contemp. Phys., 1981, v. 22, p. 235.
24. Webster R. C.— Rev. Sci. Instr., 1983, v. 54, p. 1454.
25. Грановский В. Л. Электрический ток в газе.— М.: Наука, 1971.
26. Pepper D. M.— IEEE J. Quantum Electron., 1978, v. 11, 971.
27. Maeda M., Nomiyama Y., Miyazoe Y.— Opt. Commun., 1981, v. 39, p. 64.
28. Lawler J. E.— Phys. Rev. Ser. A, 1980, v. A22, p. 1025.
29. Doughty D. K., Lawler J. E.— Ibidem, Ser. A, 1983, v. 28, p. 773.
30. Шапарев Н. Я., Зайцев Н. К., Пушкарев В. А. Препринт ИФ им. Л. В. Киренского АН СССР № 274Ф.— Красноярск, 1984.
31. Энгель А. Ионизованные газы.— М.: ИЛ, 1959, с. 244.
32. Doughty D. K., Lawler J. E.— Appl. Phys. Lett., 1983, v. 42, p. 234.
33. Zalewski E. F., Keller R. A., Engelman R.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 1015.
34. Walkup R., Dreufus R. W., Avouris Ph.— Phys. Rev. Lett., 1983, v. 50, p. 1846.
35. Erez G., Lavi S., Miron E.— IEEE J. Quantum Electron., 1979, v. 15, p. 1328.
36. Shuker R., Ben-Amar A., Erez G.— Opt. Commun., 1982, v. 42, p. 1982; J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-35.

37. Ben-Amar A., Frez G., Shuker R.— J. Appl. Phys., 1983, v. 54, p. 3688.
38. Dreze C., Demers Y., Gagne J. M.— J. Opt. Soc. Amer., 1982, v. 72, p. 912.
39. Gagne J. M., Demers Y., Pianarosa P., Dreze C.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-355.
40. Keller R. A., Warner B. E., Zalewski E. F., Dyer P., Engleman R. Jr., Palmer B. A.— Ibidem, p. C7-23.
41. Smyth K. C., Keller R. A., Crim E. F.— Chem. Phys. Lett., 1978, v. 55, p. 473.
42. Kopeika N. S.— Appl. Opt., 1982, v. 21, p. 3989.
43. Keller R. A., Zalewski E. F.— Ibidem., 1980, v. 19, p. 3301.
44. Stanciulescu C., Bobulescu R., Surmeian A., Popescu D., Popescu I., Collins C. B.— Appl. Phys. Lett., 1980, v. 37, p. 888.
45. Suzuki T., Kakimoto M.— J. Mol. Spectr., 1982, v. 93, p. 423.
46. Suzuki T.— Opt. Commun., 1981, v. 38, p. 364.
47. Camus P.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-87.
48. Bulyshev A. E., Preobrazhensky N. G.— In: XII SPIG-84: Contributed Papers.— Sibenik, Yugoslavia, 1984, p. 481.
49. Булышев А. Е., Преображенский Н. Г.— ДАН СССР, 1985, т. 279, с. 1357.
50. Henriksen B. B., Keefer D. R., Clarkson M. H.— J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 5460.
51. Nippolt M. A., Green R. B.— Appl. Opt., 1981, v. 20, p. 3206.
52. Zalewski E. F., Keller R. A., Apfel C. T.— Ibidem, p. 1584.
53. Новодворский О. А.— Механизмы ионизации и формирования оптогальванического сигнала в пламени при воздействии резонансного излучения; Автореферат канд. диссертации.— М.: МГУ, 1984.
54. Gonchakov A. S., Zorov N. B., Kuzyakov Yu. Ya., Matveev O. I.— Anal. Lett., 1979, v. 12, p. 1037; Ж. аналит. хим., 1982, т. 37, с. 520.
55. Schenk P. K., Travis J. C., Turk G. C.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-75; Progr. Anal. Atom. Spectr., 1984, v. 7, p. 241.
56. Berthoud Th., Drin N., Lipinsky J., Camus P.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C4-67.
57. Berglind T., Casparsson L.— Ibidem, p. 329.
58. Smyth K. C., Mallard W. G.— J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 1779.
59. Новодворский О. А., Зоров Н. Б., Кузяков Ю. Я., Паливода А. П.— В кн.: Тезисы докладов XIX Всесоюзного съезда по спектроскопии.— Томск, 1983, т. 5, с. 17.
60. Beterov I. M., Fateev N. N.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-487.
61. Hertz G.— Zs. Phys., 1923, Bd. 18, S. 307.
62. Kingdon K. H.— Phys. Rev., 1923, v. 21, p. 408.
63. Popescu D., Popescu I., Richter J.— Zs. Phys., 1969, Bd. 226, p. 160.
64. Смирнов Б. М.— Возбужденные атомы.— М.: Энергоиздат, 1982.
