

Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия атомов и молекул

Л.Н. Сеница*

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

Поступила в редакцию 1.06.2010 г.

Метод внутрирезонаторной (ВР) лазерной спектроскопии, предложенный в 1970 г., стал одним из ярких методов, в основе которого лежит применение многомодового лазера в качестве нелинейного детектора слабого поглощения с очень большой эффективной длиной поглощающего слоя, достигающей $1,8 \cdot 10^7$ м. Сегодня ВР-спектроскопия — один из наиболее чувствительных методов спектроскопии, широко используемый для исследования как традиционных задач спектроскопии, так и новых задач, которые невозможно решить другими методами. Высокая чувствительность метода к поглощению и усилению света, широкий спектральный диапазон, простота конструкции ВР-спектрометра и малый объем исследуемого вещества позволяют изучать газы и пары при вариации внешних условий. Приводится анализ развития ВР-спектроскопии за 40 лет. Изложены требования к лазеру ВР-спектрометра, описано развитие метода, которое шло параллельно с совершенствованием лазеров. Дан обзор многочисленных применений ВР-спектроскопии, в том числе спектроскопии обертонов, спектроскопии возбужденных молекул и аналитических приложений метода.

Ключевые слова: лазерная спектроскопия, атомы, молекулы; laser spectroscopy, atoms, molecules.

Метод широкополосной внутрирезонаторной (ВР) спектроскопии, предложенной в 1970 г. учеными ФИАН Э.А. Свириденковым и А.Ф. Сучковым [1], состоит в тушении лазерного излучения на частотах линий поглощения вещества, помещенного внутрь резонатора широкополосного лазера, ширина генерации которого Γ значительно превышает ширину исследуемых спектральных линий. В этом случае спектр излучения лазера имеет резкие провалы на частотах линий поглощения, которые могут быть зарегистрированы далее обычной спектральной аппаратурой (рис. 1).

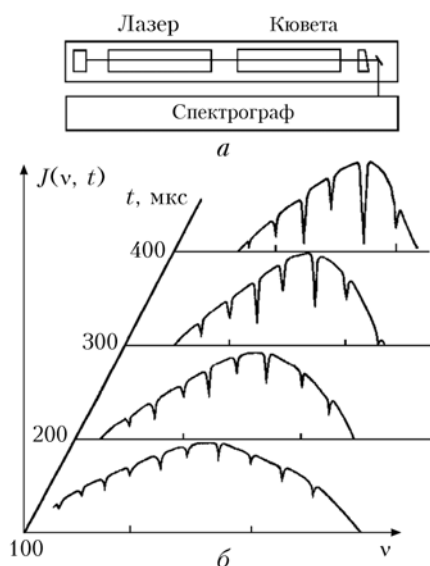


Рис. 1. Блок-схема внутрирезонаторного спектрометра (а) и спектр излучения широкополосного лазера с селективными потерями внутри резонатора в различные моменты времени (б)

* Леонид Никифорович Сеница (Sln@asd.iao.ru).

В ВР-спектроскопии лазер является нелинейным детектором слабого поглощения с очень большой эффективной длиной поглощающего слоя, которая достигает $1,8 \cdot 10^7$ м [2]. Опубликовано более 500 работ по исследованию метода и его использованию. Анализ метода и его применений изложен в обзорных работах [3–7] и двух монографиях [8, 9]. В настоящей статье дан анализ развития ВР-спектроскопии за 40-летний период.

Требования к лазеру ВР-спектрометра

В случае, когда спектральную зависимость коэффициента усиления лазера $\chi(\nu)$ можно не учитывать ($\chi(\nu) = \chi_0 = \text{const}$), нормированный на максимум спектр излучения многомодового лазера (ВРЛ-спектр) в районе исследуемой линии описывается выражением

$$J(\nu, t) = U(\nu, t)/U_m(t) = J(\nu, t_0) \exp \left\{ -ct \left[\frac{K(\nu)L_a}{L_c} + \frac{n l \epsilon}{L_c U_m} \right] \right\}, \quad (1)$$

где $J(\nu, t_0)$ характеризует нормированный спектр излучения, сформированный к началу генерации t_0 ; $U_m(t)$ — значение плотности излучения вне линии поглощения; L_a , L_c — оптические длины поглощающего слоя и резонатора соответственно; n — показатель преломления активной среды; l — длина активной среды; ϵ — мощность спонтанного излучения; c — скорость света; $K(\nu)$ — коэффициент поглощения исследуемого вещества.

В (1) $n l \epsilon / (L_c U_m)$ есть отношение мощности спонтанного шума к энергии генерации одной моды,

поэтому пороговая чувствительность ВР-спектроскопии (т.е. минимально детектируемый коэффициент поглощения) ограничивается наличием спонтанных шумов лазера. При равенстве обоих членов под экспонентой $K(\nu)L_a/L_c = n\epsilon/(L_c c U_m)$ получаем предельную чувствительность ВР-спектрометра $K_{\text{пред}}$. Для лазеров на стекле с неодимом, на красителях, кристаллах на центрах окраски значение $n\epsilon/(L_c c U_m)$ имеет величину порядка $3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$, которая и есть предельная чувствительность ВР-спектрометра при коэффициенте заполнения резонатора веществом $\mu_a = L_a/L_c = 1$.

