

535.338+621.378.325

## ПРОБЛЕМЫ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В. С. Летохов

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение. Принципиальные задачи . . . . .	199
2. Лазеры с перестраиваемой частотой . . . . .	201
а) Лазеры на растворах красителей (202). б) Полупроводниковые лазеры (203). в) Молекулярные газовые лазеры высокого давления (203). г) Параметрические генераторы (204). д) Лазеры с вынужденным переверотом спина (204) е) Нелинейное преобразование частоты (205).	
3. Линейная лазерная спектроскопия . . . . .	206
а) Основные методы (206). б) Абсорбционный метод (207). в) Метод внутрирезонаторного поглощения (209). г) Оптико-акустический метод (211). д) Флуоресцентный метод (212). е) Сравнение методов (214).	
4. Нелинейная лазерная спектроскопия без доплеровского уширения . . . . .	215
а) Спектроскопия насыщения поглощения (216). б) Двухфотонная спектроскопия (218). в) Метод «пленения частиц» (220). г) Сравнение разрешающей способности (221). д) Сравнение чувствительности методов (222). е) Новая спектроскопическая информация (223). ж) Прецизионная спектроскопия (226). з) Прикладная спектроскопия (227).	
5. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния . . . . .	227
а) Спонтанное КРС (228). б) Обращенное КРС (230). в) Активное КРС (230).	
6. Спектроскопия двухфотонного поглощения . . . . .	233
7. Селективное детектирование малых концентраций атомов и молекул . . . . .	235
а) Локальное детектирование атомов (235). б) Локальное детектирование молекул (236). в) Дистанционное детектирование атомов и молекул (239).	
8. Спектроскопия возбужденных состояний . . . . .	240
а) Высоколежащие состояния атомов (240). б) Высоколежащие колебательные состояния молекул (241). в) Пикосекундная спектроскопия возбужденных молекул (243).	
9. Заключение . . . . .	245
Цитированная литература . . . . .	245

## 1. ВВЕДЕНИЕ. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

Создание лазера — источника когерентного оптического излучения, доступного для широкого использования в научных исследованиях и технике, открыло необычайно широкий спектр применения света. Развитие многих областей науки и техники идет сейчас по пути реализации больших потенциальных возможностей когерентного света. И оптическая спектроскопия здесь не является, конечно, исключением. По существу, можно сказать о возникновении новой области исследований, лежащей на стыке между квантовой электроникой и оптической спектроскопией, которую сейчас принято называть *лазерной спектроскопией*. Об актуальности этой области можно судить по регулярным международным конференциям, на которых обсуждаются проблемы лазерной спектроскопии<sup>1-4</sup>.

Первый толчок серьезному использованию лазеров в спектроскопии дало создание достаточно мощных лазеров, работающих в импульсном и непрерывном режиме на некоторых фиксированных частотах видимого

диапазона. Они с большим успехом используются для возбуждения спектров комбинационного рассеяния вещества. Следующий и, пожалуй, наиболее принципиальный для спектроскопии этап связан с развитием лазеров с перестраиваемой частотой. Применение лазеров с перестраиваемой частотой оказывает чрезвычайно сильное влияние на оптическую спектроскопию, радикально изменяя ее методы и возможности. Совершающуюся в оптической спектроскопии благодаря использованию лазеров с перестраиваемой частотой революцию можно сравнить с влиянием изобретения клистрона на радиоспектроскопию.

Лазерная спектроскопия позволила решить или приступить к решению ряда принципиально важных задач, перед которыми была практически бессильна классическая спектроскопия. К таким задачам можно отнести следующие:

1) Достижение предела разрешающей способности, определяемого не инструментальной шириной спектрального прибора, а уширением спектральных линий вещества. Особенно существенно это для спектроскопии газов в инфракрасной области, где только на уникальных установках удавалось достигнуть разрешения порядка  $0,01 \text{ см}^{-1}$ , а разрешение лучших промышленных приборов составляет  $0,1 \text{ см}^{-1}$ , что в  $10^2$  раз превышает доплеровскую ширину спектральных линий.

2) Устранение доплеровского уширения в спектроскопии атомов и молекул в газовой фазе. Высококогерентный лазерный свет лежит в основе методов нелинейной спектроскопии, позволяющей изучать структуру спектральных линий, скрытую обычно доплеровским уширением из-за теплового движения частиц<sup>5, 6</sup>. Экспериментально достигнута разрешающая способность около  $10^{10}$  и предложены методы с разрешением вплоть до естественной ширины молекулярных переходов.

3) Достижение предела чувствительности спектрального анализа атомов и молекул. С помощью лазерного излучения сейчас удается регистрировать около  $10^2$  атомов/см<sup>3</sup> (флуоресценция паров Na, возбуждаемая перестраиваемым лазером видимого диапазона<sup>7</sup>) или  $10^{10}$  молекул/см<sup>3</sup> (детектирование поглощения с помощью инфракрасного лазера с перестраиваемой частотой<sup>8, 9</sup>). Предложены методы лазерного детектирования отдельных атомов и молекул<sup>10</sup> и достижения чувствительности, доступной лучшим масс-спектрометрам. Однако методы лазерной спектроскопии, в отличие от методов масс-спектроскопии, позволяют детектировать не только тип частицы, но и определять ее квантовое (электронное, колебательное, вращательное) состояние<sup>11</sup>.

4) Исследование спектров и релаксации из возбужденных состояний атомов и молекул, т. е. кинетическая спектроскопия возбужденных состояний. Лазерное излучение позволяет селективно возбудить в любое квантовое состояние значительную часть атомов или молекул и проследить пути релаксации их в основное состояние<sup>12</sup> или исследовать квантовые переходы между возбужденными состояниями. Ультракороткие импульсы света позволяют непосредственно измерить времена релаксации электронно- и колебательно-возбужденных молекул в конденсированной среде и получить прямую информацию о пикосекундных процессах передачи и релаксации возбуждения молекул<sup>13</sup>.

5) Дистанционный спектральный анализ. С помощью импульсов направленного когерентного излучения можно исследовать комбинационное и резонансное рассеяние атомов и молекул, а также возбуждать флуоресценции на значительном удалении (до сотни километров<sup>14</sup>) от лазера и получить информацию об атомном и молекулярном составе. Эти методы обычно особенно важны в настоящее время для исследования атмосферы и контроля загрязнения окружающей среды.

б) Локальный спектральный анализ. Фокусируя лазерное излучение, можно производить спектральный анализ микроколичеств вещества, локализованных в малом объеме, вплоть до  $\lambda^3$  ( $\lambda$  — длина волны излучения). Эта возможность успешно применена в локальном эмиссионном спектральном анализе<sup>15</sup>. Однако возможности локального спектрального анализа простираются гораздо дальше, в область медицины и биологии.

Особо надо подчеркнуть, что с помощью лазеров спектроскопия получает естественное продолжение за рамки традиционных задач исследования состава и строения вещества. С помощью лазерного излучения, используя избирательность поглощения света веществом, можно осуществлять селективное воздействие лазерным излучением на вещество с целью изменения его состава и свойств<sup>16</sup>. Это направление иногда называют *активной лазерной спектроскопией*. В широком смысле лазерная спектроскопия является необходимым промежуточным звеном в цепи практических и фундаментальных применений когерентного света в химии, биологии и других областях.

Как известно, на оптические спектры атомов и молекул влияют свойства ядер (масса, энергия возбуждения, спин), что проявляется в изотопической, сверхтонкой и изомерной структуре спектральных линий. Методы лазерной спектроскопии сверхвысокого разрешения позволяют достигнуть высокой степени точности в измерении этих эффектов. Более того, многие идеи нелинейной лазерной спектроскопии без доплеровского уширения могут быть распространены на  $\gamma$ -переходы ядер. Принципиально вполне возможно, воздействуя на оптические переходы атомов и молекул, изменять форму спектральных линий  $\gamma$ -излучения (поглощения), в частности, осуществлять  $\gamma$ -спектроскопию ядер в газе без доплеровского уширения<sup>17</sup>. Эту зарождающуюся область исследований, лежащую на стыке лазерной спектроскопии и ядерной спектроскопии, называют иногда *лазерно-ядерной спектроскопией*<sup>18</sup>.

В настоящем обзоре очень кратко рассмотрены все упомянутые проблемы лазерной спектроскопии и наиболее принципиальные методы и эксперименты. Основным инструментом в развитии методов лазерной спектроскопии являются лазеры с перестраиваемой частотой. Поэтому целесообразно сначала оценить современное состояние этого класса лазеров.

## 2. ЛАЗЕРЫ С ПЕРЕСТРАИВАЕМОЙ ЧАСТОТОЙ

Для перестройки частоты лазера используется три принципиально различных метода, по которым их можно классифицировать:

1) Лазеры с широкой линией усиления и перестраиваемой вдоль нее узкой областью минимальных потерь резонатора. Успешно работают три важных класса таких лазеров с активной средой в виде твердого тела (полупроводник, активированное стекло), жидкости (красители) или газа (молекулярный газ высокого давления). В качестве селективного элемента, обеспечивающего минимум потерь на заданной частоте, может служить дисперсионный резонатор или перестраиваемый узкополосный фильтр.

2) Лазер с узкой, но перестраиваемой по частоте линией усиления. Такой метод применялся, например, в первых перестраиваемых по частоте газовых лазерах за счет эффекта Зеемана, но из-за малости области перестройки он не получил широкого распространения. Впоследствии были открыты два эффективных метода получения узких и перестраиваемых линий усиления: метод параметрической генерации<sup>19, 20</sup> и метод стимулированного рассеяния в полупроводнике, находящемся в магнитном

поле<sup>21</sup>. Оба метода используют нелинейное преобразование лазерного излучения, но, в отличие от методов получения суммарных и разностных частот, основаны на эффекте лазерной генерации на перестраиваемой частоте.

3) Нелинейное преобразование частоты (генерация суммарных и разностных частот в нелинейных материалах). Этот метод обычно используется в сочетании с какими-либо из методов 1) или 2) для расширения диапазона перестройки частоты.

#### а) Л а з е р ы н а р а с т в о р а х к р а с и т е л е й

Лазеры на растворах красителей составляют наиболее распространенный класс перестраиваемых лазеров. Такие лазеры действуют при оптической накачке молекул красителя из основного состояния в возбужденное электронное синглетное состояние. Из-за высокой плотности колебательно-вращательных уровней сложных молекул и значительного

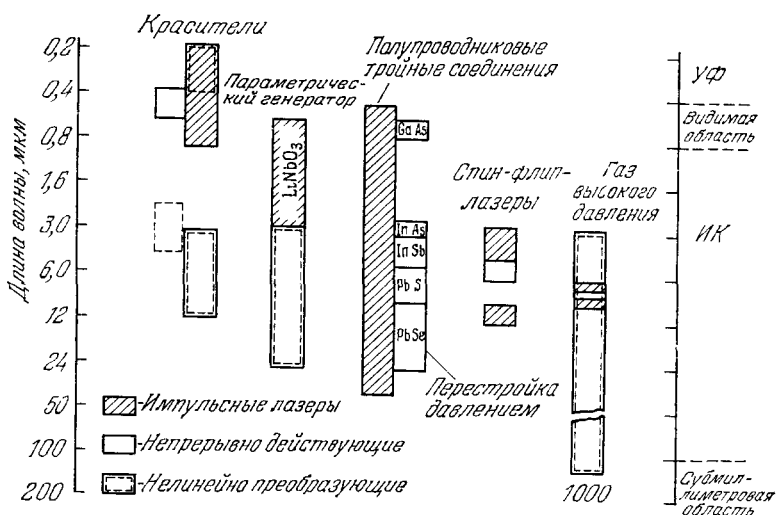


Рис. 1. Области перестройки основных классов лазеров с перестраиваемой частотой.

уширения этих уровней в растворе линии усиления являются достаточно широкими (обычно несколько сотен ангстрем). К настоящему времени генерация получена на очень большом числе молекул (несколько сотен), принадлежащих к нескольким семействам молекул<sup>22-24</sup>. Они позволяют получать генерацию на любой длине волны от 0,34 до 1,2 мкм (рис. 1). Обычно на одном красителе можно перестраивать частоту в области порядка сотен ангстрем, которая может смещаться в небольших пределах изменением концентрации и типа растворителя. В отдельных случаях удается расширить область перестройки на одном красителе до 1500 Å<sup>25</sup>. Важнейшим семейством лазеров являются лазеры УФ диапазона на сцинтилляторах<sup>26</sup>, позволяющие продвинуться в коротковолновую область спектра, а также открытые недавно лазеры на парах красителей<sup>27, 28</sup>.

Совсем недавно создан еще один тип лазера с перестраиваемой частотой, который близок по типу накачки к методу перестройки частоты лазерам на красителе непрерывного действия, но генерирует в ИК диапазоне.

Это — непрерывный лазер на  $F$ -центрах, работающий при накачке KCl кристалла, легированного Li, излучением криптонового лазера<sup>29</sup>. Достигнута перестройка частоты в области 2,6—2,8  $\mu\text{м}$ . Этот тип перестраиваемого лазера также перспективен для спектроскопических применений<sup>30</sup>.

### б) Полупроводниковые лазеры

Полупроводниковые лазеры являются другим важнейшим классом перестраиваемых лазеров с широкой линией усиления. Усиление и генерация происходят на межзонных переходах при инжекции электронов в зону проводимости током (диодные лазеры), оптической накачкой и возбуждения пучком быстрых электронов<sup>31</sup>. Хотя в настоящее время наибольшее применение для перестройки частоты находят инжекционные диодные лазеры, другие методы накачки также являются перспективными.

Ширина линии усиления полупроводникового лазера обычно составляет от десятков до сотен  $\text{см}^{-1}$ . Однако усиление может быть получено изменением состава бинарных и тройных полупроводниковых соединений на любой длине волны в области от 5000  $\text{\AA}$  до 30  $\mu\text{м}$ <sup>32</sup>. Области усиления ряда полупроводниковых соединений показаны на рис. 1. Почти все инжекционные лазеры для работы в импульсном режиме требуют охлаждения до 77 °K, а для непрерывного режима — до 4 °K и ниже. Исключения составляют лазеры  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  с гетеропереходом<sup>33</sup>, которые могут работать в непрерывном режиме даже при комнатной температуре.

Перестройка частоты полупроводникового лазера в небольших пределах (тонкая перестройка) осуществляется изменением тока, внешнего магнитного поля, температуры, давления. Для сканирования узких спектральных интервалов обычно применяют перестройку током. Внешними воздействиями — сильным давлением или магнитным полем можно существенно расширить область усиления лазера на полупроводниковом материале неизменного состава. Такая грубая перестройка позволяет работать с широкими спектральными интервалами и в сочетании с тонкой перестройкой одновременно достигать высокого разрешения. Изменением давления до 15  $\text{кбар}$ , что вполне возможно с помощью компактной жидкостной бомбы, можно получить генерацию на любой частоте ИК диапазона с помощью всего 3—4 полупроводниковых лазеров (см. обзор<sup>34</sup>).

### в) Молекулярные газовые лазеры высокого давления

Молекулярные газовые лазеры высокого давления позволяют получать перестраиваемое по частоте излучение в отдельных участках ИК диапазона при сравнительно высоком уровне мощности. Широкая линия усиления образуется из-за перекрытия соседних вращательно-колебательных линий при увеличении давления газа за счет столкновительного уширения линий<sup>35</sup>. Давление порядка 10  $\text{атм}$  достаточно для существенного перекрытия соседних линий усиления молекулы  $\text{CO}_2$ . Для накачки сжатых молекулярных газов применяют электрический разряд с предионизацией электронным пучком<sup>36</sup> или ультрафиолетовым излучением<sup>37</sup>. На рис. 2 приведены перестроечные характеристики  $\text{CO}_2$  электроионизационного лазера высокого давления с шириной линии 0,01  $\text{см}^{-1}$ , описанного в работе<sup>38</sup>. В отличие от полупроводниковых лазеров, газовые лазеры высокого давления имеют весьма высокую мощность, что позволяет эффективно использовать методы нелинейной оптики для преобразования

их частоты и перекрытия всей ИК области. Высокая мощность ИК газовых лазеров с перестраиваемой частотой открывает возможность изучения нелинейных эффектов на самих молекулах, например, селективное возбуждение и диссоциацию молекул.

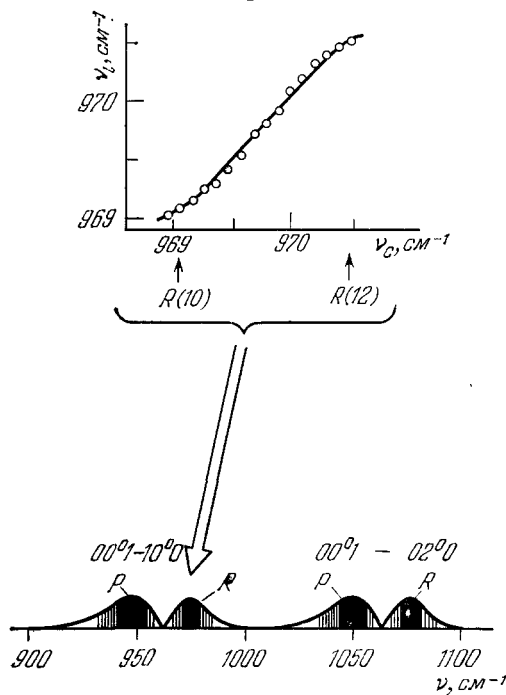


Рис 2. Перестроечные характеристики  $\text{CO}_2$  лазера высокого давления.

Внизу: область перестройки заштрихована; вверху: пример плавной перестройки частоты между центрами двух вращательно-колебательных линий (из работы <sup>38</sup>).

Например, параметрический генератор на кристалле  $\text{LiNbO}_3$  при изменении температуры на  $200^\circ$  позволяет получать излучение с перестраиваемой частотой в области от 0,6 до 3,7  $\mu\text{м}$  при накачке соответствующим более коротковолновым излучением. Существующие нелинейные кристаллы позволяют создавать параметрические генераторы в очень широкой области длин волн (от видимой до далекой ИК области) <sup>40</sup>. Например, кристалл  $\text{CdSe}$  и генератор накачки на кристалле  $\text{CaF}_2 : \text{Dy}^{2+}$  позволяют получать когерентное излучение в области 2,8–3,8 и 8–14  $\mu\text{м}$  <sup>41</sup>.

Параметрический метод генерации очень удобен для получения пикосекундных импульсов излучения с перестраиваемой частотой, особенно в ИК области. Первые успешные эксперименты, проведенные в работе <sup>42</sup>, показали реальность создания простых параметрических генераторов бегущей волны в области 1–10  $\mu\text{м}$  с длительностью импульсов порядка 10 пс на накачке нелинейного кристалла пикосекундным импульсом, например, лазера на неодимовом стекле. Такой перестраиваемый лазер весьма перспективен для пикосекундной спектроскопии колебательных состояний молекул в конденсированной среде.

#### д) Л а з е р ы с в ы н у ж д е н н ы м п е р е в о р о т о м с п и н а

Лазеры с вынужденным переворотом спина основаны на вынужденном комбинационном рассеянии лазерного излучения на электронах проводимости в полупроводнике, помещенном в магнитное поле. В магнитном

#### г) П а р а м е т р и ч е с к и е г е н е р а т о р ы

Параметрические генераторы основаны на нелинейном взаимодействии двух сильных световых волн ( $\omega_1, \mathbf{k}_1$ ) и ( $\omega_3, \mathbf{k}_3$ ) в нелинейном материале, в результате которого возникает усиление для световой волны ( $\omega_2, \mathbf{k}_2$ ), частота и волновой вектор которой связаны законами сохранения энергии и импульса с исходными волнами:  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$ . Перестройка основана на том, что при фиксированной, например, частоте  $\omega_3$  точка «расщепления» ее на частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  зависит от условия фазового синхронизма  $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$ , т. е. от показателей преломления на этих частотах. Меняя ориентацию или температуру анизотропного кристалла, можно эту точку «расщепления» перестраивать по частоте (см. обзор <sup>39</sup>).

поле уровень Ландау электрона в зоне проводимости расщеплен на два подуровня с ориентациями спина по направлению магнитного поля и в противоположном направлении. Расстояние между подуровнями равно  $\Delta\omega_S = g\mu_B H$ , где  $H$  — напряженность магнитного поля,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g$  — фактор электрона в зоне проводимости. В сильном инфракрасном поле происходит стимулированное рассеяние с переворотом спина электрона, при котором частота лазера испытывает стоксов сдвиг:  $\omega_p = \omega_l - \Delta\omega_S$ . Величина стоксова сдвига перестраивается магнитным полем. Стимулированное рассеяние с переворотом спина наблюдается в охлажденном до температуры около 30 °К кристалле InSb с определенной концентрацией электронов при накачке импульсным CO<sub>2</sub>- или непрерывным CO-лазерами<sup>43, 44</sup>. Использование других полупроводниковых материалов и лазеров накачки позволит, по-видимому, полностью перекрыть весь ИК диапазон с помощью этого типа перестраиваемого лазера, отличающегося от других электронным управлением частотой генерации.

#### е) Нелинейное преобразование частоты.

Располагая лазером с перестраиваемой частотой  $\omega_2$  в какой-либо области спектра, можно, смешивая его излучение с излучением другого лазера с фиксированной частотой  $\omega_1$ , получить перестраиваемое излучение в более коротковолновой области спектра — на суммарной частоте  $|\omega_1 + \omega_2|$  и в более длинноволновой области — на разностной частоте  $|\omega_1 - \omega_2|$ . Этот метод практически важен, во-первых, для освоения участков спектра, на которых нет лазеров с перестраиваемой частотой (дальняя ИК и субмиллиметровая область, ультрафиолетовый диапазон), и, во-вторых, для расширения области генерации излучения с перестраиваемой частотой от лазера одного типа, который обычно перестраивается в диапазоне не выше одной октавы.