65. Harvey K. C.— Rev. Sci. Instr., 1981, v. 52, p. 104.
66. Beigang R., Timmerman A.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-137.
67. Niemax K., Lorenzen C. J.— Opt. Commun., 1983, v. 44, p. 165.
68. Moffat S., Smith A. L. S.— Ibidem, 1981, v. 37, p. 119.
69. Moffat S., Smith A. L. S.— J. Phys. Ser. D, 1984, v. 17, p. 59.
70. Munchausen R. E., May R. D., Hill G. W.— Opt. Commun., 1984, v. 48, p. 317.
71. Зайцев Н. К., Шапарев Н. Я.— ЖТФ, 1985, т. 55, с. 210.
72. Nowicki R., Pienkowski J.— J. Phys. Ser. D, 1982, v. 15, p. 1165.
73. Smith A. L. S., Moffat S.— Ibidem, 1984, v. 17, p. 71.
74. Arimondo E., Di Vito M. G., Inguscio M.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-267.
75. Van Veldhuisen E. M. The Hollow Cathode Glow Discharge Analyzed by Optogalvanic and Other Studies: Thesis.— Eindhoven, 1983.
76. Атутов С. Н., Ермолаев И. М., Шалагин А. М.— Письма ЖЭТФ, 1984, т. 40, с. 374.
77. Гельмуханов Ф. Х., Шалагин А. М.— Квант. электрон., 1981, т. 8, с. 590.
78. Пархоменко А. И., Прокопьев В. Е.— Опт. и спектр., 1982, т. 53, с. 1000.
79. Летохов В. С., Чеботаев В. П.— Принципы нелинейной лазерной спектроскопии.— М.: Наука, 1975.
80. Goldsmyth J. E. M., Ferguson A. I., Lawler J. E., Shawlow A. L.— Opt. Lett., 1979, v. 4, p. 230.
81. Lorenzen C. J., Weber K. H., Niemax K.— Opt. Commun., 1980, v. 33, p. 271.
82. Niemax K.— Acta Phys. Pol. Ser. A, 1982, v. 61, p. 517.
83. Lawler J. E., Ferguson A. I., Goldsmyth J. E. M., Jackson D. J., Shawlow A. L.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 42, p. 1046.

84. Hänsch T. W., Lyons D. R., Schawlow A. L. et al.— Opt. Commun., 1981, v. 38, p. 47.
85. Wieman C., Hänsch T. W.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 1170.
86. Teets R. E., Kowalski F. V., Hill W. T. et al.— Proc. SPIE, 1977, v. 113, p. 80.
87. Dabkiewicz Ph., Hänsch T. W.— Opt. Commun., 1981, v. 38, p. 351.
88. Julien L., Pinard M.— J. Phys. Ser. B, 1982, v. 15, p. 2881.
89. Pinard M., Julien L.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-129.
90. Lyons D. R., Schawlow A. L., Yan G. Y.— Opt. Commun., 1981, v. 38, p. 35.
91. Belfrage Ch., Grafstrom P., Kroll S., Svanberg S.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-169.
92. Series G. W.— Comm. At. and Mol. Phys., 1981, v. 10, p. 199.
93. Pendrill L. R., Pettersson M., Osterberg U.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-489.
94. Dodd J. N.— J. Phys. Ser. B, 1983, v. 16, p. 2721.
95. Strumia F.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-117.
96. Hannaford P., Gough D. S., Series G. W.— Ibidem., p. C7-107.
97. Чайка М. П.— Опт. и спектр., 1975, т. 39, с. 1015; 1976, т. 40, с. 628.
Преображенский Н. Г., Суворов А. Е. Эффект Ханле в полупрозрачном газе: Препринт ИТПМ СО АН СССР № 2-78.— Новосибирск, 1978.
98. Turk G. C., Travis J. C., DeVoe J. R., O'Haver T. C.— Analyt. Chem., 1979, v. 51, p. 1890.
99. Goldsmyth J. E. M.— Opt. Lett., 1982, v. 7, p. 437.
100. Turk G. C., Mallard W. G., Schenk P. K., Smyth K. C.— Analyt. Chem., 1979, v. 51, p. 2408.
101. Camus P., Dieulin M., Himdly A. E., Aymar M.— Phys. Scripta, 1983, v. 27, p. 125.
102. Vidal C. R.— Opt. Lett., 1980, v. 5, p. 158.
103. Miyazaki K., Scheingraber H., Vidal C. R.— Phys. Rev. Ser. A, 1983, v. 28, p. 2229.
104. Hameau C., Wascot J., Dangoisse D., Glorieux P.— Opt. Commun., 1984, v. 49, p. 423.
105. Brunker S. A., Haydon S. C.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-55.
106. Goldsmyth J. E. M.— Ibidem, p. C7-87.
107. Булышев А. Е., Преображенский Н. Г.— В кн.: Всесоюзный симпозиум по вычислительной томографии.— Новосибирск: ВЦ; ИТПМ СО АН СССР, 1983, с. 16.