При пренебрежении предгенерационным этапом $J(\nu, t_0) = 1$ и малом уровне спонтанного шума пороговая чувствительность ВР-спектрометра определяется модифицированным законом Бугера

$$J(\nu, t) = J(\nu, t_0) \exp[-K(\nu)L_{\text{эф}}]; \quad (2)$$

$$L_{\text{эф}} = ctL_a/L_c = ct\mu_a.$$

Лазер имитирует многоходовую кювету, однако в отличие от последней, где длина пути ограничена потерями на зеркалах, он компенсирует потери, возникающие при отражении излучения на зеркалах и тем самым обеспечивает значительно большую эффективную длину поглощающего слоя $L_{\text{эф}}$, которая пропорциональна длительности непрерывной генерации в районе исследуемой линии поглощения.

Если колебания генерации незначительны и ее интенсивность не спадает до уровня спонтанного шума, формирование ВРЛ-спектра происходит в течение всего импульса генерации с непрерывным углублением провала. На рис. 2 приведены временные развертки интерферограммы излучения рубинового лазера и глубины провала D от линии водяного пара в резонаторе лазера.

При длительности квазинепрерывной генерации 60 мс и полном заполнении резонатора поглощающим веществом $L_{\text{эф}}$ достигает $1,8 \cdot 10^7 \text{ м}$ [2], что позволяет регистрировать линии поглощения с коэффициентом поглощения $K_{\text{мин}} = 6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$ с образованием 10%-го провала в ВРЛ-спектре.

Проявление внутрирезонаторного эффекта принципиально отличается для однородного и неоднородного контуров усиления активной среды. Если активная среда лазера имеет неоднородный контур усиления, уменьшение интенсивности лазера на частотах линии поглощения вызовет на этих частотах увеличение коэффициента усиления $\chi(\nu)$. Это приведет к увеличению интенсивности лазерного излучения на частотах линии поглощения и, следовательно, к компенсации провала в ВРЛ-спектре (рис. 3, а).

Для однородно уширенного контура усиления активной среды образование провала в лазерном излучении не вызывает увеличения коэффициента усиления $\chi(\nu)$ на частотах линии поглощения, а ведет к незначительному изменению всего контура усиления (см. рис. 3, б), что и обеспечивает высокую чувствительность метода к селективному поглощению.

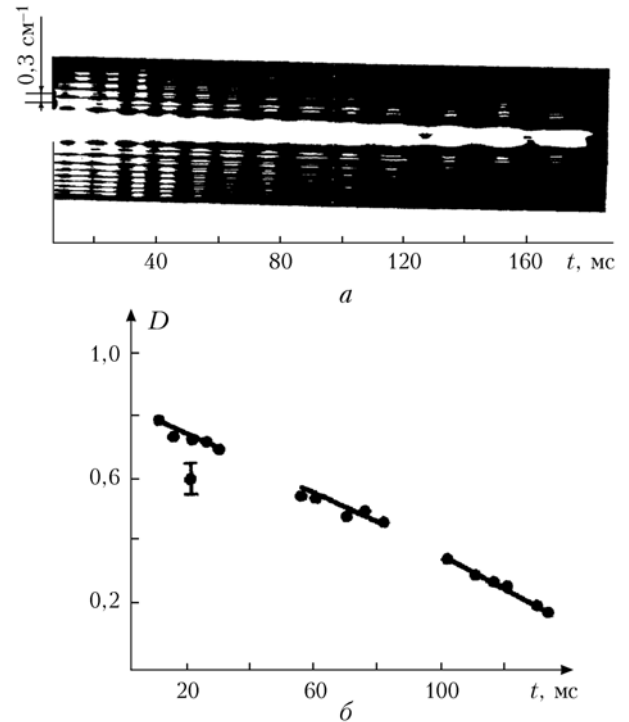


Рис. 2. Временные эволюции интерферограммы излучения рубинового лазера (постоянная эталона Фабри–Перо $\Delta\nu = 0,3 \text{ см}^{-1}$) (а) и глубины провала из-за поглощения первых трех пиков генерации лазера (б) [8]

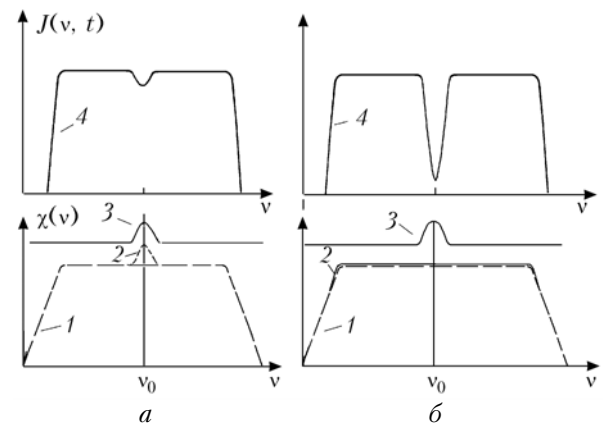


Рис. 3. Спектральное распределение: контура усиления $\chi(\nu)$ при отсутствии линии поглощения (1); контура усиления при наличии линии поглощения (2); спектра потерь $K(\nu)$ (3) и спектра генерации $J(\nu)$ (4) в случае: а – неоднородно уширенного и б – однородно уширенного контура усиления

Таким образом, необходимое условие достижения высокой чувствительности ВР-спектрометра с многомодовым лазером заключается в том, что ширина однородного контура усиления активной среды лазера Γ должна быть много больше полупроширины исследуемой линии поглощения:

$$\Gamma \gg \gamma. \quad (3)$$

Ширина однородного контура Γ варьируется от $0,3 \text{ см}^{-1}$ в кристаллах до 1000 см^{-1} в растворах

красителей, в то время как ширина линий поглощения молекул в газовой фазе равна примерно $0,1 \text{ см}^{-1}$ и условие (3) уверенно выполняется. Для исследования жидких и твердых сред это условие не выполняется, поэтому необходимо использовать специальные методики для решения этой проблемы.