Генерация разностной частоты эффективна для освоения дальнего ИК диапазона, вплоть до миллиметрового диапазона. Например, смешивая излучение двух импульсных CO<sub>2</sub>-лазеров, частота одного из которых дискретно перестраивается по вращательно-колебательным линиям, удастся получить излучение на разностной частоте в диапазоне от 70 мкм до 1 мм с мощностью от 1 до  $10^{-4}$  вт<sup>45</sup>.

Генерация суммарной частоты успешно применяется для освоения ультрафиолетовой области между 3400 и 2000 Å, в которой пока не работают лазеры на красителях. Обычно используется либо удвоение частоты лазера на растворе красителя с перестраиваемой частотой, либо суммирование частот лазера на растворе красителя с мощным излучением на второй гармонике твердотельного лазера. Существующие нелинейные кристаллы позволяют продвигаться по этому пути по крайней мере до 2100 Å. Однако следует ожидать, что использование нелинейных квазирезонансных эффектов в парах металлов<sup>46</sup> позволит продвинуться в гораздо более коротковолновую область методами нелинейной оптики и, что особенно важно, позволит получать высшие гармоники с высокой эффективностью преобразования.

Следует отметить и другую перспективную возможность освоения диапазона длин волн между 1600 и 3400 Å, основанную на оптической накачке подходящих сред излучением мощного N<sub>2</sub>-лазера на 1550 Å<sup>47</sup>, имеющего мегаваттный уровень мощности, короткую длительность импульса ( $<10^{-9}$  сек), высокую частоту повторения и к. п. д. до 0,5%. Такой подход, вероятно, позволит создать простые лазеры с перестраиваемой частотой в указанной области, подобно тому как импульсный N<sub>2</sub>-лазер

на  $3371 \text{ \AA}$  позволил путем накачки красителя освоить область длиннее  $3500 \text{ \AA}$ .

Итак, к настоящему времени найдены основные методы и созданы основные классы лазеров, позволяющих осуществлять перестройку длины волн в диапазоне от ультрафиолета до субмиллиметровой области. Некоторые из типов лазеров перекрывают область частот в 2—3 октавы, но большинство перестраивается в области не более октавы или даже всего на 5—10% частоты генерации. Применение набора активных сред в одном типе или даже одной конструкции лазера позволяет расширить область перестройки одного лазера по крайней мере до одной октавы.

Практически во всех типах перестраиваемых лазеров продемонстрирована возможность получения одномодового узкополосного излучения и найдены соответствующие технические приемы. В непрерывном режиме достигнуты ширины линий в диапазоне  $1 \text{ кгц} — 1 \text{ Мгц}$ . В импульсных лазерах достигнуты спектральные ширины, определяемые обратной длительностью импульса:  $10—30 \text{ Мгц}$  при длительности импульса  $30—10 \text{ нсек}$ . Следовательно, ширина линии излучения даже импульсных лазеров меньше доплеровской ширины наиболее узких линий поглощения газов, не говоря уже о ширине линий газов при атмосферном давлении. Это позволяет достигнуть предельной разрешающей способности при измерении спектров поглощения вещества.

Для применений в спектроскопии важна мощность излучения на единицу интервала частот, т. е. спектральная плотность излучения. Малая ширина линий излучения лазеров позволяет достигнуть высоких значений и этого параметра. Например, даже в непрерывном инжекционном лазере с мощностью всего в  $10^{-4} — 10^{-5} \text{ вт}$  спектральная плотность мощности достигает  $10^{-9} \text{ вт/гц}$ , что соответствует излучению черного тела с температурой  $2000 \text{ }^\circ\text{К}$  и диаметром в несколько метров. Высокая спектральная плотность мощности вместе с пространственной когерентностью излучения обеспечивает высокую спектральную яркость. Например, даже для маломощного непрерывного лазерного диода спектральная яркость достигает значений по крайней мере  $10^{-5} \text{ вт/см}^2 \text{ стер}\cdot\text{Гц}$ , что на много порядков выше спектральной яркости тепловых источников ИК излучения. Например, черное тело при  $2000 \text{ }^\circ\text{К}$  имеет яркость излучения для  $10 \text{ мкм}$   $2 \cdot 10^{-14} \text{ вт/см}^2 \text{ стер}\cdot\text{гц}$ . Это означает, что использование даже маломощных лазеров в линейной абсорбционной спектроскопии высокого разрешения должно на много порядков увеличить соотношение сигнал/шум спектрометра.

Заканчивая эту оптимистическую оценку состояния перестраиваемых лазеров, надо сказать, что многие из рассмотренных типов лазеров еще недоступны для большинства лабораторий, в которых таятся их перспективные применения. Поэтому большинство экспериментов, о которых будет сказано ниже, выполнено непосредственно разработчиками этих лазеров и должны, следовательно, рассматриваться скорее как иллюстрация их возможностей. Широкое внедрение перестраиваемых лазеров в научные лаборатории — это дело предстоящих нескольких лет.

### 3. ЛИНЕЙНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

#### а) Основные методы

Наиболее употребительны три метода исследования спектра вещества с помощью лазера с перестраиваемой частотой, т. е. без использования обычных спектральных приборов, осуществляющих спектральное разложение излучения. В простейшем случае измеряется зависимость пропушен-



ной образцом энергии излучения от длины волны перестраиваемого лазера. Это *абсорбционный* метод, который особенно удобен при измерении достаточно интенсивных линий поглощения, когда поглощенная энергия составляет заметную часть от падающей, например, более 1%. Если поглощенная энергия составляет очень малую относительную долю падающей, часто оказывается более удобным регистрировать непосредственно поглощенную в образце энергию. Например, при спектроскопии поглощающих газов поглощение излучения сопровождается изменением температуры и давления газа, т. е. возникает *оптико-акустический* эффект, который можно использовать для регистрации величины поглощенной энергии. В ряде случаев поглощение излучения сопровождается последующим его переизлучением возбужденными частицами, т. е. имеет место флуоресценция. Измерение интенсивности флуоресценции как функции длины волны возбуждающего лазера лежит в основе *флуоресцентного* метода лазерной спектроскопии, также обладающего высокой чувствительностью. Рассмотрим кратко каждый из этих методов линейной спектроскопии. Линейность здесь означает, что интенсивность лазерного излучения гораздо меньше интенсивности, под действием которой в веществе возникают нелинейные эффекты за счет изменения заселенностей уровней (эффект насыщения) и многоквантовых переходов.

#### б) А б с о р б ц и о н н ы й м е т о д .

Преимущества измерения спектра поглощения с помощью лазеров с перестраиваемой частотой особенно очевидны при исследовании спектра вращательно-колебательных линий молекул в ИК области. Разрешение даже очень хорошего спектрометра намного больше ширины линии поглощения газов при малых давлениях (менее нескольких *тор*), когда уширение обусловлено эффектом Доплера. Поэтому оказывается утраченной вся структура линий в пределах спектрального интервала разрешения. Это можно проиллюстрировать на примере измерения спектра поглощения молекулы  $\text{SF}_6$  на очень хорошем спектрометре с дифракционной решеткой с разрешением  $0,07 \text{ см}^{-1}$ <sup>48</sup> и лазерном спектрометре с перестраиваемым лазерным диодом<sup>49</sup> (рис. 3). Молекула гексафторида серы имеет исключительно сложный спектр в инфракрасной области, который не удается разрешить в области  $950 \text{ см}^{-1}$  даже на весьма хорошем спектрометре, но легко разрешается с помощью перестраиваемого лазера.

Таким образом, лазерный абсорбционный спектрометр позволяет непосредственно измерять форму узких линий поглощения атомов и молекул в газе. Это открыло возможность излучения влияния столкновений на форму спектральной линии движущихся частиц. В результате такого рода экспериментов, помимо очевидного эффекта столкновительного уширения линии поглощения, был обнаружен нетривиальный эффект — столкновительное сужение спектральной линии. Этот эффект впервые был обнаружен в экспериментах с линиями поглощения на  $\lambda = 5 \text{ мкм}$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в буферном газе ( $\text{Xe}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ )<sup>50</sup>. Он является оптическим аналогом сужения за счет эффекта Дике<sup>51</sup>, хорошо известного в радиодиапазоне. С практической точки зрения прямое измерение доплеровского уширения позволяет определять массу молекул, если их состав неизвестен. Это важно для идентификации молекулярных примесей в окружающей среде методами лазерной спектроскопии.

Предельная чувствительность лазерного абсорбционного метода<sup>52</sup> позволяет зарегистрировать всего  $10^2$  атомов. В случае вращательно-колебательного перехода молекул и соответствующего гетеродинного приемника на основе фотопроводимости минимальное число детектируемых

молекул составляет  $10^8 - 10^9$ . Это обусловлено более медленной релаксацией возбужденных частиц и малой относительной населенностью уровней перехода. В любом случае в объеме  $1 \text{ см}^3$  при давлении газа несколько

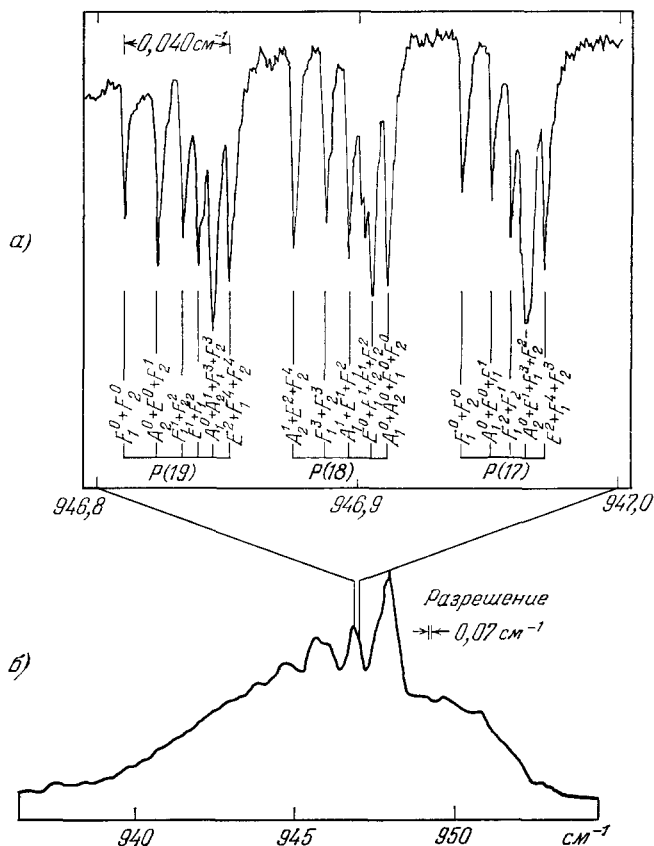


Рис. 3. Инфракрасный спектр полосы  $\nu_3$  молекулы  $\text{SF}_6$ , измеренный классическим ИК спектрометром высшего класса (а) и участок ИК спектра пропускания, измеренный с помощью инжекционного лазера с перестраиваемой частотой (б) (данные из работ <sup>48</sup> (а) и <sup>49</sup> (б)).

десятков тор методом абсорбционной лазерной спектроскопии вполне обнаружимы относительные концентрации молекул  $10^{-9}$ .

Таким образом, абсорбционная лазерная спектроскопия имеет перед обычной спектроскопией два главных преимущества:

1) реализация предельного разрешения, определяемого уширением линий поглощения в газе, а не аппаратной функцией прибора,

2) способность регистрировать чрезвычайно слабые линии поглощения, что означает либо малость количества вещества, необходимого для измерения спектра по интенсивным линиям, либо способность обнаруживать исключительно слабые линии при стандартном для абсорбционной спектроскопии количестве вещества.

В связи с этим обратим внимание на сравнительную легкость обнаружения и измерения запрещенных молекулярных переходов методами лазерной спектроскопии. Например, Герцбергу для обнаружения запрещенных вращательно-колебательных линий гомоядерной молекулы  $\text{H}_2$

в области 11 300—12 400 Å (полоса 2—0) и 8000—8600 Å (полоса 3—0) потребовалось использовать оптические пути от 10 до 50 км/атм<sup>53</sup>. Для измерения поглощения этих линий с помощью лазера требуется в миллион раз меньший оптический путь.

### в) Метод внутррезонаторного поглощения

Весьма эффективен лазерный метод высокочувствительного обнаружения слабых линий поглощения, основанный на помещении внутрь резонатора многомодового лазера с широкой линией усиления среды со слабым поглощением внутри полосы усиления лазера. Этот метод был предложен и продемонстрирован в работе<sup>54</sup> в экспериментах с импульсным лазером на неодимовом стекле. Когда ячейка помещена внутрь резонатора, то слабое поглощение на отдельных частотах приводит к перераспределению интенсивности излучения в различных модах. Моды, попавшие внутрь слабых линий поглощения, подавляются, т. е. происходит селективное тушение мод. Это приводит к образованию резких провалов в спектре излучения лазера, которые нетрудно обнаружить с помощью обычного спектрографа. Этот метод осуществим в лазерах с широкими линиями усиления, в которых возможно сосуществование очень большого числа аксиальных мод. Практически известно, что в импульсных и непрерывных лазерах с широкими линиями усиления (лазер на неодимовом стекле, лазеры на растворах красителей) генерируется громадное число ( $10^3$ — $10^5$ ) аксиальных мод, если не принято специальных мер для сужения спектра. В импульсном режиме генерации большое число аксиальных мод развивается практически независимо друг от друга. В квазистационарном или стационарном режиме генерации большое число аксиальных мод сосуществуют либо из-за неоднородного уширения линии усиления, либо из-за пространственно-неоднородного взаимодействия мод с различным распределением поля с усиливающей средой, либо из-за одновременного действия обоих эффектов.

В импульсном лазере для обнаружения слабой линии поглощения необходимо, чтобы свет при многократных проходах через поглощающую ячейку резонатора за время генерации  $t_r$  ослабился в  $e$  раз. Повышение чувствительности методом внутррезонаторной ячейки по сравнению с методом однопроходного измерения поглощения  $\kappa_0$  вне резонатора, очевидно, равно

$$S = \frac{\kappa_0}{\kappa_{\text{вн. рез}}} = \frac{ct_r}{L}, \quad (3.4)$$

где  $c$  — скорость света,  $L$  — длина резонатора. Например, с помощью лазера на неодимовом стекле в режиме свободной генерации ( $t_r \approx 10^{-3}$  сек) удается обнаруживать чрезвычайно слабые линии поглощения молекул ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HN}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HD}$ ,  $\text{NCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.) на составных колебательно-вращательных переходах в области 9380—9480  $\text{см}^{-1}$  с коэффициентом поглощения порядка  $10^{-7}$   $\text{см}^{-1}$ , т. е. достигать фактора повышения чувствительности  $S \approx 10^5$ <sup>55</sup>.

В непрерывном режиме генерации с широким гладким спектром удается достигнуть чрезвычайно высокой чувствительности. Например, в первых экспериментах с непрерывным лазером на красителе было достигнуто повышение чувствительности регистрации линий поглощения молекулы  $I_2$  в  $10^5$  раз<sup>56</sup>. На рис. 4 показан спектр слабых линий поглощения воздуха в области 5800—6200 Å, полученный в лабораторных условиях в лазере на красителе непрерывного действия<sup>57</sup>. Для сравнения

приведен спектр поглощения атмосферы в этой же области, полученный в работе <sup>58</sup> на оптическом пути 16 км над поверхностью моря. Это наглядно иллюстрирует эффективность метода внутрирезонаторной поглощающей ячейки. Ограничение чувствительности в непрерывном режиме возможно за счет вклада спонтанного излучения в типы колебаний, которое не позволяет полностью потушить моды при очень слабом поглощении <sup>59</sup>, или

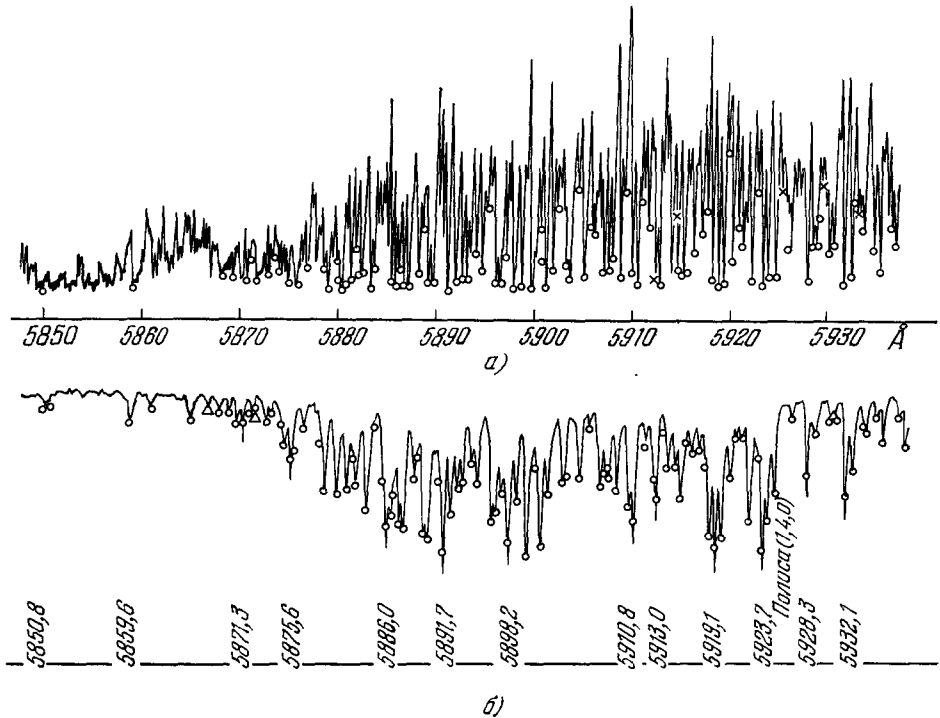


Рис. 4. Спектр очень слабых линий поглощения воздуха в красной области, полученный методом внутрирезонаторного поглощения в лабораторных условиях в работе <sup>57</sup> (а) и путем измерения пропускания в атмосфере над морским заливом на длине пути 16 км в работе <sup>58</sup> (б).

за счет «сбоя» непрерывной генерации на фиксированных модах из-за технических возмущений резонатора лазера <sup>57</sup>. В последнем случае чувствительность определяется соотношением (3.1), в котором под  $t_r$  надо понимать среднее время генерации на фиксированных модах.

На первый взгляд кажется, что метод внутрирезонаторного поглощения трудно применить для количественного анализа. Однако это не так. В работе <sup>55</sup> показано, что, регистрируя спектр излучения лазера в два последовательных момента времени  $t$  и  $t + \Delta t$ , отличающихся изменением глубины провала в спектре в  $e$  раз, можно довольно точно определить абсолютную величину селективного поглощения

$$\kappa_{\text{сел}} = (c\Delta t)^{-1}. \quad (3.2)$$

Наконец, метод внутрирезонаторной ячейки исключительно перспективен для регистрации линий слабого поглощения (и усиления) короткоживущих ( $10^{-3} - 10^{-6}$  сек) продуктов химических реакций, радикалов и нестабильных молекул.

## г) Оптико-акустический метод

Оптико-акустический метод линейной спектроскопии основан на так называемом оптико-акустическом эффекте, открытом Беллом, Тиндалем и Рентгеном в прошлом веке<sup>60</sup>. Эффект появляется в пульсациях давления газа в замкнутом объеме при поглощении модулированного на звуковой частоте потока инфракрасного излучения. В дальнейшем эффект был всесторонне исследован Вейнгером<sup>61</sup> и использован им при создании газоанализаторов для качественного и количественного анализа газовых смесей. Значительное усовершенствование метода было осуществлено в работе<sup>62</sup>, в которой вместо монохроматизованного излучения теплового источника было использовано впервые инфракрасное лазерное излучение (линия излучения 3,39 мкм He — Ne-лазера, совпадающая с линией поглощения  $\text{CH}_4$ ). Громадная спектральная мощность лазерного излучения позволила повысить чувствительность детектирования линий поглощения на несколько порядков.

При совпадении частоты лазерного излучения с частотой линии поглощения газа, например, детектируемых примесных молекул в газе происходит возбуждение молекул. Возвращение молекул в исходное состояние происходит по двум каналам: 1) безызлучательная колебательно-поступательная релаксация с временем  $\tau_{v-T}$ , сопровождающаяся нагревом газа; 2) радиационная релаксация с временем  $\tau_{\text{рад}}$ . Для большинства молекул при давлениях выше 1 тор справедливо соотношение  $\tau_{v-T} \ll \tau_{\text{рад}}$ , и, следовательно, поглощенная энергия переходит главным образом в тепло и вызывает изменение давления газа. Изменение давления газа регистрируется по прогибу чувствительной мембраны, являющейся элементом конденсаторного микрофона.

Чувствительность конденсаторного микрофона позволяет уверенно обнаруживать поглощаемую мощность  $P_{\text{полг}}$  порядка  $10^{-8} - 10^{-9}$  вт при  $l = 10$  см и полосе регистрирующей системы  $B = 1$  Гц<sup>62</sup>. Физический порог чувствительности определяется броуновским шумом диафрагмы микрофона из-за теплового движения частиц газа. В тщательно выполненной конструкции микрофона  $P_{\text{полг}}$  превышает это предельное значение примерно на один-два порядка<sup>62</sup>. Высокая чувствительность оптико-акустического метода в сочетании с лазером ИК излучения с перестраиваемой частотой позволяет детектировать молекулярные полютанты в воздухе в весьма ничтожных концентрациях. Например, таким методом осуществлено детектирование молекул NO и  $\text{H}_2\text{O}$  спин-флип-лазером непрерывного действия в области  $1820 \text{ см}^{-1}$  в концентрации  $10^9 \text{ см}^{-3}$  на высоте 28 км с помощью лазерного спектрометра на стратостате<sup>63</sup>.