108. Пикалов В. В., Преображенский Н. Г.— УФН, 1983, т. 141, с. 469.
109. Пикалов В. В., Преображенский Н. Г.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1984, т. 48, с. 1289.
110. Lorenzen C. J., Niemax K., Pendrill L. R.— Opt. Commun., 1980, v. 39, p. 271.
111. Niemax K., Pendrill L. R.— J. Phys. Ser. B, 1980, v. 13, p. 461.
112. Pendrill L. R., Niemax K.— Ibidem, 1982, v. 15, p. 147.
113. Lorenzen C. J., Niemax K.— Phys. Scripta, 1983, v. 27, p. 300.
114. Lorenzen C. J., Niemax K.— J. Phys. Ser. B, 1982, v. 15, p. 139.
115. Niemax K.— Appl. Phys. Ser. B, 1983, v. 32, p. 59.
116. Lorenzen C. J., Niemax K.— Zs. Phys. Kl. A, 1983, Bd. 311, S. 249.
117. Lorenzen C. J., Niemax K.— Opt. Commun., 1982, v. 43, p. 26.
118. Keller R. A., Engleman R., Zalewski E. F.— JOSA, 1979, v. 69, p. 738.
119. Pianarosa P., Demers Y., Gagne J. M.— J. Opt. Soc. Amer., 1984, v. 1, p. 704.
120. Rinneberg H., Neukammer J.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-177.
121. Penent F., Chardonnet C., Delande D., Biraben F., Gay J. C.— Ibidem, p. C7-193.
122. Lemoigne J. P., Grandin J. P., Husson X., Kucal H.— Ibidem, p. C7-209.
123. Collins C. B.— Ibidem, p. C7-395.
124. Collins C. B., Curry S. M., Johnson B. W., Mirza M. Y., Chel-lechmalzadeh M. A., Anderson J. A., Popescu D., Popescu I.— Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 14, p. 1662.
125. Mirza M. Y., Duley W. W.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1978, v. 364, p. 255.
126. Mirza M. Y., Duley W. W.— Opt. Commun., 1979, v. 28, p. 179.
127. Chel-lechmalzadeh M. A., Collins C. B.— Phys. Rev. Ser. A, 1979, v. 19, p. 2270.
128. Collins C. B., Lee F. W., Golbani H., Davanloo F., Vichareli P. A., Popescu D., Popescu I.— J. Chem. Phys., 1981, v. 85, p. 1105.
129. Schenk P. K., Mallard W. G., Travis J. C., Smyth K. C.— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 5147.

130. Feldman D.— Opt. Commun., 1979, v. 29, p. 67.
131. Suzuki T.— Ibidem., 1981, v. 38, p. 364.
132. Rettner C. T., Webster C. R., Zare R. N.— J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1105.
133. Beterov I. M., Fateev N. V.— Opt. Commun., 1982, v. 40, p. 425.
134. Demuyne C., Destombes J. L.— IEEE J. Quantum. Electron., 1981, v. 17, p. 575.
135. Бетеров И. М., Фатеев Н. В.— Опт. и спектр., 1983, т. 54, с. 978.
136. Pfaff J., Begemann M., Saykally R. J.— Bull. Am. Phys. Soc., 1982, v. 27, p. 11.
137. Wang Yu-min, Guizhen-xing, Zhang Shun-yi.— Chinese Phys., 1982, v. 2, p. 799.
138. Scolnick M. C.— IEEE J. Quantum Electr., 1970, v. 6, p. 139.
139. Smith A. L. S., Moffat S.— Opt. Commun., 1979, v. 30, p. 213.
140. Kavaya M. J., Mensies R. T., Oppenheim U. P.— IEEE J. Quantum Electron., 1982, v. 18, p. 19.
141. Bell W. E., Bloom A. L.— J. Appl. Phys., 1961, v. 32, p. 906.
142. Tam A. C.— IEEE Trans. Plasma Sci., 1982, v. 10, p. 252.
143. Matveev O. I., Zorov N. B., Kuzyakov Yu. Ya.— Talanta, 1980, v. 27, p. 907.
144. Apostol D., Blenary C.— Rev. Roum. Phys., 1982, v. 27, p. 581.
145. Sasaki A., Usimaru S., Hayashi T.— Japan. J. Appl. Phys., 1984, v. 24, p. 593.
146. Laser Frequency Stabilizer.— Laser Focus, 1983, v. 19, p. 147.
147. Лобов Г. Д., Штыков В. В., Богаткин В. И., Другов Л. В.— Радиотехн. и электрон., 1972, т. 6, с. 1247.