Лазеры в ВР-спектрометрах

Для создания высокочувствительного ВР-спектрометра лазер должен иметь: 1) большую длительность квазинепрерывной генерации; 2) однородную ширину контура усиления активной среды лазера, значительно большую ширины исследуемых линий; 3) высокое значение отношения мощности индуцированного излучения к спонтанной мощности. В связи с этим развитие ВР-спектрометров тесно связано с развитием лазеров, с появлением новых активных сред, удовлетворяющих данным условиям.

1970 г. Создан первый ВР-спектрометр с лазером на стекле с неодимом с ламповой накачкой [1]. Область работы спектрометра $9370\text{--}9470 \text{ см}^{-1}$, активная среда имеет неоднородный контур уширения, однако ширина однородного контура усиления $\Gamma = 20 \text{ см}^{-1}$, что обеспечивает выполнение условия (3) для исследования атомарных и молекулярных спектров. Длительность генерации достигает 100 мкс , что обеспечивает обнаружительную способность спектрометра $K_{\min} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$.

1971–1972 гг. Несколько позже внутрирезонаторный эффект был продемонстрирован на лазере на красителях с ламповой накачкой в области $0,6 \text{ мкм}$ [10, 11]. Однородная ширина контура усиления активной среды лазера Γ достигла 1000 см^{-1} . Длительность генерации составляла 10 мкс , а $K_{\min} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. Разработан ВР-спектрометр на основе рубинового лазера с многоходовой оптической кюветой внутри резонатора лазера [12]. Ширина однородного контура рубинового лазера составляет только $0,5 \text{ см}^{-1}$, лазер генерирует в диапазоне 10 см^{-1} , генерация носит пиковый характер, однако генерация не спадает до уровня спонтанного шума, в результате чего чувствительность ВР-спектрометра определяется не длительностью отдельного пика, а длительностью цуга импульсов и K_{\min} достигает $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$.

1973–1983 гг. Максимальная длительность генерации моды в окрестности линии поглощения может быть достигнута в непрерывных лазерах, поэтому усилия экспериментаторов по получению максимальной чувствительности ВР-спектрометров были направлены на использование непрерывных струйных лазеров на красителях с накачкой непрерывным лазером. В результате этих усилий были запущены ВР-спектрометры с однонаправленными кольцевыми лазерами на красителях с длительностью генерации 400 мкс и высокой частотой повторения импульсов, что обеспечивало $K_{\min} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ [13].

1977–2009 гг. Увеличение спектрального диапазона ВР-спектрометра, расширение его возможностей достигаются при использовании лазеров

с дисперсионными и динамическими резонаторами [9, 14]. Появляются новые типы лазеров – лазер на сапфире с титаном, лазеры на центрах окраски, генерирующие в ближней ИК-области при комнатной температуре активной среды и обладающие большой однородной шириной контура усиления активной среды (до 1000 см^{-1}). На их основе создаются ВР-спектрометры с высокой чувствительностью и широким спектральным диапазоном: Ti:sapphire- (спектральная область $0,81\text{--}0,94 \text{ мкм}$) [15], Cr⁴⁺:YAG- ($1,34\text{--}1,6 \text{ мкм}$) [16], Tm³⁺:YAG- ($1,89\text{--}2,18 \text{ мкм}$) [17], Co:MgF₂- ($1,75\text{--}2,5 \text{ мкм}$) [18], Cr³⁺:KZnF₃-лазеры ($0,815\text{--}0,82 \text{ мкм}$) [19].

1991–2008 гг. ВР-спектрометр требует использования многоканального фотозлектронного считывателя для регистрации многомодовой спектральной картины генерации, поэтому отсутствие эффективных фотодиодных линеек в спектральном диапазоне больше $1,1 \text{ мкм}$ существенно сдерживает продвижение ВР-спектрометров в ИК-область. В этот период осуществляются отдельные попытки создания ВР-спектрометров с использованием нелинейного преобразования частоты ИК-лазера [18, 25]. Принципиальным подходом к решению данной проблемы явилось применение Фурье-спектрометра в качестве спектрального прибора, регистрирующего спектр генерации ИК-лазера ВР-спектрометра [21].

1995–2002 гг. Чрезвычайно заманчивым является использование в ВР-спектрометре диодного лазера. Его простота, малые габариты, электрическое управление параметрами открывают возможности для создания удобного, малогабаритного ВР-спектрометра для аналитических целей. Долгое время попытки создания ВР-спектрометра на основе диодного лазера не увенчались успехом. Были созданы диодные лазеры с внешними резонаторами, получен внутрирезонаторный эффект, однако из-за относительно высокого уровня спонтанного шума и малой длительности генерации широкополосного диодного лазера обнаружительная способность спектрометра оставалась невысокой ($K_{\min} = 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) [22].

Качественное изменение ситуации произошло при использовании в полупроводниковых лазерах структуры квантовых ям (Quantum wells – QW). Используемый VECSEL-лазер (vertical external cavity surface emitting laser) состоит из лазерного резонатора с полупроводниковой QW-структурой в качестве активной среды. Полупроводниковая структура, выращенная эпитаксией молекулярным пучком, формирует многослойное брэгговское зеркало, активную среду и многослойное антиотражающее покрытие. Накачка активной среды осуществляется излучением диодного лазера через торцевую поверхность образца. Поскольку активная среда обладает неоднородной структурой, длина волны излучения может перестраиваться транслированием поверхности перпендикулярно оси лазера. Длина волны может также непрерывно перестраиваться при изменении температуры образца. В 2000 г. при использовании диодного лазера VECSEL удалось получить эффективную длину поглощающего слоя $30\text{--}60 \text{ км}$ [23]. Параметры созданных ВР-спектрометров приведены в таблице.