При детектировании столь слабых линий поглощения становятся существенными такие ограничения, как слабое поглощение на крыльях далеких сильных линий поглощения, присутствие в кювете неизбежных неконтролируемых молекулярных примесей, обладающих поглощением, а также оптико-акустический сигнал от окон кюветы, имеющих слабое поглощение. Последний эффект можно устранить в импульсном режиме работы, посылая в кювету короткий импульс излучения и детектируя оптико-акустический сигнал только от центральной части кюветы. В импульсном режиме без накопления данных вполне достижима чувствительность детектирования поглощения порядка  $\kappa_{\text{min}} \approx 10^{-9} \text{ см}^{-1}$  на 1 дж энергии входного импульса<sup>64</sup>. Таким методом, например, с помощью излучения импульсного HF-лазера на  $\lambda = 2,7$  мкм осуществлено детектирование молекул HF, NO и  $\text{CO}_2$  при относительной концентрации их  $10^{-6}$  в воздухе. На рис. 5 показана экспериментальная зависимость детектируемого коэффициента поглощения от энергии импульса HF-лазера<sup>64</sup>. При увели-

чении энергии импульса происходит насыщение перехода и достигается предельная чувствительность. Такая зависимость, полученная в работе <sup>65</sup> с  $\text{CO}_2$ -лазером и молекулой  $\text{CO}_2$ , также приведена на рис. 5. Заметим, что измерение подобной зависимости является удобным и простым методом измерения энергии насыщения слабых молекулярных переходов <sup>65</sup>.

До сих пор оптико-акустический метод применяется только для инфракрасных колебательных переходов молекул. Это продиктовано требованием релаксации возбуждения частицы в тепло. Однако, можно ожидать

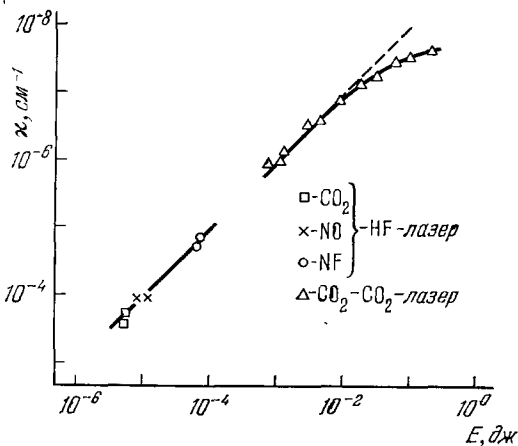


Рис. 5. Зависимость чувствительности детектирования поглощения молекул HF, NO и  $\text{CO}_2$  импульсным оптико-акустическим методом от энергии импульсного  $\text{CO}_2$  лазера (по данным работ <sup>64</sup>, <sup>65</sup>).

успешного продвижения метода в видимый диапазон при возбуждении высоких колебательных обертонов молекул (типа  $\text{H}_2$ , HD, HF и др.). Возможно применение метода в спектроскопии слабых линий поглощения конденсированных сред, в частности, в ИК спектроскопии поверхностных состояний.

д) Флуоресцентный метод

Флуоресцентный метод основан на регистрации поглощенной из лазерного луча энергии по возникающей флуоресценции возбужденных в образце частиц. Область его применения — квантовые переходы атомов и молекул, сопровождающиеся радиационным распадом возбужденных состояний. Для абсорбционного метода безразлична судьба возбужденных при поглощении частиц, для оптико-акустического метода важно, чтобы возбуждение большинства частиц безызлучательно релаксировало в тепло, а для флуоресцентного метода важно, чтобы канал релаксации возбуждения был преимущественно радиационным. В этом смысле флуоресцентный метод является дополнительным к оптико-акустическому, и, в принципе, оба метода вместе применимы к любому типу переходов. Чувствительность флуоресцентного метода чрезвычайно высока. Она снижается примерно на два-три порядка из-за низкой квантовой эффективности фотодетектора и геометрического фактора; это снижение полностью может быть скомпенсировано многократным поглощением и переизлучением фотонов за время регистрации. Ясно, что если отсутствуют другие причины ограничения чувствительности, то флуоресцентный метод, в принципе, обеспечивает достижение предельной чувствительности, соответствующей детектированию одной частицы в квантовом состоянии в изучаемом объеме.

Возбуждение флуоресценции атомов лазерным излучением пока осуществлено только для некоторых элементов таблицы Менделеева, линии поглощения которых лежат в доступной сегодня области перестройки частоты лазеров на красителях. Для атомов Na достигнута наиболее высокая чувствительность ( $\sim 10^3$  атомов/см<sup>3</sup>) <sup>7</sup>, которая значительно превышает чувствительность всех других оптических методов детектирования. Принципиально в газе очень низкого давления или в атомном пучке можно детектировать только один атом и, следовательно, по флуоресцен-

ции наблюдать траекторию его движения. Например, на пути 1 см в течение  $10^{-4}$  сек атом способен поглотить и переизлучить примерно  $10^4 - 10^6$  фотонов, что достаточно для визуализации его траектории. Конечно, его траектория будет искажена «измерительным прибором» (возбуждающей световой волной) из-за эффекта отдачи.

Еще большие возможности открываются при использовании флуоресцентного метода для детектирования простых молекул и радикалов. Высокая чувствительность метода позволяет проводить эксперименты по детектированию продуктов химических реакций, протекающих в молекулярных пучках<sup>11</sup>. Здесь чувствительность метода лазерного возбуждения флуоресценции вполне сравнима с чувствительностью лучших масс-спектрометров, но, в отличие от последних, лазерный флуоресцентный детектор является высокоселективным детектором, регистрирующим молекулы в определенном электронно-колебательно-вращательном состоянии. Например, в работе<sup>66</sup> флуоресцентным методом было изучено неравномерное распределение по уровням энергии молекулы ВаО, возникающее в результате химической реакции  $\text{Ba} + \text{O}_2 \rightarrow \text{BaO} + \text{O}$ . С далеко не оптимальным импульсным лазером на красителе можно было детектировать  $5 \cdot 10^4$  молекул ВаО в 1 см<sup>3</sup> на определенном вращательно-колебательном уровне ( $\nu, J$ ). Сейчас с помощью более совершенного лазера на красителе непрерывного действия эта чувствительность может быть увеличена на несколько порядков.

Метод лазерного возбуждения флуоресценции частиц в молекулярном пучке идеально подходит для измерения микроскопических (элементарных) констант скоростей химических реакций, не усредненных по всем состояниям равновесного распределения<sup>11</sup>. Лазерное излучение зондирует присутствие частиц в заданных квантовых состояниях до того, как столкновения осуществляют релаксацию к равновесному распределению. Из подобных данных можно определить доли энергии, приходящиеся на вращательные, колебательные и поступательные степени свободы.

Большие потенциальные возможности флуоресцентного метода хорошо видны в задаче регистрации радикалов ОН. Этот радикал чрезвычайно трудно детектировать масс-спектрометром из-за вклада массового пика  $\text{OH}^+$  от неизбежно присутствующего фона  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако радикал ОН довольно легко детектировать лазерным излучением в области  $3000 \text{ \AA}$ . Практически такая задача важна для атмосферной фотохимии, так как есть предположение, что даже небольшие концентрации ОН ( $10^6 - 10^8 \text{ см}^{-3}$ ) могут управлять конверсией  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  в атмосфере земного шара и являются важным промежуточным продуктом в химии смога. В работе<sup>67</sup> была достигнута чувствительность регистрации радикала ОН порядка  $10^6 \text{ см}^{-3}$  и флуоресцентный метод был применен для исследова-

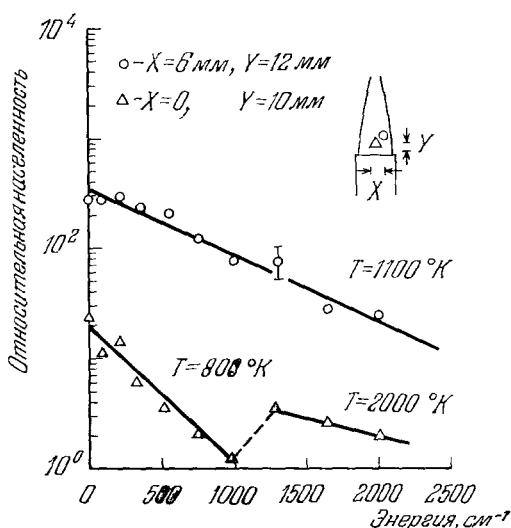


Рис. 6. Зависимость относительной населенности вращательных уровней энергии радикала ОН в основном электронно-колебательном состоянии от величины вращательной энергии в двух различных точках пламени горелки Бунзена, полученная лазерным флуоресцентным методом<sup>67</sup>.

ния распределения заселенности ОН в основном электронном состоянии в пламени горелки Бунзена. На рис. 6 для иллюстрации показано распределение относительной населенности в точках пламени. Отчетливо видно, что распределение в некоторых точках пламени является неравновесным и не может быть описано с помощью одной вращательной температуры.

В описанном эксперименте с радикалом ОН при фокусировке возбуждающего лазерного луча в пятно диаметром 100  $\mu\text{м}$  достигнуто высокое пространственное разрешение. Это является чрезвычайно существенной чертой лазерного флуоресцентного метода, позволяющего проводить микрофлуоресцентный спектральный анализ. Эта особенность метода важна в биологических применениях и была использована, например, для микрофлуоресцентного детектирования антител <sup>68</sup>.

### е) Сравнение методов

Каждый из рассмотренных методов линейной лазерной спектроскопии не является универсальным, и поэтому эти методы скорее дополняют, чем дублируют друг друга. В табл. I дана сводка областей применения методов и их основных характеристик. Наиболее широка область применения

Таблица I

Сравнение характеристик методов линейной лазерной спектроскопии

Характеристики	Абсорбционный метод	Метод внутрирезонаторного поглощения	Оптико-акустический метод	Флуоресцентный метод
Область применения	Линии поглощения атомов и молекул в УФ, видимой и ИК области	Линии поглощения атомов и молекул в видимой области	Колебательно-вращательные линии поглощения молекул	Электронные переходы атомов и молекул в УФ и видимой области
Пространственное разрешение	Мало	Мало	Мало	Принципиально до $\lambda^3$ (практически $10^{-6}$ $\text{см}^{-3}$ )
Чувствительность	До $10^2$ атомов	$10^5$ атомов	$10^8$ — $10^9$ молекул	Принципиально до одного атома или молекулы в квантовом состоянии
Временное разрешение (для указанной чувствительности)	1 сек	$10^{-6}$ сек	$10^{-3}$ сек	$10^{-4}$ сек (принципиально до $10^{-9}$ сек)

абсорбционной спектроскопии, так как она охватывает, в принципе, любые переходы атомов и молекул в УФ, видимой и ИК области. Однако недостатком этого метода, как и последующих двух методов, является низкое пространственное разрешение (особенно вдоль луча). Чувствительность метода может быть высока только при достаточно длительном времени наблюдения, что серьезно ограничивает временное разрешение. Метод внутрирезонаторного поглощения пока применим только в УФ и видимой области, где доступны лазеры с широкими линиями усиления. В отличие от метода однопроходного измерения пропускания, этот метод позволяет достигнуть чрезвычайно высокой чувствительности за достаточно короткое время. Оптико-акустический метод применим для переходов молекул в ИК области с безызлучательной релаксацией возбуждения (для преды-



дущих методов тип релаксации несуществен). Постоянная времени метода сравнительно велика из-за медленной релаксации газа в кювете к начальному состоянию. Чувствительность метода сравнима с чувствительностью абсорбционного метода при одинаковых временах регистрации, но оптико-акустический метод более прост в реализации. Наилучшие параметры достижимы с помощью флуоресцентного метода, но он применим только для переходов, имеющих радиационный канал релаксации возбуждения, т. е. для электронных переходов атомов и молекул в УФ и видимой области спектра. Этот метод имеет весьма высокое пространственное разрешение, вплоть до  $\lambda^3$ . За сравнительно короткое время наблюдения может быть достигнута предельная чувствительность — единственный атом или молекула в заданном квантовом состоянии. Однако при меньшей чувствительности можно работать с постоянной времени не более  $10^{-8}$  сек. Таким образом, для разрешенных электронных переходов атомов и молекул флуоресцентный метод не имеет себе равных. Однако это совсем не означает, что он удовлетворяет всем запросам атомного и молекулярного спектрального анализа. В частности, помимо чувствительности метод должен обладать высокой селективностью или высоким спектральным разрешением. Однако электронные полосы поглощения большинства молекул в УФ области имеют подобный характер, и, несмотря на высокую чувствительность, детектирование сложных молекул лазерным излучением представляет сегодня еще неразрешимую задачу. Более подробно эта проблема обсуждается ниже, в гл. 7.

#### 4. НЕЛИНЕЙНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БЕЗ ДОПЛЕРОВСКОГО УШИРЕНИЯ

Для устранения ограниченной разрешающей способности оптической спектроскопии из-за эффекта Доплера еще до открытия лазеров был разработан целый ряд методов, позволяющих исследовать структуру квантовых переходов, скрытую доплеровским уширением спектральных линий. Таким методом является, в частности, метод атомного или молекулярного пучка, разработанный в 30-е годы и используемый с успехом до сих пор. В 50-е годы был открыт ряд методов спектроскопии без доплеровского уширения (метод двойного радиооптического резонанса <sup>69</sup>, метод пересечения уровней <sup>70, 71</sup>, метод квантовых биений <sup>72, 73</sup>), применявшихся главным образом для атомных переходов видимого диапазона. Возможности каждого из этих методов детально рассмотрены в обзорах <sup>74-76</sup>, опубликованных ранее в УФН.

Создание лазерных источников когерентного излучения с узкой спектральной линией и перестраиваемой частотой существенно расширяет возможности всех упомянутых методов спектроскопии без доплеровского уширения, но, пожалуй, наиболее важно то, что лазерное излучение привело к открытию и широкому распространению методов нелинейной лазерной спектроскопии, которые, как и метод атомного или молекулярного пучка, являются исключительно эффективными для любых переходов атомов и молекул в очень широком диапазоне частот (УФ, видимая и ИК области).

В основу методов нелинейной лазерной спектроскопии без доплеровского уширения могут быть положены по крайней мере три принципиально различных подхода:

1) Спектроскопия насыщения, основанная на изменении функции распределения частиц по скоростям на двух уровнях перехода при воздействии на него когерентной световой волны <sup>77</sup>.

2) Двухфотонная спектроскопия, использующая двухквантовые переходы в поле двух бегущих волн одинаковой частоты, распространяющихся в противоположных направлениях <sup>78</sup>.

3) Спектроскопия «плененных частиц», основанная на изменении функции распределения частиц по скоростям независимо от их квантового состояния, т. е. изменении функции распределения частиц по скоростям одновременно на всех квантовых уровнях <sup>79</sup>.

#### а) Спектроскопия насыщения поглощения

Этот метод довольно подробно рассмотрен в обзоре <sup>80</sup> и монографии <sup>5</sup>. Поэтому здесь мы ограничиваемся только качественным изложением сущности метода и сведений, необходимых для сравнения всех трех подходов.

Допплеровски-уширенная спектральная линия, по-существу, есть совокупность большого числа гораздо более узких спектральных линий, принадлежащих частицам (атомам или молекулам) с различной скоростью

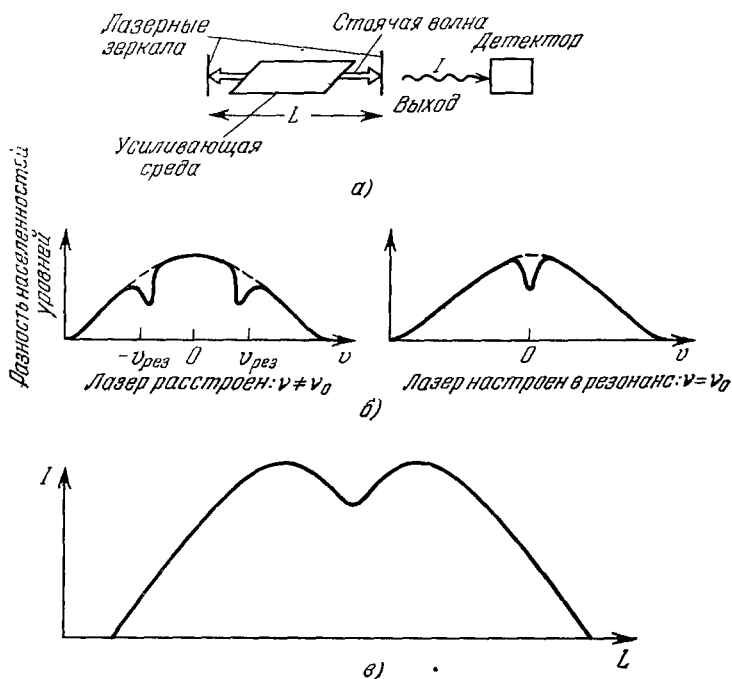


Рис. 7. Образование провала Лэмба в газовом лазере.

а) Схема эксперимента; б) распределение разности населенностей уровней по скоростям при расстройке частоты поля относительно центральной частоты  $\nu_0$  и при точном резонансе ( $\nu = \nu_0$ ); в) наблюдаемая зависимость выходной мощности лазера от частоты генерации, которая перестраивается изменением длины резонатора  $L$ .

движения  $v$ . Ширина спектральной линии каждой частицы определяется однородной шириной  $2\Gamma$ . Световая когерентная волна с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и частотой  $\omega$  взаимодействует только с частицами, находящимися в резонансе с ней, т. е. с частицами, доплеровский сдвиг частоты которых  $\mathbf{k}v$  точно компенсирует расстройку частоты поля  $\omega$  относительно частоты перехода  $\omega_0$  неподвижной молекулы ( $\omega_0 + \mathbf{k}v = \omega$ ). Возбуждение частиц с заданной скоростью движения изменяет равновесное распределение скорости частиц на каждом из уровней перехода. В распределении скорости частиц на нижнем уровне образуется «дырка» за счет ухода частиц с  $\mathbf{k}v = \omega - \omega_0$ , а на верхнем уровне соответственно «пик» за счет этих же

частиц. Это приводит к искажению доплеровски-уширенной линии поглощения или испускания. На доплеровском контуре при наблюдении коллинеарно со световой волной, насыщающей переход, появляется «дырка», называемая иногда дыркой Беннетта<sup>81</sup>. Ширина этой дырки непосредственно определяет однородную ширину перехода, которая может быть в тысячи раз уже доплеровской ширины.

Рассмотрим теперь эффект, называемый обычно *провалом Лэмба*, который лежит в основе многих экспериментов спектроскопии насыщения поглощения. Пусть с доплеровски-уширенной линией усиления взаимодействует стоячая световая волна. Именно такое поле существует обычно внутри лазера и его можно представить в виде суперпозиции двух распространяющихся навстречу друг другу бегущих волн одинаковой частоты (рис. 7). В этом случае каждая из волн выжигает свою «дырку» в распределении скоростей молекул. Так как две бегущие световые волны направлены навстречу друг другу, то образуются две «дырки», симметрично расположенные относительно центра доплеровского контура усиления. Лазерное поле черпает энергию из двух групп усиливающих частиц с различными скоростями. При настройке частоты лазера на центр доплеровской линии усиления обе дырки совпадают и стоячая волна взаимодействует тогда только с одной группой частиц, что приводит к резонансному падению выходной мощности лазера в центре линии усиления. Впервые это явление было рассмотрено Лэмбом в 1962 г.<sup>77</sup> в его теории газового лазера и носит сейчас название «провала Лэмба». Экспериментально провал Лэмба был обнаружен в работах двух независимых групп в MIT и Yale<sup>82, 83</sup>.

Спектроскопия превратилась в разработанное направление нелинейной лазерной спектроскопии благодаря открытию ряда методов, сводка которых дана в табл. II. Среди них следует выделить метод нелинейно-поглощающей ячейки<sup>84-86</sup>, т. е. метод наблюдения «обращенного провала

Таблица II

Методы спектроскопии насыщения поглощения

Метод	Первое предложение	Первый эксперимент
Провал Лэмба	Lamb (1962) <sup>77</sup>	Szöke, Javan (1963) <sup>82</sup> McFarlane, Bennett, Lamb (1963) <sup>83</sup>
Обращенный провал Лэмба	Летохов (1967) <sup>84</sup> Lee, Skolnick (1967) <sup>85</sup> Лисицын, Чеботаев (1967) <sup>86</sup>	Lee, Skolnick (1967) <sup>85</sup> Лисицын, Чеботаев (1967) <sup>86</sup>
Провал для встречной слабой волны	Летохов, Чеботаев (1969) <sup>87</sup>	Басов, Компанцы, Летохов, Никитин (1969) <sup>88</sup>
Провалы на связанных переходах	Schlossberg, Javan (1966) <sup>89</sup>	Schlossberg, Javan (1966) <sup>89</sup>
Резонанс заселенности частиц (провал интенсивности флуоресценции)	Басов, Летохов (1968) <sup>90</sup>	Freed, Javan (1970) <sup>91</sup>

Лэмба», метод пробной встречной волны<sup>87, 88</sup>, метод наблюдения узких резонансов на переходах, связанных с насыщаемым переходом<sup>89</sup>, метод наблюдения узких резонансов интенсивности флуоресценции возбужденных частиц<sup>90, 91</sup>.