148. Green R. B., Keller R. A., Luther G. G., Schenk P. K., Travis J. C.— IEEE J. Quantum Electron., 1977, v. 13, p. 63.
149. Бураков В. С., Гвоздев А. А., Мисаков П. Я., Науменко П. А., Райков С. Н.— В кн. ⁵⁹, т. 1, с. 271.
150. Hamer C. A., Spoonhower J. P.— Appl. Spectr., 1984, v. 38, p. 212.
151. King D. C., Schenk P. K., Smyth K. C., Travis J. C.— Appl. Opt. 1977, v. 16, p. 2617.
152. Keller R. A., Engleman R. E., Palmer B. A.— Ibidem, 1982, v. 21, p. 1468.
153. Nestor J. R.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-387.
154. Webster C. R.— Appl. Opt., 1982, v. 21, p. 2298.
155. Ben-Amar A., Shuker R., Erez G.— Appl. Phys. Lett., 1981, v. 38, p. 763.
156. Avriller S., Sherman J. P.— Opt. Commun., 1976, v. 19, p. 87.
157. Бетеров И. М., Фатеев Н. В.— В кн.: Лазерные системы.— Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1982, с. 121.
158. Бетеров И. М., Курочкин В. А., Фатеев Н. В.— ЖХФ, 1982, т. 1, с. 957.
159. White J. C., Freeman R. R., Liao P. F.— Opt. Lett., 1980, v. 5, p. 120.
160. Weber K. H., Niemax K.— Zs. Phys. Kl. A, 1982, Bd. 307, S. 13; 1982, Bd. A309, S. 19.
161. Niemax K.— Appl. Phys. Ser. B, 1983, v. 32, p. 59.
162. Житников Р. А.— В кн.: Тезисы обзорных докладов VI Всесоюзной конференции по физике низкотемпературной плазмы.— Ленинград, 1983, с. 83.
163. Shimizu F. O., Sasaki K., Ueda K.— Japan. J. Appl. Phys., 1983, v. 22, p. 1144.
164. Klein R., McGinnis P., Leone R.— Chem. Phys. Lett., 1983, v. 100, p. 475.
165. Bachor H. A., Manson P. J., Sandeman R. J.— Opt. Commun., 1982, v. 43, p. 337.
166. Behrens H. O., Guthöhrlein G. H.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-149.
167. Оторбаев Д. К., Очкин В. Н., Преображенский Н. Г., Савинов С. Ю., Сидельников А. И., Соболев Н. Н.— ЖЭТФ, 1981, т. 81, с. 1626.
168. Green R. B., Keller R. A., Schenk P. K., Travis J. C., Luther G. G.— J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1517.
169. Schenk P. K., Smyth K. C.— J. Opt. Soc. Am., 1978, v. 68, p. 626.
170. Van Dijk C. A., Seegers P. J. Th., Nienhuis G., Alcmade C. Th.— J. Quantit. Spectr. and Rad. Transfer., 1978, v. 20, p. 55.
171. Kuzyakov Yu. Ya., Zorov N. B., Chaplygin V. I., Novodvorsky O. A.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-335.
172. Turk G. C., Travis J. C., DeVoe J. R.— Ibidem, p. C7-301.
173. Travis J. C., Turk G. C., Green R. B.— Analyt. Chem., 1982, v. 54, p. 1006.
174. Berthoud Th., Camus P., Drin N., Stehle J. L.— J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-389.

175. Чаплыгин В. И. Лазерный атомно-ионизационный метод определения следов калия, рубидия и цезия при атомизации пробы в пламени: Автореферат канд. диссертации.— М.: МГУ, 1984.
176. Kushner M.— Appl. Opt., 1983, v. 22, p. 1970.
177. Шапарев Н. Я.— ЖТФ, 1979, т. 49, с. 2229.
178. Kogan Sh. M., Lifshits T. M.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1977, v. 29, p. 11.
179. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел.— М.: Физматгиз, 1962.
180. Koreika N. S., Rosenbaum J.— IEEE Trans. Plasma Sci., 1976, v. PS-4, p. 51.
181. Koreika N. S.— Ibidem, 1978, v. PS-6, p. 261.
182. Балыкин В. И., Беков Г. И., Летохов В. С., Мишин В. И.— УФН, 1980, т. 132, с. 293.
183. Антонов В. С., Летохов В. С., Шибанов А. Н.— УФН, 1984, т. 142, с. 177.
184. Летохов В. С.— Природа, 1985, № 2, с. 15.