Активная среда	Спектральный диапазон, см ⁻¹	Спектральное разрешение, см ⁻¹	Пороговая чувствительность, см ⁻¹	Накачка	$\tau_{\text{имп}}$, мкс	Ссылка
Nd ³⁺ :glass	9370–9470	0,2	10 ⁻¹⁰ ,	ламповая	10000	[2]
	9100–9520	0,014	10 ⁻⁸ ,		1000	[14, 20, 31]
	7350–7400	0,2	3 · 10 ⁻⁸		500	[25]
Рубин	14395–14405	0,02	3 · 10 ⁻⁸	ламповая	300	[12]
Краситель	17150–17270	0,09	10 ⁻⁸	лазер	3000	[13]
Ti: sapphire	10650–12200	0,03	10 ⁻⁹	лазер	70–150	[15]
F ₂ ⁺ :LiF	10400–11000	0,05	10 ⁻⁷	лазер,	200	[33]
F ₂ ⁻ :LiF	8000–9000	0,03	3 · 10 ⁻⁸	ламповая	300	[53]
				Nd ³⁺ : glass лазер		
Cr ³⁺ :KZnF ₃	12207–12272	0,05	8 · 10 ⁻⁸	ламповая	80	[19]
Cr ⁴⁺ :YAG	6250–7470		10 ⁻⁷	Nd–YAG	15	[16]
Tm ³⁺ :YAG	4590–5290	0,02	10 ⁻⁷	Ti:sapphire	1300	[17]
Co:MgF ₂	4000–5710	0,05	10 ⁻⁷	Nd–YAG	100	[18]
Diode	7700	0,05	10 ⁻⁴	токовая	1	[22]
VECSEL	9700–10 000	0,03	8 · 10 ⁻⁸	диодный	200–400	[23]
	9470–9700			лазер		

Применение ВР-спектроскопии

Метод ВР-спектроскопии широко используется для исследования как традиционных, так и новых задач спектроскопии, которые невозможно решить другими методами. Высокая чувствительность метода к поглощению и к усилению света, широкий спектральный диапазон, простота конструкции ВР-спектрометра и малый объем исследуемого вещества позволяют изучать газы и пары при вариации внешних условий. Многочисленные исследования были выполнены на ВР-спектрометрах в различных областях, таких как КР, двухфотонное поглощение, кинетика химических реакций, регистрация сверхнизких концентраций атомов и молекул, регистрация переходов на высоковозбужденные состояния молекул.

Спектроскопия обертонов

Одно из наиболее эффективных применений ВР-спектроскопии – это изучение обертоновых переходов молекул в коротковолновом диапазоне спектра. Благодаря высокой чувствительности метод позволяет регистрировать слабые обертоновые полосы с изменением колебательного квантового числа $\Delta V = 5\div 7$. Это позволило зарегистрировать десятки тысяч новых линий в диапазоне выше 8000 см⁻¹. Сотни неизвестных ранее полос молекул O₂, Cl₂, H₂O, CO₂, N₂O, C₂H₂, CH₄, NO₂, Ag₂, TiN, ZrN, ZrO, TiO, NbN, NH₃, HN₃, HCN, CHF₃, SiH₄, SiH₂Cl₂, N₂H₄, HCO, NH₂, PH₂, BH₂, CH₂, GeH₄, H₂S, CH₃OH, HCl и их изотопомеров были зарегистрированы и проанализированы с помощью ВР-спектроскопии. Обзор применений метода ВР-спектроскопии для исследования обертонов молекул до 1997 г. приведен в работах [8, 9, 24]. В последнее время выполнены массовые исследования спектров изотопов H₂O, CO₂, N₂O, CH₄, H₂S, C₂H₂, определяемых переходами на высоковозбужденные колебательные состояния [23, 26, 27, 44–47].

При измерении положений центров линий ВР-спектрометр работает фактически как классический

спектральный прибор с очень высокой чувствительностью и процедура обработки ВРЛ-спектров тоже действительна классической. Вместе с тем спектральная зависимость коэффициента усиления лазера $\chi(\nu)$ вносит некоторые особенности, заключающиеся в сдвиге $\Delta_{\text{л.п}}$ центров провалов в ВРЛ-спектре относительно центров линий поглощения ($\Delta_{\text{л.п}} = \nu_{\text{пр}} - \nu_{\text{л.п}}$). Подобный сдвиг, имеющий место при несовпадении центров линий усиления лазера и поглощения исследуемого вещества, обусловлен перекачкой энергии генерирующих мод в направлении к центру линии усиления активной среды и возрастает с увеличением значения $\partial\chi(\nu)/\partial\nu$ в районе исследуемой линии (рис. 4).