Метод спектроскопии насыщения использован в нескольких десятках экспериментов с атомами и молекулами во многих лабораториях. Невоз-

можно было бы их даже перечислить в данной краткой статье. В качестве примера типичной получаемой информации на рис. 8 приведены спектры нелинейного поглощения двух моноизотопных молекул  $\text{OsO}_4$  в окрестности нескольких линий  $\text{CO}_2$  лазера, полученные в работе <sup>92</sup>. Ширина узких резонансов около 100  $\mu\text{Гц}$ , т. е. в 200 раз меньше доплеровской ширины вращательно-колебательных линий полосы  $\nu_3$  молекулы  $\text{OsO}_4$ . Отчетливо видно, что резонансы на линиях молекулы  $^{189}\text{OsO}_4$ , в отличие от молекулы

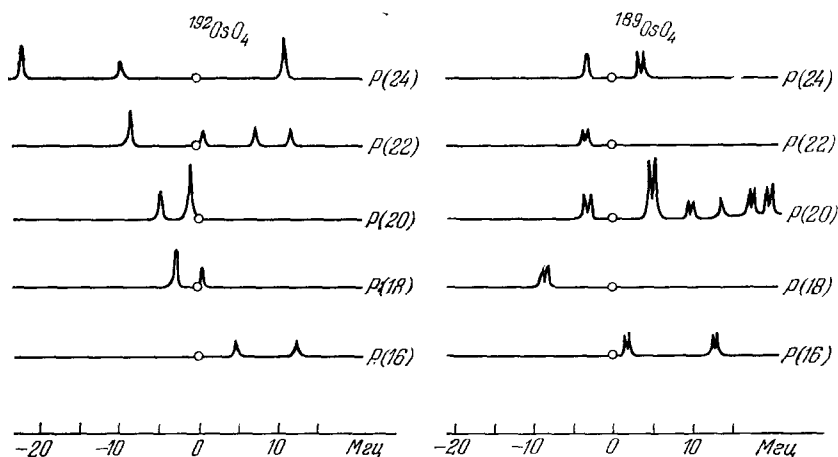


Рис. 8 Спектры насыщенного поглощения молекул  $^{192}\text{OsO}_4$  и  $^{189}\text{OsO}_4$ , измеренные с помощью нескольких линий  $P$ -ветви  $\text{CO}_2$ -лазера на 10,6  $\mu\text{м}$ .

Кружками отмечены центры линий усиления  $\text{CO}_2$ -лазера (данные из работы <sup>92</sup>).

$^{192}\text{OsO}_4$ , имеют дублетную структуру. Это объясняется квадрупольным расщеплением вращательно-колебательных линий из-за квадрупольного момента нечетного ядра  $^{189}\text{Os}$ . Обычно квадрупольная структура скрыта доплеровским уширением и ненаблюдаема методами линейной спектроскопии. Приведенные данные иллюстрируют эффективность методов спектроскопии насыщения без доплеровского уширения. Особенно большие возможности для исследования структуры спектральных линий, скрытой доплеровским уширением, открываются при использовании лазеров с узкой и перестраиваемой линией излучения. Первые такие эксперименты уже выполнены с помощью спин-флип-лазера непрерывного действия. На линиях полосы поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в области  $1890\text{ см}^{-1}$  получены узкие резонансы с шириной 200  $\mu\text{Гц}$ , т. е. достигнута разрешающая способность  $R = 3 \cdot 10^8$  <sup>93</sup>.

#### б) Д в у х ф о т о н н а я с п е к т р о с к о п и я

Это направление нелинейной лазерной спектроскопии без доплеровского уширения основано на узких резонансах двухфотонного поглощения, предсказанных Чеботаевым с сотрудниками в работе <sup>78</sup>. Рассмотрим двухквантовый переход атома или молекулы в поле стоячей волны частоты  $\omega$  (рис. 9). Для частиц, движущихся со скоростью  $v$ , бегущие волны имеют частоты  $\omega \pm kv$ . Если частица поглощает оба фотона из одной бегущей волны, то в поглощении могут участвовать лишь частицы с определенной проекцией скорости движения, удовлетворяющей условию двухфотонного резонанса  $\omega_{12} = 2(\omega \pm kv)$ . Однако возможно одновременно поглощение двух фотонов из встречных бегущих волн. В этом случае условие двухфотонного резонанса требует лишь точного совпадения удвоенной частоты

поля с частотой двухквантового перехода частицы ( $\omega_{12} = 2\omega$ ), т. е. с центром допллеровски-уширенной линии. При таком резонансе в двухфотонном поглощении участвуют все частицы независимо от их скорости движения  $v$ , что вызывает резкое увеличение сигнала двухфотонного поглощения. Форма линии двухфотонного поглощения на допллеровски-уширенном переходе в поле стоячей волны показана на рис. 9, *в*. Она является суммой широкого допллеровского контура, обусловленного двухквантовым поглощением из двух волн, бегущих в одном направлении, и узкого

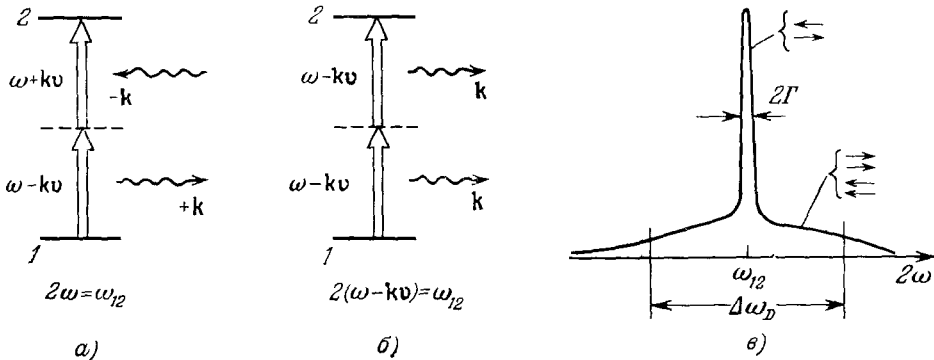


Рис. 9. К объяснению двухфотонной спектроскопии без допллеровского уширения: компенсация допллеровского сдвига при одновременном поглощении двух фотонов из двух бегущих волн, распространяющихся в противоположных направлениях (*а*), отсутствие ее при поглощении однонаправленных фотонов (*б*) и форма узкого резонанса двухфотонного поглощения (*в*).

резонанса, обусловленного двухквантовым поглощением всех частиц при  $2\omega = \omega_0$ . Амплитуда резонансного пика в центре линии должна иметь громадный контраст  $\Delta\omega_D/2\Gamma$ , равный отношению допллеровской и однородной ширин.

Первые экспериментальные наблюдения узких двухфотонных резонансов были выполнены в 1974 г. одновременно в нескольких работах <sup>94-96</sup> на переходах атома Na в видимом диапазоне, а недавно этот метод был успешно применен в инфракрасной спектроскопии молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  без допллеровского уширения <sup>97</sup>.

Чеботаев сразу же обратил внимание <sup>98</sup> на возможность и желательность получения узких резонансов двухфотонного поглощения на переходе  $1S - 2S$  атома водорода. Большое время жизни состояния  $2S$  ( $1/7$  сек) позволяет получать чрезвычайно узкие резонансы при вполне достижимых интенсивностях лазерного излучения на длине волны  $2430 \text{ \AA}$  <sup>99</sup>. Первый такой успешный эксперимент был недавно сделан Ханчем с сотрудниками в Стэнфордском университете <sup>100</sup>. Атомы водорода сразу возбуждались в метастабильное  $2S$  состояние (в отличие от однофотонной спектроскопии насыщения, здесь возможно прямое возбуждение запрещенных переходов) лазерным излучением на  $2430 \text{ \AA}$  от импульсного лазера на красителе с удвоением частоты в нелинейном кристалле. Возбуждение атомов наблюдалось по индуцируемой столкновениями флуоресценции на линии  $L_\alpha$   $1215 \text{ \AA}$  перехода  $2P - 1S$ . При поглощении фотонов из двух встречных волн наблюдались резонансы с шириной менее 2% от допллеровской ширины. Излучение лазера на красителе до удвоения частоты ( $4860 \text{ \AA}$ ) совпадает с видимой линией  $\beta$  серии Бальмера, что позволило одновременно зарегистрировать ее форму поглощения и осуществить точное сравнение энерге-

тических интервалов  $1S - 2S$  и  $2S, P - 4S, P, D$ . Формы линии двухфотонного поглощения  $L_{\alpha}$  и линии поглощения  $\beta$  серии Бальмера дейтерия приведены на рис. 10. Из этих измерений был определен лэмбовский

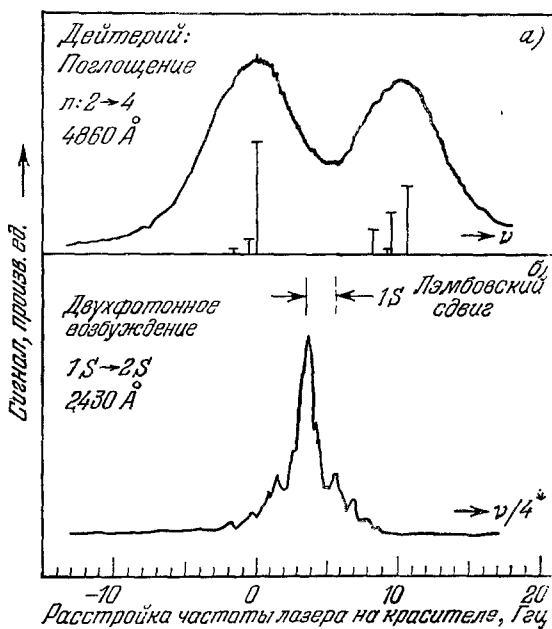


Рис. 10. Форма линии поглощения  $\beta$ -линий серии Бальмера дейтерия с теоретической тонкой структурой (а) и одновременно зарегистрированная форма резонанса двухфотонного возбуждения для перехода  $1S - 2S$  дейтерия (а) (данные из работы <sup>100</sup>).

сдвиг основного состояния дейтерия ( $8,3 \pm 0,3$  Гц) и водорода ( $8,6 \pm 0,8$  Гц) (для водорода он никогда не был измерен ранее).

#### в) Метод «пленения частиц»

Доплеровский сдвиг частоты поглощения или испускания можно устранить, если движение частицы из поступательного превратить в движение с ограниченной амплитудой, меньшей длины волны излучения  $\lambda$ , например, в осцилляторное движение с амплитудой  $a \ll \lambda$ . Нечто подобное используется в методе буферного газа Дики в радиодиапазоне <sup>51</sup>, когда длина свободного пробега частицы становится гораздо меньше  $\lambda$ . В оптическом диапазоне этот метод требует, чтобы движение частицы было ограничено в ничтожном объеме  $\lambda^3$ . В работе автора <sup>79</sup> было предложено использовать

для этой цели нерезонансную сильную стоячую световую волну, которая может играть роль периодического в пространстве потенциального поля, осуществляющего «пленение» частиц с достаточно малыми скоростями движения. На нейтральную частицу (атом или молекулу) в высокочастотном электромагнитном поле действует сила, пропорциональная градиенту среднего квадрата напряженности электрического поля. Под действием этой силы частицы втягиваются или выталкиваются в пучности стоячей волны.

Глубина потенциальных ям в пучностях стоячей волны равна  $U_m = 2\pi\alpha I/c$ , где  $\alpha$  — поляризуемость частицы в нерезонансном поле,  $I$  — интенсивность излучения,  $c$  — скорость света. Для типичной поляризуемости атома или молекулы  $\alpha = 3 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup> в стоячей волне с интенсивностью  $I = 10^3$  вт/см<sup>2</sup> глубина потенциальной ямы  $U_m = 3,9 \cdot 10^{-12}$  эв. В таком потенциальном поле могут быть пленены только частицы с кинетической энергией  $(1/2) Mv^2 \ll U_m$ , т. е. частицы, скорость которых в  $10^4 - 10^5$  раз меньше средней тепловой скорости  $v_0$ . Для трехмерного пленения можно использовать трехмерную стоячую волну, образованную пересечением трех взаимно перпендикулярных стоячих волн <sup>17</sup>. В области пересечения трех стоячих волн частицы со скоростями меньше некоторой критической скорости  $v_{кр} = \sqrt{U_m^2/M}$  будут совершать финитное движение в элементарном объеме  $(\lambda/2)^3$ . Для таких частиц при  $\Gamma \ll kv_{кр}$  уширение спектральных линий из-за эффекта Доплера должно исчезнуть, а в цен-

тре каждой спектральной линии образуется узкая компонента с естественной шириной 2Г.

Несмотря на очевидные трудности в практической реализации метода спектроскопии «пленения» частиц, он заслуживает внимания из-за своего универсального нерезонансного характера. Имея сильное световое поле только на одной частоте вне резонансных переходов частицы, можно получать узкие резонансы в центре доплеровски-уширенных переходов для любых частиц.

Идея «пленения» частицы для устранения доплер-эффекта вполне реализуема. Об этом свидетельствуют последние работы<sup>101, 102</sup>, в которых было предложено сужать спектральную линию иона за счет его пленения в высокочастотном поле в области с размером в 10 мкм. На запрещенных переходах ионов  $Tl^+$ ,  $Al^+$  и др. ожидается достижение разрешающей способности  $R > 10^{14}$ . Физика устранения доплеровского уширения в этом случае та же, что и при рассмотренном выше пленении нейтральных частиц в стоячей световой волне, хотя механизмы пленения существенно различны.

### г) Сравнение разрешающей способности

В спектроскопии насыщения поглощения практически наибольший вклад в «аппаратурную» ширину дают эффекты уширения резонанса из-за конечного времени взаимодействия частицы с полем или так называемое пролетное уширение  $\Delta\omega_{пр} \approx v_0/a$  ( $a$  — диаметр светового луча,  $v_0$  — средняя тепловая скорость частиц) и геометрическое уширение из-за искривления волнового фронта светового луча ( $\Delta\omega_r \approx \Delta\omega_{пр}\delta l/\lambda$ ,  $\delta l$  — максимальное отклонение поверхности волнового фронта от плоскости). В экспериментах Холла и Борде<sup>103</sup> для получения узких резонансов насыщенного поглощения  $CH_4$  на колебательно-вращательном переходе  $F_1^{(2)}P(7)$  ( $\lambda = 3,39$  мкм) с шириной менее 2 кГц или разрешающей способностью  $R = 5 \cdot 10^{10}$ , которая была необходима для наблюдения расщепления спектральной линии из-за эффекта отдачи, потребовался световой луч диаметра  $a = 30$  см с плоским с точностью до долей  $\lambda$  волновым фронтом. В работах<sup>104</sup> был предложен возможный метод некоторого уменьшения пролетного уширения, основанный на преимущественном насыщении частиц с очень малыми скоростями ( $v \ll v_0$ ) в световом луче, для которых пролетное уширение мало. Недавно Чеботаеву с сотрудниками удалось впервые экспериментально обнаружить этот интересный эффект<sup>105</sup> и разрешить магнитную структуру упомянутой линии  $CH_4$  с расстоянием между компонентами около 10 кГц при диаметре светового луча менее 1 см. В экспериментах<sup>106, 107</sup> для этого потребовался световой луч с диаметром 5 см.

Ширина двухфотонных резонансов не зависит от кривизны волнового фронта стоячей волны, поскольку поглощаются одновременно два фотона с волновыми векторами  $\mathbf{k}$  и  $-\mathbf{k}$  в одной точке пространства. Это весьма принципиальное отличие от спектроскопии насыщения поглощения, в которой для получения узких резонансов волновой вектор  $\mathbf{k}$  должен иметь строго одно и то же направление по всему сечению стоячей волны. Это отличие позволяет использовать световые пучки большого сечения (десятки сантиметров) для двухфотонной спектроскопии с разрешением больше  $10^{10}$ . Более того, вклад пролетного уширения для двухфотонных резонансов может быть сделан чрезвычайно малым. Действительно, вероятность двухфотонного перехода не зависит от ориентации скорости атома относительно стоячей волны. Поэтому, используя пучок атомов, летящих вдоль стоячей волны, можно получить длину взаимодействия порядка 100 см и более, что соответствует пролетному уширению всего 100 Гц<sup>99</sup>. Главное ограничение разрешения этого метода связано с квадратичным

эффектом Допплера, из-за которого центральная частота частицы зависит от ее абсолютной скорости  $v$ . Тепловое распределение абсолютных скоростей частиц приводит к неизбежному уширению резонанса до величины  $\Delta\nu_{\text{кв.дл}} \approx v_0 (kT/Mc^2) \approx v_0 (v_0/c)^2$  ( $T$  — температура газа,  $M$  — масса частиц,  $c$  — скорость света) и ограничению разрешающей способности метода на уровне  $R \approx (c/v_0)^2 \approx 10^{12}$ . Разумеется, во всех методах необходимо, чтобы ширина линии излучения лазера, с помощью которого детектируется узкий резонанс внутри доплеровской линии, была меньше ширины этого резонанса. Это требует использования лазеров с очень высокой коротковременной стабильностью частоты, так как именно она ответственна за уширение спектра лазерного излучения.

В методе пленения медленных частиц могут быть устранены все эффекты, ограничивающие разрешающую способность методов спектроскопии насыщения и двухфотонной спектроскопии, разумеется, за исключением

Таблица III

Аппаратурные ограничения разрешающей способности методов нелинейной лазерной спектроскопии

Эффект	Спектроскопия насыщения поглощения	Двухфотонная спектроскопия	Спектроскопия «плененных» частиц
Пролетное уширение	Есть	Значительно сокращено	Нет
Геометрическое уширение	»	Нет	»
Квадратичный эффект Допплера	»	Есть	Очень мал
Ширина линии излучения лазера	»	»	Есть
Аппаратурный предел разрешения	$10^{10}$ — $10^{11}$	$10^{12}$ — $10^{13}$	$10^{13}$ — $10^{15}$

последнего эффекта — уширения линии излучения лазера, с помощью которого детектируется узкий резонанс. В табл. III дано сравнение аппаратурных ограничений разрешающей способности для всех трех методов нелинейной лазерной спектроскопии.

#### д) Сравнение чувствительности методов

В общем случае чувствительность детектирования узкого резонанса каким-либо методом определяется максимальной мощностью  $\Delta P$ , которую способны поглощать частицы из световой волны на переходе 1—2. Частицы, ответственные за образование узкого нелинейного резонанса с однородной полушириной  $\Gamma$ , не могут совершать вынужденные квантовые переходы между уровнями 1 и 2 под действием светового поля со скоростью больше  $\Gamma$ . Следовательно, максимальная поглощаемая в единице объема мощность равна

$$\Delta P \leq \hbar \omega_{12} \Gamma N_{\text{вз}}, \quad (4.1)$$

где  $N_{\text{вз}}$  — плотность частиц, резонансно взаимодействующих со световой волной. В спектроскопии насыщения поглощения в резонансе с полем находится небольшая доля частиц с определенной проекцией скорости движения, т. е.  $N_{\text{вз}} \approx (\Gamma/ku) N_0$ , где  $N_0$  — полная плотность частиц на уровнях 1 и 2. Таким образом, чувствительность этого метода падает пропорционально сужению узкого резонанса.

В двухфотонной спектроскопии в резонансе со стоячей световой волной находятся все частицы, независимо от их скорости. Поэтому в этом



методе  $N_{\text{вз}} = N_0$ , что дает существенный выигрыш в чувствительности метода порядка  $ku/\Gamma \approx 10^3 - 10^5$  при наблюдении очень узких резонансов.

В спектроскопии пленения частиц число взаимодействующих частиц  $N_{\text{вз}}$  равно, по существу, числу плененных частиц  $N_{\text{пл}}$ . При полном (трехмерном) пленении частиц в области пересечения трех взаимно перпендикулярных стоячих световых волн, т. е. пленении частиц в объемах  $(\lambda/2)^3$ , чувствительность падает пропорционально  $(v_{\text{кр}}/v)^3$ . Исключительно малая доля частиц в равновесном газе с абсолютной скоростью  $v < v_{\text{кр}}$  требует накопления медленных частиц для регистрации резонансов.

Чувствительность любого из методов нелинейной спектроскопии существенно зависит от способа детектирования поглощенной в газе энергии  $\Delta P$ . Обычно измеряется изменение интенсивности волны  $P$ , детектирующей узкий резонанс, после прохождения через газовую кювету. При малом поглощении ( $\Delta P \ll P$ ) такое изменение ничтожно и чувствительность ограничивается дробовым шумом детектора, возникающим за счет основной волны с интенсивностью  $P$  на детекторе. Гораздо выгоднее регистрировать непосредственно величину поглощенной интенсивности  $\Delta P$ . Это можно сделать, например, если возбужденные частицы флуоресцируют. Тогда узкий резонанс можно регистрировать по изменению интенсивности флуоресценции<sup>90, 91</sup>. В этом случае на детектор не поступает основное излучение и чувствительность регистрации узких резонансов резко возрастает. Например, в работе<sup>108</sup> узкие резонансы флуоресценции молекул  $\text{CO}_2$  при насыщении поглощения излучением  $\text{CO}_2$  лазера регистрируются при весьма низком давлении  $\text{CO}_2$  (до  $10^{-5}$  тор). Такой же метод детектирования узких резонансов вполне применим и для методов двухфотонной спектроскопии и спектроскопии плененных частиц. Например, при наблюдении плененных частиц флуоресцентным методом с помощью лазера видимого или УФ диапазона с перестраиваемой частотой можно, в принципе, достигнуть чувствительность, достаточную для регистрации отдельной частицы. В частности, такая возможность рассмотрена для иона  $\text{Tl}^+$ , плененного в электромагнитном поле<sup>102</sup>.