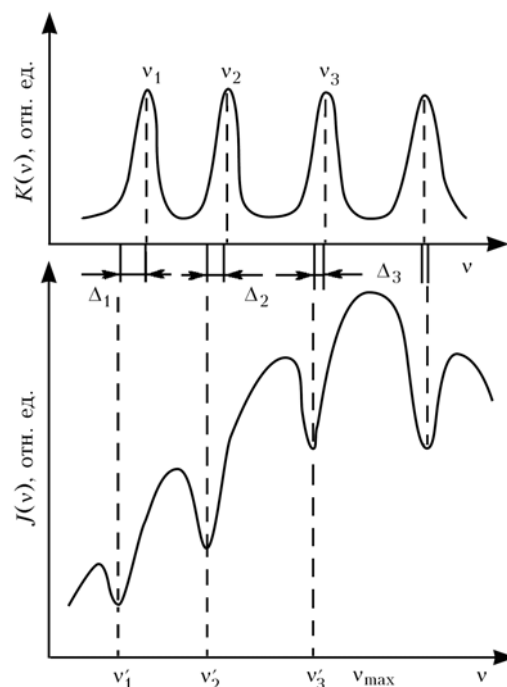


Рис. 4. Сдвиг центров провалов в ВРЛ-спектре относительно центров исследуемых линий поглощения вследствие спектральной зависимости коэффициента усиления лазера

Сдвиг центра провала относительно центра линии поглощения происходит в сторону, противоположную центру линии усиления (провал «отталкивается» от центра линии усиления), его величина описывается выражением [8]:

$$\Delta_{\text{л.п}} = (v_{\text{л.п}} - v_y) / \left[\left(\frac{\Delta v_y}{\gamma} \sqrt{-\ln D / \ln 2 + 1} \right)^2 - 1 \right], \quad (4)$$

в которое входят измеряемые параметры ВРЛ-спектра – ширина спектра генерации Δv и глубина провала D , v_y и Δv_y – центр и ширина линии усиления лазера.

Поскольку в процессе генерации происходит сужение контура излучения многомодового лазера, то величина сдвига $\Delta_{\text{л.п}}$ изменяется в течение генерации, что приводит к уширению провала и уменьшению его глубины в интегральном ВРЛ-спектре. Из значений $\Delta_{\text{л.п}}$ для типичных параметров ВР-спектрометров следует, что увеличение чувствительности ВР-спектрометра и сужение спектра генерации увеличивают сдвиг провала до 10–100% от значения γ . Сдвиг $\Delta_{\text{л.п}}$ для лазеров может достигать 0,001–0,02 см^{-1} [8].

Более трудная задача для ВР-спектроскопии – измерение абсолютных значений коэффициентов поглощения и параметров контура спектральных линий. Тем не менее разработанные методики позволили измерять полуширины, интенсивности линий и контуры спектральных линий. Коэффициенты уширения линий H_2O и O_2 были определены с помощью ВР-спектрометра в работах [28, 29], коэффициенты сдвигов линий поглощения H_2O давлением кислорода, азота и атмосферного воздуха в области 1 $\mu\text{м}$ измерены в работах [20, 30]. На рис. 5 приведена зависимость сдвига центра линии водяного пара давлением азота.

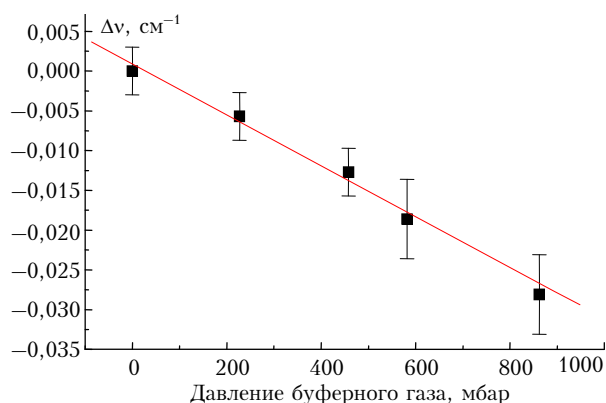


Рис. 5. Зависимость сдвига центра линии поглощения $10_{73-9_{54}}$ полосы (111) H_2O от давления азота [30]

Спектроскопия возбужденных молекул

Высокая чувствительность метода и малые размеры исследуемой кюветы позволяют исследовать газы при различных внешних условиях (при высокой и низкой температурах и давлениях, в разряде, сверхзвуковой струе, сильных магнитных и электрических полях, при оптическом возбужде-

нии). С помощью внутррезонаторного лазерного спектрометра на основе неодимового лазера с пороговой чувствительностью к поглощению 10^{-8} см^{-1} и спектральным разрешением $0,035 \text{ см}^{-1}$ исследован спектр поглощения паров D_2^{16}O , H_2^{16}O и HD^{16}O при температурах 300–1000 К [24, 31].

Лазерное излучение, сфокусированное на мишень, расположенную внутри резонатора, может обеспечить быстрый нагрев образца до температуры нескольких тысяч градусов. Исследование молекул, возбужденных в лазерной искре лазерами на CO_2 или стекле с Nd, было выполнено с помощью ВР-спектрометра на основе лазера на стекле с неодимом [24, 32]. С помощью внутррезонаторного лазерного спектрометра в области 1,06 $\mu\text{м}$ проведены исследования окислов железа, хрома, марганца, циркония и промышленного графита, возбужденных лазерным факелом. Идентифицированы спектры поглощения молекул C_2 , интерпретированы вращательные линии переходов $3-0$, $4-1$ и $5-2$ $b^3\Sigma_g^- - a^3\Pi_u$ и $2-1$, $1-0$ $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ [52].

Проведены экспериментальные исследования спектров атомов и молекул в плазме газового разряда [24, 34, 48–52]. При анализе внутррезонаторных спектров поглощения и излучения атомов U и Na в импульсном газовом разряде в полой катод в области 0,59 $\mu\text{м}$ были определены три основных временных режима, позволяющих получать на линиях атомов поглощение, усиление или их комбинацию [34].

Метод ВР-спектроскопии чувствителен к любым вариациям добротности резонатора и позволяет регистрировать как линии поглощения, так и линии усиления вещества, помещенного внутрь резонатора лазера. Благодаря этому свойству ВР-спектроскопия может быть применена для изучения новых активных лазерных сред. Усиление слабых линий было исследовано для молекул I_2 и NO_2 [35, 36], в разряде He–Se [37], в химических реакциях [38]. ВРЛ-спектры металлов в одноэлектродной микроволновой плазме демонстрируют огромное количество линий, как поглощения, так и испускания (рис. 6), что позволяет эффективно применять их в аналитических целях [24].

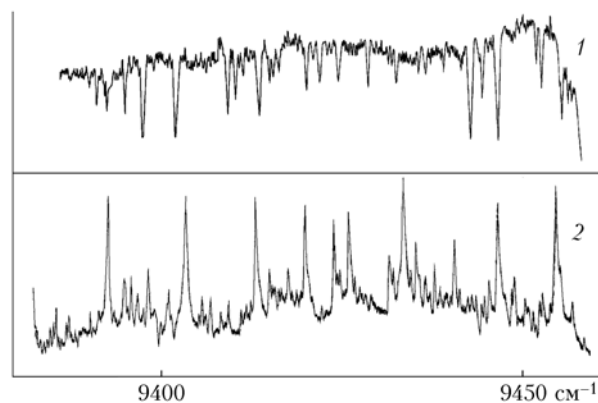


Рис. 6. ВРЛ-спектры металлов Pd (1), W (2) в воздухе, полученные в одноэлектродной МВ-плазме

Интересны применения ВР-спектроскопии для изучения нелинейных процессов, таких как двухфотонное поглощение [39], обратное комбинационное рассеяние [40], индуцированные полем переходы [41]. Преимущества ВР-спектроскопии для диагностики плазмы продемонстрированы в [42].

Аналитические применения

Возможность измерять малые оптические толщи ($KL \sim 10^{-4} \dots 10^{-8}$) методом ВР-спектроскопии, широкий спектральный интервал одного импульса генерации, в который попадают спектры поглощения многих веществ, и высокое спектральное быстродействие открывают перспективы для измерения ультрамалых концентраций веществ.

Аналитические применения ВР-спектроскопии продемонстрированы в экспериментах в пламени, разряде, ударных трубах, лазерном испарении [9]. Для сильных переходов метод обеспечивает обнаружительную способность $10^5 \dots 10^{10}$ атм/см³ [8].

ВР-спектроскопия, совмещенная с флэш-фотолизом, была использована как мощный инструмент для высокоскоростного исследования элементарных химических реакций в газовой фазе, гетерогенного распада колебательных релаксаций, вращательной температуры и сечения поглощения, а также для спектроскопической идентификации свободных радикалов. Детальное описание техники регистрации радикалов NH₂, PH₂, HCO, HNO, HSO, HO₂, CH₃O₂ в видимом и ближнем ИК-диапазонах представлено в [43].

В настоящее время ВР-спектроскопия зарекомендовала себя как мощный инструмент высокочувствительной спектроскопии и продолжает оставаться одним из наиболее эффективных методов исследования слабых спектров поглощения и усиления вещества.

1. Пахомычева Л.А., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф., Титова Л.В., Чурилов С.С. Линейчатая структура спектров генерации ОКГ с неоднородным уширением линии усиления // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 12, вып. 2. С. 60–63.
2. Виноградов С.Е., Качанов А.А., Коваленко С.А., Свириденков Э.А. Нелинейная динамика многомодового лазера на красителе с изменяемой дисперсией резонатора и чувствительность внутрирезонаторной лазерной спектроскопии // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 58, № 10. С. 560–563.
3. Саркисов О.М., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф. Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия и ее применение в химической физике // Хим. физ. 1982. № 9. С. 1155–1169.
4. Toschek P.E., Baev V.M. One Is Not Enough: Intracavity Spectroscopy with Multi-Mode Lasers // Lasers, Spectroscopy and New Ideas, V. 54. Springer Series in Optical Sciences / W.M. Yen, M.D. Levenson, Eds. Berlin; N.Y.: Springer-Verlag, 1987. P. 89–111.
5. Campargue A., Stoessel F., Chenevier M. High-Sensitive Laser Spectroscopy-Application to the Study of Overtone Transitions in the Visible Range // Spectrochim. Acta. Rev. 1990. V. 13, N 1. P. 69–88.
6. Herman M., Lievin J., Auwera J.V. Campargue A. Global and Accurate Vibration Hamiltonians from High-resolution Molecular Spectroscopy // Advan. in Chem. Phys. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc. V. 108. P. 271–280.