Методы нелинейной лазерной спектроскопии развиваются довольно быстро, и сегодня можно выделить три главные области их применения: получение новой спектроскопической информации, прецизионное измерение констант и связанные с этим направлением метрологические применения, а также прикладная спектроскопия.

#### е) Новая спектроскопическая информация

Сегодня довольно обычными стали эксперименты с разрешением  $10^8$ . В лучших экспериментах, выполненных методом насыщения поглощения, достигнута разрешающая способность около  $10^{10}$ , что примерно в  $10^5$  раз превышает разрешение лучших классических спектрометров и в  $10^4$  раз превышает разрешения линейных лазерных спектрометров. Проведенное сравнение методов нелинейной лазерной спектроскопии показывает, что можно ожидать достижение разрешающей способности порядка  $10^{13} - 10^{15}$ , определяемой фундаментальным пределом — естественной шириной спектра лазерного излучения. Поэтому законно поставить следующий вопрос: какая новая спектроскопическая информация становится доступной с помощью методов нелинейной лазерной спектроскопии атомов и молекул без доплеровского уширения?

Следующие спектроскопические эффекты в атомах требуют измерения без доплеровского уширения:

- 1) тонкая структура высоковозбужденных состояний ( $R = 10^5 - 10^7$ ),
- 2) изотопическая структура ( $10^5 - 10^7$ ),

- 3) сверхтонкая структура, включая атомы с изомерными ядрами ( $10^5 - 10^8$ ),
- 4) релятивистские эффекты, в частности, сдвиг Лэмба ( $10^6 - 10^8$ ),
- 5) радиационное уширение спектральных линий ( $10^6 - 10^9$ ),
- 6) столкновительное уширение спектральных линий ( $10^7 - 10^9$  при давлении 1 тор), причем всюду в скобках указана необходимая для измерения этих эффектов разрешающая способность.

Мультиплетная или тонкая структура обычно хорошо разрешается классическими методами, но для высоковозбужденных состояний тонкое расщепление уменьшается пропорционально  $n^3$  ( $n$  — главное квантовое число) и попадает внутрь доплеровской ширины. Изучение изотопической структуры и сверхтонкой структуры, обусловленной спином и квадрупольным моментом ядер, в том числе возбужденных ядер (изомерная сверхтонкая структура), требует разрешения в области  $10^5 - 10^8$ . Многие из компонент изотопической и сверхтонкой структуры могут быть разрешены классическими приборами с высокой разрешающей способностью (интерферометр Фабри — Перо), но для полного изучения структуры необходимо проникать внутрь доплеровского контура. До открытия нелинейной лазерной спектроскопии это иногда удавалось сделать путем сужения спектральных линий в атомном пучке или методами радиоспектроскопии основных и некоторых возбужденных состояний. Чтобы обнаружить сверхтонкую структуру  $D$ -линий Na, потребовался атомный пучок, в то время как спектроскопия насыщения поглощения позволяет непосредственно проводить такие эксперименты в газе низкого давления<sup>109</sup>. Классическим примером является сдвиг Лэмба, который, например, для уровня  $2S$  атома водорода на порядок меньше доплеровской ширины линии  $H_\alpha$ . Для обнаружения его потребовалась техника радиоспектроскопии возбужденных состояний атомов в пучке<sup>110</sup>. Сейчас такие измерения проведены методом спектроскопии насыщения поглощения<sup>111</sup> и методом двухфотонной спектроскопии<sup>100</sup>.

В молекулярной спектроскопии, особенно в инфракрасном диапазоне, классические методы не обеспечивают сколько-нибудь приемлемого разрешения. Поэтому только с созданием лазеров открылась возможность инфракрасной спектроскопии молекул с разрешением лучше  $10^5$ . Следующие спектроскопические эффекты в молекулярных ИК переходах требуют устранения доплер-эффекта:

- 1) столкновительное уширение спектральных линий (при давлении 1 тор  $R = 10^7 - 10^8$ ),
- 2) эффекты Штарка и Зеемана в слабых полях ( $10^6 - 10^9$ ),
- 3) сверхтонкая структура из-за квадрупольного взаимодействия ( $10^6 - 10^8$ ),
- 4) сверхтонкая магнитная структура ( $10^9 - 10^{11}$ ),
- 5) изомерный сдвиг из-за возбуждения ядра ( $10^8 - 10^{10}$ ),
- 6) различие частот левых и правых молекул из-за слабых взаимодействий ( $10^{13} - 10^{15}$ ).

Прежде всего методы спектроскопии без доплеровского уширения позволяют изучать столкновения при низком давлении газа, когда ударное уширение значительно меньше доплеровского. При очень низком давлении газа частота столкновений становится сравнимой со скоростью распада уровней и поэтому на форму узких резонансов начинает влиять упругое рассеяние сталкивающихся частиц. Это приводит, например, к нелинейной зависимости уширения и сдвига частоты узкого резонанса на колебательно-вращательном переходе молекулы от давления<sup>112, 113</sup>. Нелинейный характер уширения и сдвига от давления проявляется в той области давлений, когда доплеровское смещение частоты при упругом рассея-

нии молекулы на малый угол становится сравнимым с однородной (ударной) шириной узкого резонанса. Некоторая модификация метода насыщения поглощения, которая заключается в наблюдении узкого резонанса на смещенной относительно центра доплеровской линии частоте, позволяет простым методом измерить зависимость сечения столкновительного уширения от скорости сталкивающихся частиц<sup>114</sup>. Естественно, что все подобные эксперименты можно сделать во внешних электрических и магнитных полях и тем самым получить информацию о штарк- и зееман-эффектах на молекулярных переходах<sup>115–117</sup> и, в частности, осуществлять довольно точные измерения дипольных моментов в возбужденных состояниях молекул<sup>118</sup>.

Совершенно новой является возможность измерения сверхтонкой структуры колебательно-вращательных переходов, обусловленной квадрупольным и магнитным взаимодействием. Квадрупольное взаимодействие вызывает расщепление вращательно-колебательных линий на величину  $10^6–10^7$  гц, зависящую от константы квадрупольного взаимодействия и углового момента молекулы. Пример экспериментального наблюдения квадрупольной структуры молекулы  $^{189}\text{OsO}_4$  был показан выше на рис. 8. Магнитное взаимодействие между угловым моментом молекулы и спином ядер вызывает расщепление на гораздо меньшую величину, лежащую в диапазоне  $10^3–10^5$  гц. Для обнаружения  $e\hbar^2$  необходима разрешающая способность порядка  $10^9–10^{11}$ . Первые успешные эксперименты по обнаружению магнитной сверхтонкой структуры в вращательно-колебательном спектре были выполнены Холлом и Борде<sup>108</sup> с молекулой  $^{12}\text{CH}_4$ .

Возбуждение ядра в молекуле должно вызывать изменение колебательных частот молекулы, поскольку энергия возбуждения ядра  $\Delta E_{\text{яд}}$  эквивалентна увеличению массы ядра на величину  $\Delta m = \Delta E_{\text{яд}}/c^2$  (изомерный сдвиг)<sup>118</sup>. Возможным кандидатом для экспериментов по обнаружению изомерного сдвига в колебательном спектре является молекула  $\text{OsO}_4$  с изомерным (долгоживущим) возбужденным ядром Os. Сдвиг частоты колебания  $\nu_3$  в молекуле  $\text{OsO}_4$ , вызванный увеличением внутренней энергии ядра Os, должен лежать в пределах от 0,3 до 2,0 Мгц для энергии ядра от 30 до 170 кэв различных ядерных изомеров осмия<sup>92</sup>. Этот эффект открывает принципиальную возможность измерения энергии метастабильных ядер с высокой точностью независимо от типа радиоактивного распада методами инфракрасной молекулярной спектроскопии.

Имеется еще один чрезвычайно тонкий эффект в молекулярных спектрах, который лежит за пределами современных возможностей эксперимента, но в будущем может быть обнаружен методами нелинейной лазерной спектроскопии. Эффект заключается в различии энергии уровней двух

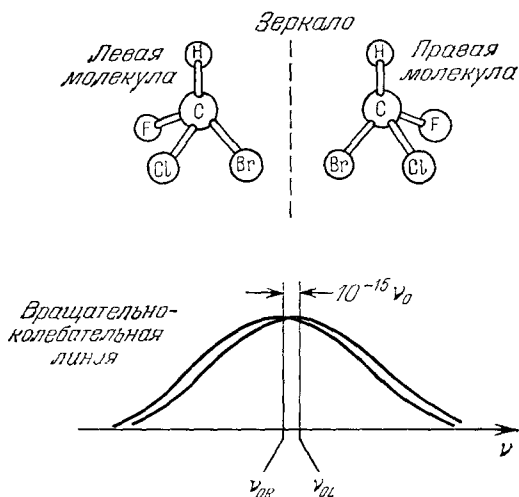


Рис. 11. Возможное расщепление частоты вращательно-колебательного перехода двух стереоизомерных форм простейшей молекулы  $\text{CHFClBr}$  из-за нарушения четности при слабых взаимодействиях элементарных частиц в молекуле.

молекул, являющихся зеркальным отображением друг друга из-за нарушения четности при слабых взаимодействиях электронов и нуклонов в молекуле<sup>119</sup>. Физически это проявляется в наличии малой примеси нечетного потенциала взаимодействия между электронами и нуклонами, образующими молекулы. Нечетное взаимодействие снимает вырождение уровней энергии левых и правых молекул, так что, например, колебательные энергии их становятся отличающимися на чрезвычайно малую величину порядка  $\Delta E \approx 10^{-15} E_{\text{нод}}$ . На рис. 11 показан пример двух простейших зеркально-симметричных молекул (метан с различными галогенами вместо водорода), в которых должно наблюдаться такое расщепление частот \*).

### ж) Прецизионная спектроскопия

Применение узких нелинейных резонансов позволяет двумя путями существенно увеличить точность измерения положения спектральных линий.

Во-первых, на основе узких резонансов насыщения практически уже создан новый стандарт длины (He — Ne/I<sub>2</sub>-лазер на 6328 Å<sup>120-122</sup>) с воспроизводимостью лучше 10<sup>-10</sup> \*\*), с помощью которого можно проводить интерферометрическое сравнение длин волн лазерных переходов с точностью не хуже 10<sup>-10</sup><sup>121</sup>. Это позволило в сочетании с методами спектроскопии насыщения для точного определения центра спектральных линий H<sub>α</sub> и D<sub>α</sub> выполнить прецизионное измерение постоянной Ридберга<sup>124</sup>. Найденное новое значение постоянной Ридберга R<sub>∞</sub> = 109 737, 3143 (10) см<sup>-1</sup> имеет на порядок меньшую ошибку, чем прежнее значение.

Во-вторых, вместо измерения длины волны перехода стало возможным проводить измерения частоты. До последнего времени частоты переходов в спектроскопии определялись только косвенным путем и со сравнительно невысокой точностью. Измеряемой величиной является длина волны перехода, а с помощью известного значения скорости света можно было только вычислить частоту перехода. Точность такого вычисления всегда была хуже 10<sup>-7</sup>, так как она ограничивается точностью нашего знания скорости света. С помощью методов лазерной спектроскопии насыщения и разработанных методов прямого измерения частоты световых колебаний удалось улучшить точность определения скорости света примерно в 10<sup>2</sup> раз. Новое значение скорости света  $c = 299\,792\,456,2$  (1,2) м/сек<sup>122, 125</sup>. Это значение в сочетании с высокой точностью интерференционных методов сравнения лазерных длин волн с длиной волны He — Ne/I<sub>2</sub>-лазера дало возможность определения частот и длин волн переходов с точностью не хуже 10<sup>-9</sup>. Разработанные в последние годы методы измерения абсолютной частоты светового колебания<sup>126, 127</sup> открыли возможность прямого измерения частот переходов с точностью, с которой частоту светового колебания можно измерить с помощью международного эталона времени. Сейчас эта принципиально новая техника находится еще в зародышевой стадии, но она имеет исключительно большие перспективы, которые проявятся после разработки простых и эффективных нелинейных преобразователей частоты световых колебаний.

\*) Обнаружение этого эффекта могло бы объяснить биологическую изомерию, заключающуюся в том, что все природные белки построены из L-аминокислот (левая изомерная форма). Как известно, явление биологической изомерии было открыто Пастером более ста лет тому назад, но до сих пор не имеет удовлетворительного объяснения.

\*\*) Состояние проблемы лазеров со стабилизацией частоты по узким молекулярным резонансам рассмотрено в обзоре<sup>123</sup>.

## з) Прикладная спектроскопия

Нелинейный лазерный спектрометр, осуществляющий спектроскопию атомов и молекул без доплеровского уширения с разрешающей способностью  $R \gg \nu_0/\Delta\nu_D$ , где  $\Delta\nu_D$  — доплеровская ширина спектральных линий в газе, имеет по крайней мере два важных для прикладной спектроскопии преимущества. Во-первых, информационная емкость спектрального интервала  $\Delta\nu$  для такого спектрометра составляет

$$P = P_0 R \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \text{ (бит)}, \quad (4.2)$$

где  $P_0$  — число единиц информации, получаемых в разрешаемом спектральном интервале  $\nu_0/R$  за счет измерения интенсивности спектра на данной частоте. Например, при стандартном для нелинейной спектроскопии разрешении  $R = 10^8$  в пределах спектрального интервала  $\Delta\nu = 1 \text{ см}^{-1}$  на  $\nu_0 = 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  содержится  $P_0 \cdot 3 \cdot 10^4$  бит, т. е. при  $P_0 = 10$  величина  $P = 3 \cdot 10^5$  бит. Для обычного инфракрасного спектрометра очень хорошего качества с разрешением  $0,1 \text{ см}^{-1}$  в таком же спектральном интервале содержится всего около  $10^2$  бит. Во-вторых, для сложных молекул типично перекрытие большого числа вращательно-колебательных линий, расстояние между которыми меньше доплеровской ширины. В этом случае спектральный анализ можно проводить только по колебательным полосам, когда максимальное число единиц информации в одной октаве ИК области

$$P_{\max} \approx P_0 \frac{\nu_0}{\delta\nu_{\text{кол}}}, \quad (4.3)$$

где  $\delta\nu_{\text{кол}}$  — ширина колебательной полосы. Это довольно серьезное ограничение возможностей ИК молекулярной спектроскопии. Для нелинейной спектроскопии это ограничение отсутствует, и достаточная для количественного и качественного спектрального анализа информация о сложных молекулярных смесях может быть получена из сравнительно узкого спектрального интервала даже внутри перекрывающихся полос поглощения молекул в смеси. Первые успешные эксперименты по применению нелинейного спектрометра в таких целях представлены в работе <sup>128</sup>, на примере спектроскопии связи С—Н ряда углеводов в области  $3,4 \text{ мкм}$ .

## 5. ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Метод комбинационного рассеяния света (КРС) является мощным орудием изучения строения молекул, успешно развивавшимся еще до создания лазеров, но из-за очень малой интенсивности рассеянного света он был методом главным образом для научных исследований. Для практического спектрального анализа почти исключительно использовались инфракрасные спектры поглощения. Создание ряда практических лазеров, работающих на фиксированных частотах видимого диапазона, существенно изменило ситуацию. Свойства лазерного излучения — направленность, монохроматичность, высокая интенсивность, отсутствие непрерывного фона — делают лазер практически идеальным источником для спектроскопии КРС. Метод КРС стал широко использоваться в исследованиях, особенно в физике твердого тела (рассеяние на фотонах, спиновых волнах и электронах) и химии (исследование молекулярных комплексов, нестабильных молекул). Основные результаты по лазерной КРС спектроскопии опубликованы в нескольких книгах <sup>129-131</sup> и обзорах (рассеяние в твердом

теле <sup>132</sup>, рассеяние в газах <sup>133</sup>). Здесь рассматриваются кратко лишь те аспекты лазерной спектроскопии КРС, которые существенно используют лазерное излучение и практически неосуществимы с обычными источниками света.

#### а) Спонтанное КРС

Интенсивность линий КРС очень мала. Поэтому присутствие даже небольшого фона рассеянного света в окрестности линии возбуждения после монохроматора делает невозможным детектирование линий КРС. Для уменьшения фона рассеянного света обычно применяют двойные и тройные монохроматоры высокого разрешения. Важнейшим параметром их совершенства является уровень фона рассеянного света при заданной расстройке от частоты возбуждения. Вместо монохроматора с высоким разрешением (рис. 12, а) можно использовать узкополосный фильтр с фиксированной частотой пропускания, а сканирование частоты спектра КРС осуществлять перестройкой частоты лазера (рис. 12, б). Лазер с перестраиваемой частотой, узким спектром и низким уровнем фона спонтанного излучения сконструировать легче, чем монохроматор с такими же спектральными характеристиками. Осуществимость такой схемы продемонстрирована в работе <sup>134</sup>, в которой был использован набор узкополосных интерференционных фильтров и лазер на красителе с перестраиваемой частотой. Другой метод основан на подавлении рассеянного фона на частоте возбуждения, т. е. упругого рассеянного света на самом образце и рассеянного фона в монохроматоре, с помощью резонансного поглотителя, устанавливаемого непосредственно перед детектором, частота которого точно совпадает с частотой лазера (рис. 12, в). Удачным примером такой схемы является аргоновый лазер на  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$  и  $I_2$ -поглощающая ячейка.

Применение лазера позволяет реализовать предельное разрешение, определяемое шириной спектральных линий КРС. Для газов лазерное возбуждение принципиально позволяет в значительной мере устранить ограничение разрешающей способности КРС, обусловленное доплеровским уширением <sup>135</sup>. Это возможно при использовании не только монохроматичности, но и направленности лазерного излучения. Действительно, смещение частоты комбинационного рассеяния  $\omega_S$  относительно частоты лазера  $\omega_L$  зависит от скорости рассеивающей частицы  $v$  следующим образом:

$$\omega_L - \omega_S = \omega_{12} + (\mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S) \mathbf{v}, \quad (5.1)$$

где  $\mathbf{k}_L$  и  $\mathbf{k}_S$  — волновые векторы лазерного и рассеянного излучения,  $\omega_{12}$  — частота молекулярного колебания. Поэтому ширина линии КРС вперед определяется однородной (столкновительной) шириной линии рассеяния  $2\Gamma$  и небольшой некомпенсированной частью доплеровской ширины

$$\Delta\omega_{sc}^+ = 2\Gamma + \frac{\omega_{12}}{\omega_L} \Delta\omega_D. \quad (5.2)$$

Ширина линии рассеяния в обратном направлении содержит удвоенное доплеровское уширение

$$\Delta\omega_{sc}^- = 2\Gamma + \left(1 + \frac{\omega_S}{\omega_L}\right) \Delta\omega_D. \quad (5.3)$$

Этот эффект уменьшения доплеровской ширины имеет ту же природу, что и исключение доплеровского уширения при двухквантовом переходе, рассмотренное выше в гл. 4. Если двухфотонный переход, изображенный на рис. 9, а, происходит при неравных частотах фотонов  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , то остаточный доплеровский сдвиг равен  $(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \mathbf{v}$ . Для минимизации доплеровского сдвига необходимо, чтобы фотоны распространялись навстречу

друг другу. В случае комбинационного рассеяния виртуальный промежуточный уровень расположен вне уровней начального и конечного состояний или, другими словами, энергия перехода равна разности, а не сумме

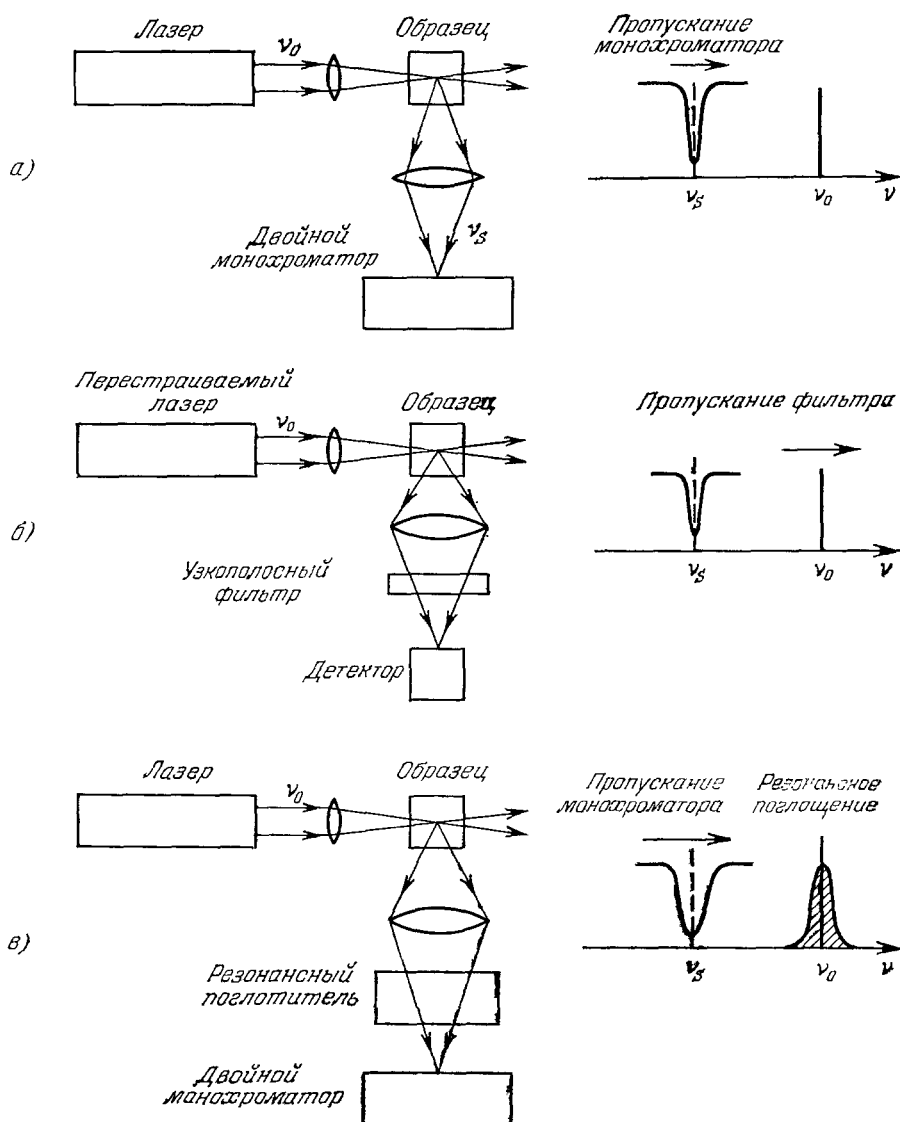


Рис. 12. Различные схемы лазерных спектрометров комбинационного рассеяния, а) обычная схема с лазером и двойным монохроматором; б) схема с узкополосным фильтром и сканированием частоты возбуждающего излучения; в) схема с резонансным поглотителем на частоте лазера.

энергий фотонов. Поэтому остаточный доплеровский сдвиг равен  $(1 - k_2/k_1) \nu$ . В работе <sup>135</sup> этот эффект не учитывался, что привело к неправильному выводу автора обзора <sup>133</sup> о возможности уменьшения ширины линии вплоть до  $0,001 \text{ см}^{-1}$  при соответствующем уменьшении давления. В действительности, в эксперименте <sup>135</sup> с  $\text{F}_2$  ударное уширение<sup>136</sup> при  $2 \text{ атм}$  в 2,5 раза меньше остаточного доплеровского уширения и дальнейшее снижение давления не целесообразно.

Повышение разрешения при наблюдении рассеяния вперед требует регистрации рассеянного излучения в узком телесном угле. На наш взгляд, можно существенно улучшить этот метод, если перейти на измерение формы линии усиления на частоте комбинационного рассеяния с помощью дополнительного пробного лазерного луча с перестраиваемой частотой, коллинеарного с возбуждающим лучом. Трудность регистрации слабых линий усиления на уровне  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  см<sup>-1</sup> вполне может быть преодолена при использовании оптико-акустического метода детектирования поглощаемой при КРС энергии. В таком эксперименте должен измеряться оптико-акустический сигнал в молекулярном газе при настройке разности частот двух лазеров на частоту молекулярных колебаний.

### б) О б р а щ е н н о е КРС

Если молекулярная среда освещается одновременно интенсивным монохроматическим излучением на частоте  $\omega_0$  и излучением со сплошным спектром на более высоких частотах, то возможен процесс вынужденного комбинационного рассеяния, в котором сильное поле на частоте  $\omega_0$  стимулирует участие в рассеянии фотонов с частотой  $\omega_0 + \Omega$  из сплошного спектра, где  $\Omega$  — частота молекулярных колебаний. В этом процессе, в отличие от обычного комбинационного рассеяния, сильное поле действует на стоксовой частоте по отношению к слабому полю на частоте  $\omega_0 + \Omega$ . Этот процесс приводит к поглощению из континуума частот  $\omega_0 + \Omega$  и обычно называется «обращенным комбинационным рассеянием». Впервые такой эффект экспериментально наблюдался в работе <sup>136</sup>.

Полезная черта метода обращенного КРС в том, что он позволяет за короткое время получить все линии спонтанного рассеяния молекул. Недостатком метода обращенного КРС является сравнительно низкая чувствительность детектирования молекул в смесях. Для повышения чувствительности необходимо использовать более чувствительный метод обнаружения слабых линий поглощения в сплошном спектре. Весьма эффективны для этой цели метод внутриврезонаторного поглощения, рассмотренный выше в гл. 3. Первый эксперимент по повышению чувствительности обращенного КРС таким методом сделан в работе <sup>137</sup>. Рассеивающая среда помещалась внутри резонатора лазера на красителе, континуумом являлось широкополосное излучение этого лазера. Одновременно рассеивающая среда облучалась мощным монохроматическим импульсом на частоте  $\omega_0$ , индуцирующим обращенное КРС на частотах  $\omega_0 + \Omega$ , попадающих внутрь широкой линии излучения красителя. Таким методом было достигнуто увеличение чувствительности регистрации по сравнению с внерезонаторным расположением рассеивающей кюветы примерно в  $10^2$  раз. Разумеется, как это показано в гл. 3, можно существенно увеличить выигрыш в чувствительности, если использовать более длинные времена генерации, но это будет достигаться за счет соответствующего уменьшения временного разрешения.

### в) А к т и в н о е КРС

С 1962 г. интенсивно развиваются работы по вынужденному комбинационному рассеянию (ВКР) в поле мощного лазерного излучения, но применение метода ВКР в спектроскопии сильно ограничено такими нелинейными эффектами, как сильная конкуренция линий ВКР, влияние других нелинейных процессов (самофазировка и самомодуляция), наличие порога по интенсивности возбуждения. Все это обусловлено тем, что процесс ВКР, по существу, является развитием неустойчивости в среде, в которой фотоны на комбинационных частотах формируются неконтролируемым



образом. В последние несколько лет интенсивно развивается новый метод спектроскопии КРС — метод активной спектроскопии, — который занимает промежуточное место между методами спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния. Этот новый метод сочетает широкие спектроскопические возможности метода спонтанного КРС и наиболее важную черту метода ВКР — большую интенсивность линий рассеяния. Можно сказать, что метод активной спектроскопии КРС использует контролируемое получение фотонов на комбинационных частотах.]

Метод активного КРС основан на раскачке активных в КРС молекулярных колебаний в поле двух достаточно интенсивных лазерных лучей

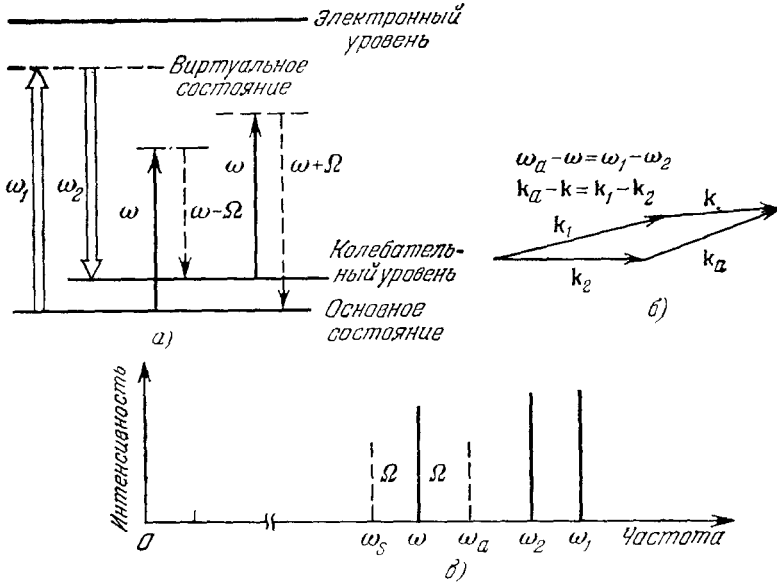


Рис. 13. Активное когерентное комбинационное рассеяние света пробной волны  $(\omega, \mathbf{k})$  на когерентных молекулярных колебаниях на частоте  $\Omega$ , возбуждаемых двумя когерентными волнами  $(\omega_1, \mathbf{k}_1)$  и  $(\omega_2, \mathbf{k}_2)$ .

а) Схема уровней; б) условие частотного и пространственного синхронизма для антистоксовой частоты; в) частоты полей.

с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , разность которых точно равна частоте молекулярных колебаний  $\Omega$ . Две пространственно-когерентные волны  $\mathcal{E}_1 \exp [i (\omega_1 t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r})]$  и  $\mathcal{E}_2 \exp [i (\omega_2 t - \mathbf{k}_2 \mathbf{r})]$  раскачиваются в среде фоновые колебания когерентно по объему, т. е. амплитуда фоновой волны в среде имеет вид  $\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \mathbf{r}}$ . Если теперь на среду направить пробное поле частоты  $\omega$ , то происходит рассеяние на фоновых колебаниях и в результате на частотах  $\omega_a = \omega + \Omega$  и  $\omega_s = \omega - \Omega$  появляются спектральные линии (рис. 13), интенсивность которых существенно превосходит интенсивность соответствующего спонтанного КРС. Однако интенсивность сильных волн  $\omega_1$  и  $\omega_2$  и пробной волны лежит ниже порога ВКР и поэтому неконтролируемых неустойчивостей и конкуренции линий не возникает. Перестраивая разность частот лазерных волн  $\omega_1 - \omega_2$ , можно последовательно возбудить все активные в КРС молекулярные колебания среды, т. е. получить весь спектр КРС среды.

Пробная световая волна  $\mathcal{E} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \mathbf{r})}$  рассеивается на пространственной решетке сфабрикованных по объему молекулярных колебаний. Поэтому, как обычно при взаимодействии плоских волн, существует направление пространственного синхронизма, в котором амплитуда рассеянной волны

$\mathcal{E}_s e^{i(\omega_s, a^t - \mathbf{k}_s, a^r)}$  максимальна:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 &= \mathbf{k} - \mathbf{k}_s, \\ \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 &= \mathbf{k}_a' - \mathbf{k}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

В условиях синхронизма амплитуда рассеянной волны пропорциональна длине пути волны в среде  $l$ , и, следовательно, интенсивность рассеяния пропорциональна  $l^2$ . В спонтанном КРС из-за несфазированности молекулярных колебаний рассеивающих частиц интенсивность рассеяния пропорциональна  $l$ . Интенсивность рассеянной волны связана с интенсивностями других волн соотношением

$$I_{a, s} \propto I_1 I_2 I, \quad (5.5)$$

т. е. пропорциональна интенсивности всех трех волн. В активном КРС в направлении синхронизма интенсивности стоксовой и антистоксовой компонент одинаковы, в то время как в спонтанном изотропном КРС преобладает стоксова компонента.

Надо различать две разновидности активного КРС — когерентное и некогерентное активное КРС. Когерентное активное КРС, называемое иногда *когерентным антистоксовым рассеянием*, происходит в направлениях синхронизма  $\mathbf{k}_s$  для стоксовой и  $\mathbf{k}_a$  — для антистоксовой. Оно обусловлено сфазированными по объему молекулярными колебаниями. Если, например, возбуждающие поля  $\omega_1$  и  $\omega_2$  внезапно выключить, то такое направленное КРС затухает за время расфазировки молекулярных колебаний  $T_2$ . Таким образом, за когерентное активное КРС ответственна поляризация среды на частоте  $\Omega$ , а не заселенности уровней молекулы. В то же время достаточно сильные поля  $\omega_1$  и  $\omega_2$  могут заметно заселить колебательный уровень молекул  $\hbar\Omega$  и, следовательно, возможно обычное изотропное КРС на антистоксовой частоте за счет колебательно-возбужденных молекул, сопровождающееся реальными переходами молекул с возбужденного уровня в основное состояние. Если внезапно выключить сильные поля на частотах  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , то такое некогерентное КРС на частоте  $\omega_a$  прекратится за время релаксации заселенности колебательного уровня  $T_1$ . Некогерентное изотропное КРС на частоте  $\omega_s$  отвечает обычному спонтанному КРС, не зависящему от полей  $\mathcal{E}_1$  и  $\mathcal{E}_2$ . Таким образом, регистрируя когерентное (направленное) и некогерентное (ненаправленное) активное КРС на антистоксовой частоте, можно отдельно измерять времена расфазировки ( $T_2$ ) и релаксации ( $T_1$ ) молекулярных колебаний.

Первые эксперименты по активному КРС на когерентных молекулярных колебаниях были выполнены в работе <sup>138</sup> при изучении дисперсии рамановской восприимчивости в ряде органических жидкостей. Детально рассеяние света на когерентных молекулярных колебаниях было рассмотрено в работе <sup>139</sup>. В последующие годы это явление изучалось в ряде работ с помощью лазеров, работающих на двух фиксированных частотах. Однако большие возможности, скрытые в методе активного КРС, удалось реализовать после того, как для возбуждения молекулярных колебаний стали использоваться лазеры с перестраиваемой частотой (лазеры на красителях <sup>140, 141</sup> и параметрический генератор <sup>142</sup>). Подробное обсуждение активной спектроскопии КРС сделано недавно Ахмановым и Коротеевым <sup>143</sup>.

Пример экспериментальных результатов по активной когерентной КРС спектроскопии (для молекулы  $\text{H}_2$  <sup>144</sup>) показан на рис. 14. Разность частот двух лазеров перестраивалась в окрестности частоты колебательно-вращательных переходов  $\text{H}_2$ . Наблюдалось когерентное КРС на антистоксовой частоте  $\omega_a = \omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ . В области резонанса наблюдалось изменение интенсивности рассеяния на 4 порядка. Форма линии активного

когерентного КРС пропорциональна нелинейной восприимчивости третьего порядка  $|\chi^{(3)}|^2$ .

Метод активной КРС дает значительный выигрыш в чувствительности по сравнению со спектроскопией спонтанного КРС. Он обусловлен квадратичной зависимостью сигнала от длины образца и от интенсивности возбуждающих волн (при  $I_1 = I_2$ ). Даже если условие пространственного

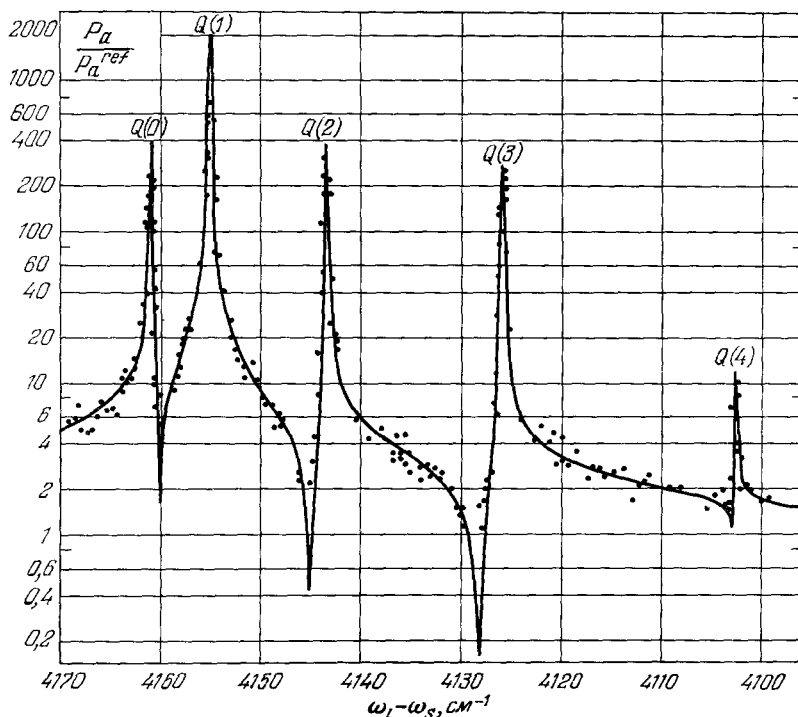


Рис. 14. Интенсивность антистоксовой волны, возникающей при рассеянии волны  $\omega_1$  на когерентных колебаниях молекулы водорода (давление 1 атм, 300°К) возбужденных световыми волнами с частотами  $\omega_L$  и  $\omega_S$  (из работы<sup>144</sup>).

синхронизма выполнено не очень тщательно, например, при  $l_{\text{кор}} \approx 1$  мм, вполне реально иметь повышение чувствительности в  $10^4$ — $10^5$  раз. Вторая особенность метода когерентной активной КРС спектроскопии состоит в возможности исследования сред, обладающих значительной широкополосной флуоресценцией. Наблюдение сигнала рассеяния в антистоксовой области в определенном направлении позволяет практически полностью исключить роль широкополосной изотропной флуоресценции, лежащей в стоксовой области. Это преимущество должно быть особенно важным для многих биологических молекулярных соединений. Первые же эксперименты в этом направлении дали повышение сигнала КРС над уровнем флуоресценции в  $10^5$  раз<sup>145</sup>.

## 6. СПЕКТРОСКОПИЯ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Двухквантовые переходы существенно расширяют возможности не только обычной, но и лазерной спектроскопии одноквантовых переходов. Многие аспекты двухфотонной спектроскопии уже рассмотрены выше. В гл. 4 рассмотрено получение узких двухфотонных резонансов без доплере-

ровского уширения за счет одновременного поглощения движущейся частицей в газе двух фотонов из встречных бегущих волн. В предыдущей главе рассмотрено комбинационное рассеяние света, являющееся двухквантовым процессом, наблюдаемым как в рассеянии, так и в поглощении (обращенное КРС). Под двухфотонным поглощением, чтобы не возвращаться к комбинационному рассеянию, будем подразумевать переход между энергетическими уровнями, разность энергий которых  $E_2 - E_1$  равна энергии суммы поглощаемых квантов  $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$ . Такое двухквантовое поглощение впервые наблюдалось в работе <sup>146</sup>.

Двухквантовые переходы имеют следующие важные для спектроскопии особенности.

Во-первых, двухквантовые переходы имеют другие правила отбора, чем одноквантовые. Например, в дипольном приближении двухфотонные переходы разрешены только между состояниями одинаковой четности, тогда как однофотонные — между состояниями разной четности. Более того, из двухфотонных спектров можно получить, в принципе, больше информации, чем из однофотонных, поскольку в ней речь идет о поглощении как функции двух частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$ .

Во-вторых, при двухквантовом возбуждении можно возбудить состояние частицы, которое для однофотонного процесса требует кванта, поглощаемого матрицей, в которой находится частица. Таким образом, в принципе, возможно селективное возбуждение частиц в глубине поглощающей среды.

Двухфотонное поглощение в конденсированной среде не зависит от взаимной ориентации направлений световых волн  $\omega_1$  и  $\omega_2$  (в этом существенное отличие от двухфотонного поглощения в газе). Однако, двухфотонное поглощение существенно зависит от поляризации световых волн. Эта зависимость резко отличается от поляризационной зависимости однофотонного поглощения, в частности, она существует даже в изотропной среде. Поляризационная зависимость также представляет интерес для спектроскопии, так как позволяет получить информацию о симметрии квантовых состояний, участвующих в двухфотонном переходе. Более подробные сведения об этих и многих других особенностях спектроскопии двухфотонного поглощения, а также о конкретных результатах для различных веществ читатель может найти в обзорах <sup>147, 148</sup>.

Методы спектроскопии двухфотонного поглощения, в отличие от ряда других методов лазерной спектроскопии, еще не вышли за рамки исследований. Многие методики двухфотонной спектроскопии еще не совершенны. Например, сложным является измерение абсолютной величины сечения двухквантового поглощения, так как такие измерения чувствительны к пространственно-временной неоднородности излучения лазера. Отметим, что удобный метод таких измерений предложен недавно в работе <sup>149</sup>. Малость коэффициента двухфотонного поглощения затрудняет применение метода к частицам, имеющим низкую концентрацию ( $< 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Эту трудность можно преодолеть, если для обнаружения слабых линий поглощения применить метод внутривибрационной ячейки, описанной выше в гл. 3. Схема такого эксперимента, впервые выполненного в работе <sup>150</sup>, сходна со схемой эксперимента по детектированию слабых линий обращенного КРС, описанного в гл. 5.

Несомненно, что развитие лазеров с перестраиваемой частотой и методов детектирования слабых линий поглощения приведет к более широкому применению двухфотонного поглощения в спектроскопии конденсированной среды и использованию ее специфических возможностей, в частности, способности исследовать уровни частиц внутри полос поглощения матрицы, недоступные методам однофотонной спектроскопии.

## 7. СЕЛЕКТИВНОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Одним из наиболее ценных и важных применений рассмотренных выше методов лазерной спектроскопии является анализ следов атомов и молекул. Эта проблема важна как для научных исследований в лаборатории, поскольку повышается чувствительность измерительной аппаратуры, так и вне ее для детектирования микроконцентраций атомов и молекул в окружающей среде (атмосфера, гидросфера, ионосфера и т. д.). Последняя область применения представляется особенно важной из-за возросших в последнее время требований к контролю загрязнений окружающей среды продуктами промышленной деятельности человека. Среди других применений надо назвать поиск полезных ископаемых по выделениям в атмосферу сопутствующих газов, который принципиально можно осуществлять с гораздо большей производительностью на больших площадях, чем существующими методами. Методы лазерной спектроскопии позволяют решить большинство возникающих задач детектирования следов атомов и молекул, часто неразрешимых никакими другими методами. В частности, это относится к дистанционному детектированию атомов и молекул, когда нет возможности проводить локальный анализ в образце.

### а) Локальное детектирование атомов

Локальное детектирование атомов методами лазерной спектроскопии может осуществляться с чувствительностью, намного превышающей чувствительность классических методов атомной аналитической спектроскопии. В частности, методом лазерного возбуждения флуоресценции атомов Na в импульсном режиме достигнута чувствительность, определяемая регистрацией одного фотоэлектрона за импульс из возбужденного объема, содержащего  $10^5$  атомов <sup>151</sup>, а в непрерывном режиме — возможно детектирование резонансного излучения, рассеянного только одним атомом. Если непрерывное излучение насыщает поглощающий переход атома, то 1/2 всего времени атом проводит в возбужденном состоянии, и, следовательно, резонансно переизлучаемая им мощность равна  $A_{21}\hbar\omega/2$ , где  $A_{21}$  — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения. Для резонансной линии  $D_2$ Na время жизни возбужденного атома равно 16 нсек и, следовательно, атом Na рассеивает  $3,2 \cdot 10^7$  фотонов в 1 сек, если возбуждающее излучение имеет мощность в несколько раз выше мощности насыщения  $I_S = 2,4 \cdot 10^{-2}$  вт/см<sup>2</sup>. Прогресс лазеров с перестраиваемой частотой, особенно в УФ области, где расположены резонансные линии большинства элементов, приведет к созданию чрезвычайно чувствительных флуоресцентных лазерных детекторов следов атомов.