7. Sinitsa L.N. Intracavity Laser spectroscopy of Molecules // Encyclopedia of Optical Engineering. (EOE). Published by Marcel Dekker, Inc. 2003. 120009765.
8. Лукьяненко С.Ф., Макогон М.М., Синица Л.Н. Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия: основы метода и применения. Новосибирск: Наука, 1985. P. 119.
9. Sviridenkov E., Sinitsa L. Intracavity Laser Spectroscopy: Proc. SPIE / Eds. E. Sviridenkov, L. Sinitsa. 1998. V. 3342. P. 270.
10. Trash R.J., von Wessenhof H., Shirk J.S. Dye laser amplified absorption spectroscopy in flames // J. Chem. Phys. 1971. V. 55, N 9. P. 4659–4660.
11. Keller R.A., Zalewski E.E., Peterson N.C. Enhancement of absorption spectra by dye-laser quenching // J. Opt. Soc. Amer. 1972. V. 62, N 3. P. 319–326.
12. Годлевский А.П., Лопасов В.П., Макогон М.М. ОКГ с оптической линией задержки в резонаторе для исследования слабых линий поглощения // Симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения: Тез. докл. Томск, 1972. С. 37–38.
13. Kachanov A.A., Plakhotnik T.V. Intracavity Spectrometer with a Ring Travelling-Wave Dye-Laser: Reduction of Detection Limit // Opt. Commun. 1983. V. 47, N 4. P. 257–261.
14. Sinitsa L.N. Intracavity Laser Spectroscopy Using Nd-Glass Laser with Dispersion Resonator // Квант. электрон. 1977. V. 4, № 1. P. 148–180.
15. Charvat A., Kachanov A.A., Campargue A., Permogorov D., Stoessel F. High sensitivity intracavity absorption spectroscopy of CHD₃ in the near infrared with a titanium: sapphire laser // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 214, N 5. P. 495–501.
16. Gilmore D.A., Vujkovic Cvijin P., Atkinson G.H. Intracavity laser spectroscopy in the 1.38–1.55 μm spectral region using a multimode Cr⁴⁺:YAG laser // Opt. Commun. 1993. V. 103, N 5–6. P. 370–374.
17. Mehdizadeh E., Lunine J.L., Atkinson G.H. Intracavity laser spectroscopy with an ion-doped, solid-state Tm³⁺:YAG laser // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2001. V. 68, N 4. P. 453–465.
18. Frolov M.P., Podmar'kov Yu.P. Intracavity laser spectroscopy with a Co:MgF₂ laser // Opt. Commun. 1998. V. 155, N 4–6. P. 313–316.
19. Иванов А.А., Кадошников Т.М., Синица Л.Н., Скрипко Г.А., Урбанович В.С. Широкополосный внутрирезонаторный спектрометр на основе KZnF₃:Cr³⁺ лазера // Ж. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52, № 5. С. 840–842.
20. Петрова Т.М. Измерение коэффициентов сдвига центров линий поглощения H₂O методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии // Изв. вузов. Физ. 2007. № 10. С. 72–77.
21. Del Olmo A., Domingo C., Orza J.M., Bermejo D.J. FT Intracavity Laser Spectroscopy: The B-X Transition of Cl₂ // Mol. Spectrosc. 1991. N 145. P. 323–330.
22. Величанский В.Л., Виноградов С.Е., Свириденков Э.А., Харисов Г.Г. Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия с использованием полупроводниковых лазеров // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61, № 1–2. С. 87–90.
23. Bertseva E., Kachanov A.A., Campargue A. Intracavity laser absorption spectroscopy of N₂O with a vertical external cavity surface emitting laser // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 351, N 1–2. P. 18–26.
24. Sinitsa L.N. Intracavity Laser Spectroscopy of Excited Molecules // Atmos. and Ocean. Opt. 1997. V. 10, N 4–5. P. 260–269.
25. Serdyukov V.I., Sinitsa L.N. Intracavity Phosphate-Neodymium-Glass Laser Spectrometer in the 1.3 μm Region // Atmos. and Ocean. Opt. 1996. V. 9, N 2. P. 161–164.