Для детектирования единичных атомов может быть также использован метод селективной двухступенчатой ионизации <sup>10, 152</sup>. Этот метод основан на селективном возбуждении атома в определенное квантовое состояние и последующей фотоионизации только возбужденных атомов дополнительным лазерным излучением. Энергия фотона фотоионизирующего излучения  $\hbar\omega_2$  выбирается из условия

$$E_i - \hbar\omega_1 < \hbar\omega_2 < E_i, \quad (7.1)$$

где  $E_i$  — энергия ионизации атома,  $\hbar\omega_1$  — энергия возбужденного уровня. Если интенсивность ионизирующего излучения  $P_2 \gg \hbar\omega_2/2\sigma_i\tau_1$ , где  $\sigma_i$  — сечение ионизации,  $\tau_1$  — время жизни возбужденного уровня, то каждый возбужденный атом будет ионизован. Первый эксперимент по селективной двухступенчатой ионизации атомов был сделан в работе <sup>152</sup>

с атомами Rb, а недавно в работе <sup>153</sup> был экспериментально реализован режим селективной ионизации этих атомов с квантовым выходом, близким к единице. Такой метод, в принципе, может обеспечить детектирование единичных атомов, но, в отличие от флуоресцентного метода, он является «разрушающим» методом детектирования атомов. Его целесообразно применять для детектирования атомов в метастабильных состояниях, для которых флуоресценция очень слаба, а для фотоионизации требуется относительно малая мощность. Кроме того, фотоионизационный метод селективного детектирования атомов имеет чрезвычайно важное преимущество перед всеми другими методами, заключающееся в способности извлечь обнаруженный атом с помощью внешних электрических и магнитных полей. Это свойство лежит в основе лазерных методов разделения изотопов и получения особо чистых веществ. Сейчас метод селективной ионизации атомов широко исследуется именно как метод разделения изотопов (см. обзор <sup>164</sup>). В результате этих работ спектроскопия получит новый метод детектирования и извлечения из смеси атомов заданного сорта.

### б) Локальное детектирование молекул

Локальное детектирование молекул является исключительно сложной задачей, в разной степени разрешаемой для трех типов молекул: 1) простейшие двух-трехатомные молекулы и радикалы, 2) молекулы с относительно небольшим числом атомов с хорошо разрешаемой колебательно-вращательной структурой, 3) сложные молекулы. Проблема практически решена для молекул типа 1), во многих случаях принципиально решена для молекул типа 2) и пока еще совершенно не разрешена для молекул типа 3).

Детектирование следов простых молекул, имеющих резкие линии электронного поглощения в видимой и УФ областях, наиболее эффективно осуществляется флуоресцентным методом. Таким методом принципиально вполне достижима предельная чувствительность детектирования, соответствующая единичным молекулам в одном колебательно-вращательном состоянии. Подавляющее большинство молекул, однако, не имеет резких электронных линий в газовой фазе. Для некоторого класса молекул (ароматические углеводороды) имеется возможность получать узкие линии флуоресценции при низких температурах в замороженных матрицах (эффект Шпольского <sup>155</sup>). В последнее время удалось установить, что эффект Шпольского имеет место для многих молекул, но в обычных условиях эксперимента не наблюдаем из-за неоднородного уширения спектральных линий молекул в замороженных растворах <sup>156</sup>. При монохроматическом лазерном возбуждении растворов молекул при низких температурах для очень многих молекул наблюдается узкополосная флуоресценция, которая может быть использована для селективного детектирования многих молекул в малых концентрациях. В частности, это относится к следам в воздухе ряда углеводородов, являющихся сильными канцерогенами.

Для детектирования более сложных молекул, не имеющих при известных условиях узких электронных линий поглощения и флуоресценции, следует, очевидно, использовать колебательно-вращательный спектр в ИК диапазоне. Для молекул, имеющих хорошо разрешенную колебательно-вращательную структуру, применимы абсорбционный и оптико-акустический методы. Так можно детектировать ряд молекул, содержащихся в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания <sup>8 9</sup>. Предельная чувствительность этих методов (см. табл. I) лежит в области  $10^8$ — $10^{10}$  молекул/см<sup>3</sup>, т. е. порядка 0,1—1 ррв. Однако главным препятстви-

ем для практической реализации такой чувствительности является фоновое слабое поглощение среды, которое дает сигнал, не отличимый от полезного сигнала детектируемых молекул. Поэтому предельная чувствительность, достигнутая в лабораторных условиях при детектировании молекул в чистой среде типа благородного газа, не достижима при детектировании тех же молекул в атмосфере. Дело осложняется еще и тем, что спектр слабого поглощения воздуха и примесей в нем в ИК области на уровне  $10^{-6}$ — $10^{-8}$   $\text{см}^{-1}$  совершенно не изучен.

Поэтому для селективного детектирования молекул типа 2) необходимо существенное усовершенствование описанных выше методов с целью

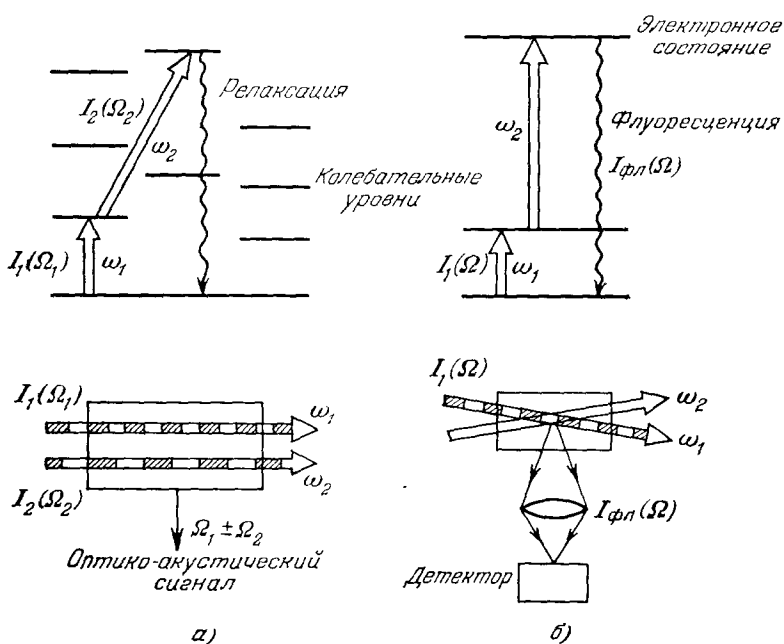


Рис. 15. Повышение селективности опто-акустического (а) и флуоресцентного (б) методов детектирования молекул с помощью предварительно модулированного по интенсивности возбуждения промежуточного колебательного уровня.

увеличения их селективности. Одна из возможностей усовершенствования опто-акустического метода показана на рис. 15, а. Идея заключается в селективном возбуждении колебательного уровня с энергией  $\hbar\omega_1$  и последующим возбуждении вышележащего колебательного уровня с энергией  $\hbar(\omega_1 + \omega_2)$  дополнительным ИК излучением. Интенсивность каждого излучения модулирована на различных звуковых частотах  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ . Из-за неизбежного фонового поглощения излучения на других молекулах, линии поглощения которых попадают на частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , возникают опто-акустические сигналы на звуковых частотах  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ , не отличимые от сигналов за счет детектируемых молекул. Однако благодаря двухступенчатому возбуждению детектируемых молекул должен возникать опто-акустический сигнал на частотах  $\Omega_1 \pm \Omega_2$ , который может возникнуть только от молекул, имеющих два совпадающих по частотам колебательных перехода. Вероятность такого совпадения гораздо менее вероятна, чем совпадение одной из линий поглощения. Поэтому такой метод должен обладать более высокой селективностью, но он, в свою очередь, требует, во-первых, знания спектра колебательных переходов между возбужденными колеба-

тельными уровнями детектируемых молекул и, во-вторых, насыщения поглощения на первом колебательном переходе с энергией кванта  $\hbar\omega_1$ .

Двухступенчатое возбуждение может также существенно повысить чувствительность селективного детектирования сложных молекул, обладающих широкополосной флуоресценцией. Пусть, например, ИК лазерное излучение с модулированной на частоте  $\Omega$  интенсивностью возбуждает колебательный уровень молекулы (рис. 15, б). При возбуждении ультрафиолетовым излучением  $\omega_2$  электронного флуоресцирующего состояния молекулы некоторая часть молекул возбуждается с колебательного уровня и, следовательно, вызывает модулированную на частоте  $\Omega$  флуоресценцию. Регистрируя зависимость интенсивности модулированной флуоресценции от частоты  $\omega_1$  ИК излучения, можно таким образом детектировать молекулы с определенными колебательными полосами. Такая абсорбционно-флуоресцентная спектроскопия, использующая метод двойного ИК-УФ резонанса, сочетает селективность ИК спектроскопии молекул и чувствительность метода УФ флуоресценции.

Однако все рассмотренные методы не решают проблемы селективного детектирования сложных молекул (молекул типа 3) в смесях. Многие сложные молекулы имеют неразрешаемую методами линейной спектроскопии колебательно-вращательную структуру. Например, сложные углеводороды имеют сплошные колебательные полосы, мало отличающиеся друг от друга при изменении структуры молекул. Проблема селективного детектирования таких молекул методами линейной спектроскопии принципиально не разрешима. В настоящее время для идентификации подобных молекул применяется масс-спектральный анализ в сочетании с химическими аналитическими методами. Однако уже сейчас видны направления лазерной спектроскопии, в которых можно ожидать создания физических методов обнаружения и идентификации сложных молекул.

Прежде всего большую роль должны сыграть методы нелинейной спектроскопии без доплеровского уширения, которые обеспечивают увеличение спектральной информации и степени селективности в  $10^3$ — $10^6$  раз (гл. 4). Первые эксперименты по качественному анализу углеводородов методами спектроскопии насыщения поглощения<sup>128</sup> показывают перспективность этого направления.

Еще одна возможность повышения чувствительности и селективности детектирования сложных молекул основана на применении лазерного излучения в масс-спектропии. Метод селективной ионизации молекул лазерным излучением может быть положен в основу так называемого лазерного масс-спектрометра, идею которого иллюстрирует рис. 16. Лазер с перестраиваемой частотой  $\omega_1$  осуществляет селективное возбуждение колебательного (или для некоторых молекул — электронного) состояния молекул. За счет такого возбуждения край полосы фотоионизации молекулы, обычно лежащий в ВУФ области, смещается на небольшую величину. Второй лазер с частотой в ВУФ диапазоне осуществляет фотоионизацию молекул, причем его частота выбирается в области максимального наклона края полосы фотоионизации. Предварительное селективное возбуждение молекул перестраиваемым лазером на сравнительно небольшую величину  $E_{\text{возб}} \simeq 0,1$ — $0,5$  эв вызывает заметное изменение ( $10^{-1}$ — $10^{-2}$  % с /четом распределения молекул по вращательным состояниям) сечения фотоионизации, т. е. изменение величин фототока. Фотоионы направляются в обычный масс-спектрометр, который осуществляет измерение спектра масс, т. е. измерение  $i = f(M/e)$ . Помимо этого в данном варианте масс-спектрометра можно производить измерение величин фототока для заданного значения  $M/e$  как функции частоты перестраиваемого лазера. В этом случае будет измеряться ИК спектр микроколичеств сложных молекул, поскольку



ку при совпадении частоты  $\omega_1$  с частотой поглощения молекулы будет происходить переход молекул в возбужденное состояние и, следовательно, изменение амплитуды фототока ионов. Таким образом, лазерный масс-спектрометр с селективной ионизацией молекул вместо обычной неселективной ионизации электронным пучком (или сплошным ВУФ излучением) будет давать одновременно оптический (ИК и видимый) спектр поглощения и масс-спектр (см. рис. 16, б). Таким методом можно будет получать информацию о пространственной структуре молекул с одинаковой массой и т. д.

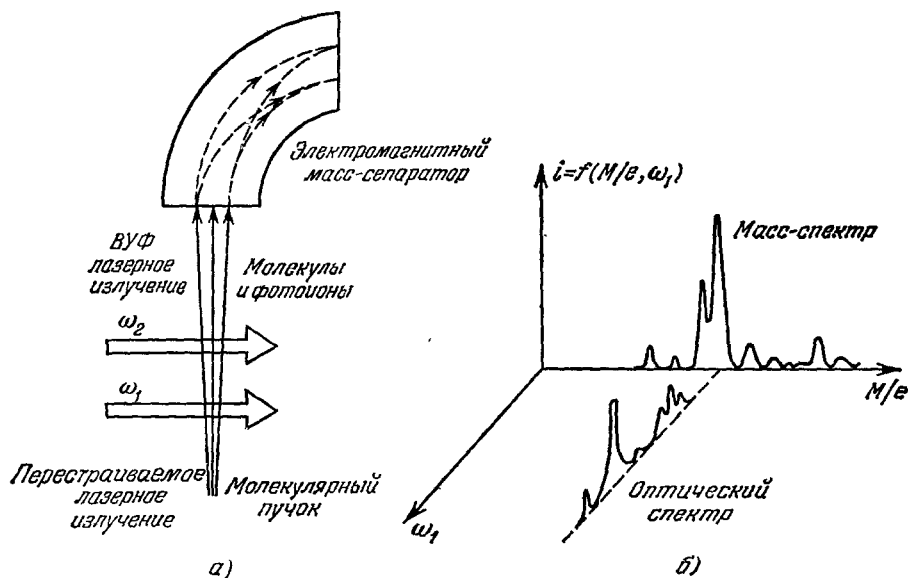


Рис. 16. Лазерный масс-спектрометр, основанный на селективной двухступенчатой фотоионизации молекул лазерным излучением.

а) Возможная схема; б) двумерный спектр (ИК поглощение и масс-спектрометр).

Первые успешные опыты по фотоионизации молекул, проведенные в работе <sup>157</sup> с простым и практичным ВУФ  $\text{H}_2$  лазером на  $1550 \text{ \AA}$  и  $1200 \text{ \AA}$  <sup>47</sup>, показывают осуществимость такого типа лазерных селективных детекторов сложных молекул.

Здесь мы подходим к принципиальной проблеме разработки физических методов для обнаружения и идентификации небольших количеств примесей органического вещества с совершенством, которое достигается органами обоняния у человека и животных. Физика разработала приборы во много раз чувствительнее наших органов чувств, за исключением одного — обоняния. По мнению П. Л. Капицы, «догнать обоняние собаки» есть одна из проблем физики будущего <sup>158</sup>. Методы лазерной спектроскопии, которые упомянуты выше и которые еще предстоит разработать, по-видимому, должны сыграть важную роль в решении этой проблемы.

#### в) Д и с т а н ц и о н н о е д е т е к т и р о в а н и е а т о м о в и м о л е к у л

Дистанционное детектирование атомов и молекул в атмосфере и даже в ионосфере является одной из наиболее важных практических задач лазерной спектроскопии. Приборы для качественного и количественного определения состава атмосферы, называемые сокращенно «лидарами», представляют собой комбинацию оптического лазерного дальномера

(оптического радара) и лазерного спектрометра. В основе лидаров лежит посылка лазерного импульса в некоторую удаленную область, содержащую детектируемые частицы, и прием возвращающейся из этой области небольшой части излучения. Возвращение излучения в обратном направлении происходит за счет резонансного, комбинационного и рэлеевского рассеяний. Первые два типа рассеяния могут быть непосредственно использованы для определения типа рассеивающих частиц, а последнее дает только мешающий фон. Однако обратное рэлеевское рассеяние в сочетании с резонансным поглощением детектируемых частиц также пригодно для дистанционного селективного обнаружения частиц.

Состояние проблемы дистанционного детектирования молекул методом обратного КРС рассмотрено в УФН в обзоре<sup>133</sup> и поэтому здесь не обсуждается. Для иллюстрации эффективности метода резонансной флуоресценции отметим работу<sup>14</sup>, в которой с помощью импульсного лазера на красителе с накачкой лампой-вспышкой, излучавшего всего 2 мдж на D-линиях Na, было проведено детектирование паров Na в верхней атмосфере на высотах около 90 км. Систематические измерения дали значение концентрации атомов Na около  $10^3$  атомов/см<sup>3</sup><sup>159</sup>. Таким методом можно детектировать другие атомы, ионы и молекулы в верхней атмосфере, но для этого требуются лазеры на красителях с большей энергией импульса. В частности, возможно детектирование радикалов OH, которые играют важную роль в химии атмосферы.

## 8. СПЕКТРОСКОПИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Лазерным излучением можно возбудить определенное электронное состояние атома или электронно-колебательно-вращательное состояние молекулы и затем проследить время и каналы релаксации возбужденного состояния в основное, а также квантовые переходы в другие вышележащие состояния. По существу, только с помощью лазерного излучения впервые созданы первые методы систематического исследования возбужденных состояний атомов и, особенно, молекул. Получение коротких импульсов света с длительностью вплоть до  $10^{-12}$  сек дало в руки экспериментаторам очень эффективные методы прямого исследования ультрабыстрых молекулярных процессов с пикосекундным разрешением, о которых всего несколько лет назад приходилось строить только гипотезы. Спектроскопия возбужденных состояний атомов и молекул — быстро развивающееся направление лазерной спектроскопии, тесно связанное с проблемой селективного воздействия лазерным излучением на вещество, например, лазерным разделением изотопов. Информация о релаксации возбужденных состояний молекул представляет исключительный интерес для химии и биологии. Можно предвидеть очень бурное и продуктивное развитие лазерной спектроскопии возбужденных состояний атомов и молекул. Следующие несколько страниц претендуют только на иллюстрацию больших возможностей этого направления лазерной спектроскопии.

### а) Высоколежащие состояния атомов

Систематическое изучение высоколежащих состояний даже простейших щелочных атомов с одним оптическим электроном серьезно затруднено из-за сложности их возбуждения. Например, серьезную проблему представляет возбуждение S-уровней, которые нельзя возбудить излучением непосредственно из основного состояния. Селективное возбуждение резонансным или лазерным излучением атомов в промежуточное состояние и последующее селективное возбуждение перестраиваемым лазером высо-

колежащих состояний практически полностью снимает эти трудности. С помощью такого метода становятся доступными для исследования практически почти любые атомные уровни. Наибольший интерес представляет пока исследование простейших атомных структур типа щелочных атомов, для которых можно сделать более полную теоретическую интерпретацию. Эксперимент обычно заключается в возбуждении атомов в высоколежащие  $S$ - и  $D$ -состояния с  $n \gg 1$  излучением лазера на красителе из первого возбужденного состояния, которое заселяется излучением другого лазера на красителе (иногда излучением резонансной спектральной лампы). Таким способом с высоколежащими возбужденными состояниями щелочных атомов успешно проведены следующие типы экспериментов:

1) Эффект пересечения уровней и эффект Ханле во внешнем слабом магнитном поле<sup>160</sup>. Это дает значения сверхтонкого расщепления и  $g$ -фактора Ланде состояний.

2) Автоионизация во внешнем слабом электрическом поле<sup>161, 162</sup>. Это дает возможность существенно повысить сечение селективной фотоионизации атомов лазерным излучением.

3) Квантовые биения интенсивности спонтанного излучения из высоковозбужденных состояний<sup>163</sup>. Это позволяет исследовать тонкую структуру уровней, скрытую доплеровским уширением.

4) Передача возбуждения между высоколежащими состояниями с различным угловым моментом<sup>164</sup>. Радиус атома, возбужденного в состояние  $n \gg 1$ , растет пропорционально  $n^2$ . Поэтому состояние с  $n \gg 1$  имеет исключительно высокое сечение столкновений.

#### б) Высоколежащие колебательные состояния молекул

Для молекул селективное возбуждение состояний позволяет измерить скорости передачи энергии, химических реакций возбужденных молекул и безызлучательных переходов в молекуле. Знание скоростей процессов с участием молекул в определенном вращательном, колебательном и электронном квантовом состоянии важно для понимания элементарных процессов химической кинетики. Этот аспект методов лазерной спектроскопии рассмотрен в статьях<sup>11, 12</sup>. Здесь хотелось бы обратить внимание на появившуюся недавно возможность исследования высоковозбужденных колебательных состояний многоатомных молекул.

В работах Амбарцумяна и др.<sup>165, 166</sup> было открыто явление изотопически-селективной диссоциации молекул в резонансном ИК поле лазера с мощностью  $10^8 - 10^9 \text{ вт/см}^2$  (на молекулах  $\text{BCl}_3$ <sup>165</sup> и  $\text{SF}_6$ <sup>166</sup> и др.). Это явление сразу привлекло внимание многих лабораторий<sup>167</sup>, так как открыло возможность разработки сравнительно простых и технологических методов разделения изотопов многих элементов с помощью дешевого и доступного излучения импульсных  $\text{CO}_2$ -лазеров. Кроме того, это явление впервые дало метод исследования резонансного многоквантового поглощения на колебательных переходах молекул и селективного возбуждения высоколежащих колебательных состояний молекул. Недавно в работе<sup>168</sup> было проведено прямое наблюдение неравновесного возбуждения высоких колебательных уровней молекулы  $\text{OsO}_4$  после многоквантового поглощения излучения  $\text{CO}_2$ -лазера на  $10,6 \text{ мкм}$ . Для измерений использовался метод двойного ИК-УФ резонанса, разработанный в работах<sup>169, 170</sup>, в котором колебательное состояние молекул зондируется по поглощению пробного УФ излучения на переходе в возбужденное электронное состояние. Этот метод, в частности, был использован для детального изучения процессов релаксации в молекуле  $\text{NH}_3$  и смеси  $^{14}\text{NH}_3 + ^{15}\text{NH}_3$  в ходе исследований,

приведших к первому успешному разделению изотопов методом двух-ступенчатой селективной фотодиссоциации молекул лазерным излучением<sup>171</sup>.