26. Ding Y., Herman M., Campargue A. ICLAS of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ between 10 140 and 10 600 cm^{-1} // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 212, N 1. P. 125–129.
27. Wang Le, Kassi Samir, Campargue Alain. Temperature dependence of the absorption spectrum of CH_4 by high resolution spectroscopy at 81 K: (I) The region of the $2\nu_3$ band at 1.66 μm // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2010. V. 111, N 9. P. 1130–1140.
28. Лопасов В.П., Лукьяненко С.Ф. Исследование уширения 4-3-5-4 H_2O и P(29)-линии O_2 давлением с помощью внутрирезонаторного спектрометра на рубиновом лазере // Ж. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 23, вып. 1. С. 50–55.
29. Chenevier M., Melieres M.A., Stoekel F. Intracavity Absorption Line Shapes and Quantitative Measurements on O_2 // Opt. Commun. 1983. V. 45, N 6. P. 385–391.
30. Петрова Т.М., Сеница Л.Н., Солодов А.М. Измерение коэффициентов сдвигов центров линий поглощения H_2O в области 1,06 мкм давлением атмосферных газов // Оптика атмосфер. и океана. 2007. Т. 20, № 9. С. 821–825.
31. Петрова Т.М., Поплавский Ю.А., Сеница Л.Н. Внутрирезонаторная спектроскопия высокотемпературного водяного пара в области 1,06 мкм // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98, № 3. С. 396–401.
32. Петрова Т.М., Сеница Л.Н., Солодов А.М. Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия молекул, возбужденных лазерным факелом // Оптика атмосфер. и океана. 2006. Т. 19, № 8. С. 687–691.
33. Сеница Л.Н. Высокочувствительная лазерная спектроскопия атмосферных газов // Оптика атмосфер. и океана. 1995. Т. 8, № 1–2. С. 157–180.
34. Сердюков В.И., Сеница Л.Н., Поплавский Ю.А. Внутрирезонаторная спектроскопия поглощения и излучения атомов в импульсном газовом разряде // Физика плазмы. 2009. Т. 35, № 7. С. 619–623.
35. Баев В.М., Беликова Т.П., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф. Внутрирезонаторная спектроскопия с использованием лазеров непрерывного и квазинепрерывного действия // Ж. эксперим. и теор. физ. 1978. Т. 74, № 1. С. 43–50.
36. Keller R.A., Nogan N.S., Bomse D.S. Photoacoustic Detection of Intracavity Absorption // Appl. Opt. 1983. V. 22, № 21. P. 3331–3334.
37. Klein M.B., Shank C.V., Dienes A. Detection of Small Laser Gains in a Helium-Selenium Discharge Using Dye-Laser Assisted Oscillation // Opt. Commun. 1973. V. 7, N 3. P. 178–180.
38. Erckstrom D.J., Barher J.R., Hawley J.G. Intracavity Dye-Laser Spectroscopy Studies of the $\text{Ba} + \text{Na}_2\text{O}$, $\text{Ca} + \text{N}_2\text{O}$, $\text{Ca} + \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ and $\text{Sr} + \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ Reactions // Appl. Opt. 1977. V. 16, N 8. P. 2102–2107.
39. Baev V.M., Boller K.J., Toschek P.E. Polarization-Dependent Interference of Two-Photon Absorption in a Broad-Band Laser // Opt. Commun. 1988. V. 66, N 4. P. 225–230.
40. Wernke W., Klein J., Lau A. Investigation of Inverse Raman Scattering Using the Method of Intracavity Spectroscopy // Opt. Commun. 1974. V. 11, N 2. P. 159–163.
41. Sinita L.N., Vandysheva G.A. Investigation of H_2 Absorption Spectrum for the “2–0” Transition Induced by Electric Field // Atmos. Opt. 1990. V. 3, N 4. P. 320–329.
42. Ahmedzhanov A.G., Rostovtsev Yu.V. Intracavity Laser Spectroscopy for Plasmas // Intracavity Laser Spectroscopy: Proc. SPIE / Eds. E. Sviridenkov, L. Sinita. 1998. V. 3342. P. 167–225.
43. Lozovsky V.A., Sarkisov O.V. Time-Resolved Intracavity Laser Absorption Spectroscopy of Free Radicals // Intracavity Laser Spectroscopy: Proc. SPIE / Eds. E. Sviridenkov, L. Sinita. 1998. V. 3342. P. 243–268.
44. Ding Y., Campargue A., Bertseva E., Tashkun S., Perevalov V.I. Highly sensitive absorption spectroscopy of carbon dioxide by ICLAS-VeCSEL between 8800 and 9530 cm^{-1} // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 231, N 2. P. 117–123.
45. Garnache A., Liu A., Cerutti L., Campargue A. Intracavity laser absorption spectroscopy with a vertical external cavity surface emitting laser at 2.3 μm : Application to water and carbon dioxide // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416, N 1–3. P. 22–27.
46. Campargue A., Leshchishina O.M., Naumenko O.V. D_2^{16}O : ICLAS between 13 600 and 14 020 cm^{-1} and normal mode labeling of the vibrational states // J. Mol. Spectrosc. 2009. V. 254, N 1. P. 1–9.
47. Ding Yun, Naumenko Olga, Hu Shui-Ming, Zhu Qingshi, Bertseva Elena, Campargue Alain. The absorption spectrum of H_2S between 9540 and 10 000 cm^{-1} by intracavity laser absorption spectroscopy with a vertical external cavity surface emitting laser // J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 217, N 2. P. 222–238.
48. Макогон М.М., Пономарев Ю.Н., Сеница Л.Н. Развитие методов и техники лазерной спектроскопии в Институте оптики атмосферы СО РАН // Оптика атмосфер. и океана. 2009. Т. 22, N 10. С. 958–965.
49. Кузьяков Ю.Я., Москвитина Е.Н. Intracavity Spectroscopy of simple molecules // Intracavity Laser Spectroscopy: Proc. SPIE / Eds. E. Sviridenkov, L. Sinita. 1998. V. 3342. P. 146–167.
50. Быков А.Д., Петрова Т.М., Сеница Л.Н., Солодов А.М., Соковиков В.Г. Спектр поглощения водорода H_3^+ около 1,06 мкм // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 105, № 1. С. 27–30.
51. Клишкин В.М., Петрова Т.М., Поплавский Ю.А., Сеница Л.Н., Соковиков В.Г. Внутрирезонаторный лазерный спектрометр для изучения радикалов // Оптика атмосфер. и океана. 2000. Т. 13, № 12. С. 1142–1145.
52. Петрова Т.М., Сеница Л.Н. Спектр поглощения молекул C_2 в области 1,06 мкм // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 101, № 6. С. 927–932.
53. Гусев Ю.А., Маренников С.И., Сердюков В.И., Сеница Л.Н. Внутрирезонаторный лазерный спектрометр с дисперсионным резонатором на F_2 центрах окраски в кристалле LiF // Квант. электрон. 1982. Т. 9, № 10. С. 2105–2106.

L.N. Sinita. Intracavity laser spectroscopy of atoms and molecules.

The method of intracavity laser (ICL) spectroscopy, proposed in 1970, became one of the most striking applications of lasers, in which the multimode laser is a nonlinear detector of weak absorption with a very large effective length of the absorbing layer, reaching $1.8 \cdot 10^7$ m. Today, BP-spectroscopy is one of the most sensitive methods of spectroscopy, widely used for research of the traditional tasks of spectroscopy, and new challenges that can not be solved by other methods. The high sensitivity of the method to the absorption and the amplification, broad spectral range, simplicity of design, and a small volume of the medium allow us to study gases and vapors with variation of external conditions. This paper presents the analysis of intracavity spectroscopy, occurred in 40 years. The paper lists the requirements on the laser of ICL-spectrometer, describes the chronology of the method, which was developed in parallel with the development of lasers. A review of numerous applications of BP-spectroscopy, including spectroscopy of overtones, spectroscopy of excited molecules, and analytical application of the method is presented.