На рис. 17, а приведена схема процесса возбуждения колебания  $\nu_3$  молекулы  $\text{OsO}_4$  и зондирования заселенности колебательных уровней моды  $\nu_1$  УФ поглощением (мода  $\nu_3$  не проявляется в УФ спектре). Характер деформации полосы электронного поглощения  $\nu_1\tilde{A} \leftarrow \nu_1\tilde{X}$  показан на рис. 17, б. Наблюдается сдвиг в длинноволновую сторону края полосы поглощения, существенно зависящий от интенсивности импульса  $\text{CO}_2$ -лазера. Деформация полосы соответствует неравновесному заселению верхних колебательных уровней, а кинетика заселения уровней наблюдается

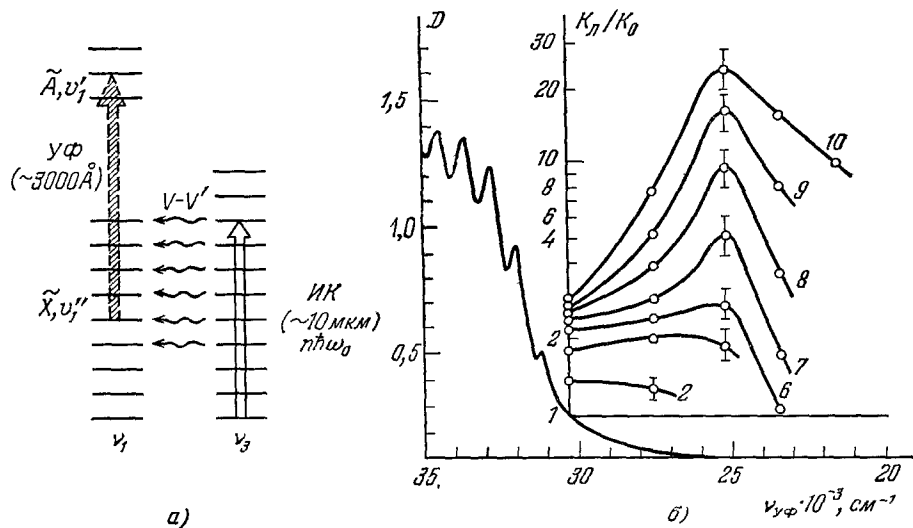


Рис. 17. Прямое наблюдение высоковозбужденных колебательных уровней молекулы  $\text{OsO}_4$ .

а) Схема переходов участвующих в ИК многофотонном возбуждении и УФ поглощении; б) изменение в электронном спектре поглощения при различных интенсивностях возбуждающего излучения  $\text{CO}_2$ -лазера (цифры на кривых соответствуют мощности в  $\text{вт/см}^2$ ,  $D$  — оптическая плотность,  $K_L$  — коэффициент поглощения при лазерном возбуждении,  $K_0$  — без возбуждения) (из работы<sup>168</sup>).

по форме импульса УФ поглощения. Изменение спектра электронного поглощения происходит только после  $V - V'$ -обмена возбуждением между колебаниями мод  $\nu_3$  и  $\nu_1, \nu_2, \nu_4$ . Из независимости формы импульса электронного поглощения от длины волны УФ излучения в работе<sup>168</sup> был сделан вывод о том, что заселяются сразу высоколежащие колебательные уровни. Максимально измеренное смещение красной границы полосы поглощения составляло  $\Delta\nu_{\text{сдвиг}} \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о том, что после  $V - V'$ -обмена заселяются уровни  $\nu''$  ( $\nu_1$ )  $\approx \Delta\nu_{\text{сдвиг}}/\nu_{\text{лаз}} \approx 10$ . Отсюда следует, что многофотонное поглощение ИК излучения лазера заселяет колебательные уровни моды  $\nu_3$  с энергией, в несколько раз большей  $\hbar\omega_1\nu''$  ( $\nu_1$ )  $\approx 1 \text{ эв}$ .

Сочетание эффекта многоквантового возбуждения колебаний молекул и метода исследования их состояния после возбуждения по изменению УФ спектра дает основу перспективному направлению спектроскопии никогда ранее не изучавшихся высоковозбужденных колебательных состояний многоатомных молекул.

в) Пикосекундная спектроскопия  
возбужденных молекул

До недавнего времени можно было измерять атомные и молекулярные процессы с временным разрешением только порядка наносекунды, которое определялось инерционностью как световых источников, так и инерционностью фотоэлектронных детекторов излучения. Довольно большое число более быстрых процессов не удавалось измерять прямыми методами и данные о них получались только косвенным путем. В последние несколько лет был разработан чрезвычайно эффективный метод управления излучением импульсных многомодовых твердотельных лазеров — метод самосинхронизации мод нелинейным поглотителем —, позволяющий сформировать излучение в виде цуга нескольких десятков очень коротких импульсов с длительностью  $10^{-11}$ — $10^{-12}$  сек и пиковой мощностью  $10^8$ — $10^9$  вт<sup>172</sup>. Подробности механизма образования таких ультракоротких импульсов и работы с ними читатель может найти в статьях<sup>173, 174</sup>. Это создало экспериментальную базу для разработки ряда эффективных методов пикосекундной спектроскопии, которые сейчас быстро развиваются и уже дали возможность провести ряд фундаментальных экспериментов со сложными молекулами. Ряд первых экспериментов и методик пикосекундной спектроскопии описан в статьях<sup>13, 175</sup>. Последние достижения пикосекундной спектроскопии и применении ее методов к химическим и биологическим системам в растворе представлены в обзоре<sup>176</sup>.

Во всех методах для селективного возбуждения электронного или колебательного состояния используется мощный пикосекундный импульс, а для наблюдения релаксации и передачи возбуждения используются несколько методов:

1) метод пробного пикосекундного импульса для зондирования поглощения на длине волны возбуждения<sup>177</sup> или на других длинах волны<sup>178</sup>,

2) метод наблюдения кинетики спонтанного излучения с помощью оптического затвора Керра, управляемого пикосекундным импульсом<sup>179</sup>, или с помощью электронно-оптической камеры с пикосекундным разрешением<sup>180</sup>,

3) метод вынужденного комбинационного рассеяния для возбуждения и исследования релаксации колебательных состояний молекул<sup>181</sup>.

Наиболее ярким примером эффективности методов является недавнее прямое измерение релаксации электронного возбуждения многоатомной молекулы в отсутствие столкновений. Как известно, теоретические представления (см.<sup>182</sup>) показывают, что большие многоатомные молекулы могут релаксировать безызлучательным путем даже при отсутствии столкновений. Доказательством этого является тот факт, что возбужденная в состоянии выше первого синглетного уровня сложная молекула крайне редко излучает, т. е. релаксирует в основное состояние безызлучательно. Это остается справедливым и для молекул в газовой фазе<sup>182, 183</sup>, что рассматривается как главное косвенное доказательство бесстолкновительной релаксации возбуждения сложных молекул. В работе<sup>184</sup> удалось прямо наблюдать быструю безызлучательную пикосекундную релаксацию двух больших многоатомных молекул (перилен и диметил РОРОР) в газовой фазе. Возбуждение состояний молекул осуществлялось 3-й гармоникой (353 нм) ультракоротких импульсов лазера на неодимовом стекле, а регистрация флуоресценции — электронно-оптической камерой с разрешением 15 псек. Было найдено, что время безызлучательной релаксации без столкновений в обоих случаях короче 30 псек. Такой метод дает в руки

экспериментаторов мощное средство для прямого исследования внутримолекулярных процессов в сложных молекулах, которые во многом еще остаются загадочными и неясными.

Для пикосекундной спектроскопии возбужденных колебательных уровней молекул в основном электронном состоянии наиболее эффективен метод комбинационного рассеяния света, основанный на возбуждении молекулярных колебаний за счет стимулированного КРС и зондирования состояния возбужденных молекулярных колебаний путем наблюдения когерентного (направленного) и некогерентного (изотропного) спонтанного комбинационного рассеяния на них дополнительного пикосекундного лазерного импульса. Этот метод является вариантом рассмотренного выше в гл. 5 метода активного КРС. Наблюдая зависимость интенсивности когерентного антистоксова рассеяния от времени задержки относительно лазерного ультракороткого импульса, возбуждающего молекулярные колебания,

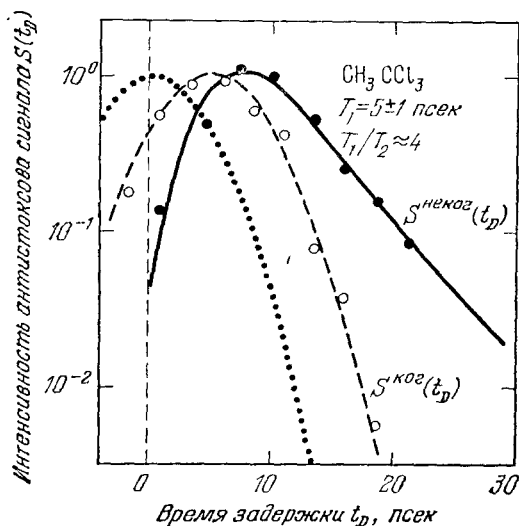


Рис. 18. Интенсивности когерентно- и некогерентно рассеянных зондирующих ультракоротких импульсов в зависимости от времени задержки  $t_D$  при исследовании симметричного колебания валентной связи  $\text{CH}_3$  на  $2900 \text{ см}^{-1}$  в молекуле  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  из работы <sup>185</sup>.

и  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  релаксация колебания на  $2900 \text{ см}^{-1}$  идет главным образом путем распада на колебания с вдвое меньшей энергией <sup>185, 187</sup>. Такой процесс обнаруживается по возникновению антистоксова некогерентного рассеяния со сдвигом на частоту, отличающуюся от частоты возбуждаемого колебания. Аналогичным методом была обнаружена передача колебательной энергии от молекулы  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  к молекуле  $\text{CD}_3\text{OD}$  в их смеси <sup>185</sup>.

Метод комбинационного рассеяния в поле пикосекундных импульсов применим также для прямого измерения релаксации элементарных возбуждений в твердом теле (оптических фононов <sup>186</sup>, поляритонов и др.).

Таким образом, ряд эффективных методов пикосекундной спектроскопии позволяет исследовать скорость и каналы релаксации колебательной и электронной энергии многоатомных молекул, что должно привести к лучшему пониманию их строения.

можно измерить время расфазировки колебаний  $T_2$ . Для измерения времени релаксации заселенности колебательного уровня  $T_1$  надо регистрировать ненаправленное некогерентное рассеянное излучение на антистоксовой частоте. Систематические измерения колебательной релаксации молекул таким методом выполнены в ряде работ Кайзера и сотрудников <sup>181, 185</sup> и Алфано и Шапиро <sup>186, 187</sup>. Результаты экспериментов с молекулой  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  приведены на рис. 18. Раздельные измерения когерентно и некогерентно рассеянного излучения дали значения времени расфазировки  $T_2$  и времени релаксации колебательной энергии  $T_1$ . Подобным методом удалось также проследить внутри- и межмолекулярные пути распада колебательного возбуждения. Например, в чистых жидкостях  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$

## 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заканчивая этот краткий набросок современного статуса, основных направлений и перспектив развития лазерной спектроскопии, следует отметить, что вне поля зрения остались два упомянутых во Введении направления. Первое из них — *активная лазерная спектроскопия*, лежащая на стыке квантовой электроники, оптической спектроскопии и фотохимии.

Многие из описанных методов лазерной спектроскопии родились именно при разработке новых методов селективного воздействия лазерным излучением на вещество. Эта проблема заслуживает специального обзора. Но интересующийся читатель может обратиться к обзорам<sup>184, 188</sup>, в которых селективное воздействие рассмотрено применительно к задаче разделения изотопов. Второе направление — *лазерно-ядерная спектроскопия*, лежащая на стыке оптической и ядерной спектроскопий. Представление о состоянии этой проблемы, также заслуживающей специального обзора, читатель может получить в статьях<sup>189, 190</sup>.

Институт спектроскопии АН СССР

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Fundamental and Applied Laser Physics (Proc. of the Esfahan Symposium, August 29 — September 5, 1971), Ed. M. S. Feld, A. Javan and N. Kurnit, N. Y., J. Wiley—Interscience Publ., 1973.
2. Laser Spectroscopy (Proc. of the 1st Intern. Conference, Vail, Colorado, June 25—29, 1973), Ed. R. Brewer and A. Mooradian, N.Y., Plenum Press, 1974.
3. Methodes de Spectroscopie sans largeur Doppler de niveaux excites de systemes moleculaires simples (Proc. Colloques Intern. du CNRS, Aussois, 23—26 Mai 1973), P., Editions du CNRS Nr. 217, 1974.
4. Laser Spectroscopy (Proc. of the 2nd Intern. Conference, Megeve, France, June 23—27, 1975), Ed. S. Haroche and J. Pebay-Peyroula, Berlin — Heidelberg — New York, Springer-Verlag, 1976.
5. В. С. Летохов, В. П. Чеботаев, Принципы нелинейной лазерной спектроскопии, М., «Наука», 1975.
6. V. S. Letokhov, Science 190, 344 (1975).
7. W. M. Fairbank, Jr., T. W. Hänsch, A. L. Schawlow, JOSA 65, 199 (1975).
8. L. B. Kreuzer, C. K. N. Patel, Science 173, 45 (1971).
9. E. D. Hinkley, P. L. Kelley, *ibid.* 171, 635.
10. R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov, Appl. Optics 11, 354 (1972).
11. R. N. Zare, P. J. Dagdigian, Science 185, 739 (1974).
12. C. Bradley Moore, P. F. Zittel, Science 182, 541 (1973).
13. P. M. Rentzepis, Science 169, 239 (1970).
14. M. R. Bowman, A. J. Gibson, M. C. W. Sandford, Nature 221, 456 (1969).
15. H. Moenke, L. Moenke, Laser Micro-spectrochemical Analysis, L., Adam Hilger Ltd, 1973.
16. V. S. Letokhov, Science 180, 451 (1973).
17. V. S. Letokhov, *in*<sup>3</sup>, p. 127.
18. V. S. Letokhov, *in*<sup>4</sup>, p. 18.
19. С. А. Ахманов, А. И. Ковригин, А. С. Пискарская, В. В. Фадеев, Р. В. Хохлов, Письма ЖЭТФ 2, 300 (1965).
20. J. A. Giordmaine, R. C. Miller, Phys. Rev. Lett. 14, 973 (1965).
21. C. K. N. Patel, E. D. Shaw, *ibid.* 24, 451 (1970).
22. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, УФН 95, 45 (1968).
23. В. В. Snavely, Proc. IEEE 57, 1374 (1969).
24. Dye lasers, Ed. F. P. Schäfer, Berlin — Heidelberg — New York, Springer-Verlag, 1973.
25. C. V. Shank, A. Dienes, A. M. Trozzolo, J. A. Myer, Appl. Phys. Lett. 16, 405 (1970).
26. Г. Абакумов, А. П. Симонов, В. В. Фадеев, Л. А. Харитонов, Р. В. Хохлов, Письма ЖЭТФ 9, 15 (1969).

27. Н. А. Борисевич, И. И. Калоша, В. А. Толкачев, ЖПС 19, 1108 (1973); ДАН СССР 218, 74 (1974).
28. Н. Г. Басов, В. С. Зуев, Ю. Ю. Стойлов, К. К. Трусов, Квант. электрон. 1, 2099 (1974).  
V. S. Steyer, F. P. Schafer, Optics Comm. 10, 219 (1974).
29. L. F. Mollenauer, D. H. Olson, Appl. Phys. Lett. 24, 386 (1974).
30. L. F. Mollenauer, *ibid.*, p. 227.
31. Н. Г. Басов, УФН 85, 585 (1965).
32. P. L. Kelley, E. D. Hinkleу, *ibid.*, p. 723.
33. Ж. И. Алферов, Квант. электрон. 1, 1019 (1974).
34. И. И. Засавицкий, Заруб. радиоэлектрон., № 10, 74 (1974).
35. V. N. Bagratashvili, I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, Optics Comm. 4, 154 (1971).
36. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Данилычев, О. М. Керимов, И. Б. Ковш, А. Ф. Сучков, Письма ЖЭТФ 14, 421 (1971).
37. A. J. Alcock, K. Leopold, M. C. Richardson, Appl. Phys. Lett. 23, 562 (1973).  
J. S. Levine, A. Javan, Phys. Lett. A42, 173 (1972).
38. V. N. Bagratashvili, I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, V. A. Lobko, Optics Comm. 14, 426 (1975).
39. С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, Квант. электрон. 1, 1022 (1974).
40. R. L. Byer, in: Treatise in Quantum Electronics, Ed. H. Rabin and C. L. Tang, N.Y., Academic Press, 1973.
41. А. А. Давудов, Л. А. Кувлевский, А. М. Прохоров, А. Д. Савельев, V. V. Smirnov, A. V. Shirkov, Optics Comm. 9, 234 (1973).
42. A. Laubereau, L. Greiter, W. Kaiser, Appl. Phys. Lett. 25, 87 (1974).
43. C. K. N. Patel, E. D. Shaw, Phys. Rev. Lett. 24, 451 (1970).
44. A. Mooradian, S. R. J. Brueck, F. A. Blum, Appl. Phys. Lett. 17, 481 (1970).
45. B. Lax, R. L. Aggarwal, *ibid.*, p. 503.
46. J. F. Young, G. C. Bjorklung, A. H. Kung, R. B. Miles, S. E. Harris, Phys. Rev. Lett. 27, 1551 (1971).
47. В. С. Антонов, И. Н. Князев, В. С. Летохов, В. Г. Мовшев, Письма ЖЭТФ 17, 545 (1973).  
I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, V. G. Movshev, IEEE J. Quantum Electron. 11, 805 (1975).
48. H. Brunet, M. Perez, J. Mol. Spectrosc. 29, 472 (1969).
49. J. P. Aldridge, H. Filip, H. Flicker, R. Holland, R. S. McDowell, N. G. Nereson, K. Fox (в печати).
50. R. S. Eng, A. R. Calawa, T. C. Harman, P. L. Kelley, A. Javan, Appl. Phys. Lett. 21, 303 (1972).
51. R. H. Dicke, Phys. Rev. 89, 479 (1953).
52. K. Shimoda, Appl. Phys. 1, 77 (1973).
53. G. Herzberg, Can. J. Phys. A28, 144 (1950).
54. Л. А. Пахомычева, Э. А. Свириденков, А. Ф. Сучков, Л. В. Титова, С. С. Чурилов, Письма ЖЭТФ 12, 60 (1970).
55. Т. П. Беликова, Э. А. Свириденков, А. Ф. Сучков, Квант. электрон. 1, 830 (1974).
56. T. W. Hänsch, A. L. Schawlow, P. E. Toschek, IEEE J. Quantum Electron. QE-8, 802 (1972).
57. Е. Н. Антонов, В. Г. Колошников, В. Р. Мироненко, Квант. электрон. 2, 171 (1975).
58. J. A. Curcio, L. F. Drummetter, G. L. Knestricks, Appl. Optics 3, 1401 (1964).
59. Т. П. Беликова, Э. А. Свириденков, А. Ф. Сучков, А. В. Титова, С. С. Чурилов, ЖЭТФ 62, 2060 (1972).
60. A. G. Bell, Phil. Mag. 11, 510 (1881),  
J. Tyndall, Proc. Roy. Soc. 31, 307 (1881),  
W. C. Röntgen, Phil. Mag. 11, 308 (1881).
61. М. Л. Вейнгероу, ДАН СССР 19, 687 (1938); Заводск. лаб. 13, 426 (1947).
62. L. B. Kreuzer, J. Appl. Phys. 42, 2934 (1971).
63. С. К. N. Patel, Science 184, 1173 (1974).
64. А. С. Гоменюк, В. П. Жаров, Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, О. А. Туманов, В. О. Шайдуров, Квант. электрон. 1, 1805 (1974).
65. Е. А. Рябов, *ibid.* 2, 138 (1975).
66. A. Schulz, H. W. Cruse, R. N. Zare, J. Chem. Phys. 57, 1354 (1972).
67. C. C. Wang, L. I. Davis, Appl. Phys. Lett. 25, 34 (1974).
68. N. R. Berquist, Scand. J. Immunol. 2, 37 (1973).



69. J. Brossel, F. Bitter, *Phys. Rev.* **86**, 308 (1952).
70. W. Hanle, *Naturwissenschaften* **11**, 691 (1923); *Zs. Phys.* **30**, 93 (1924).
71. F. Colegrove et al., *Phys. Rev. Lett.* **3**, 420 (1959).
72. Е. Б. Александров, *Опт. и спектр.* **17**, 957 (1964).
73. J. N. Dodd, R. D. Kaul, D. M. Warrington, *Proc. Phys. Soc.* **84**, 176 (1964).
74. Л. Н. Новиков, В. Г. Показаньев, Г. В. Скороцкий, *УФН* **101**, 273 (1970).
75. В. Г. Показаньев, Г. В. Скороцкий, *УФН* **107**, 623 (1972).
76. Е. Б. Александров, *ibid.*, стр. 595.
77. W. E. Lamb, Jr., *Phys. Rev.* **A134**, 1429 (1964).
78. Л. С. Василенко, В. П. Чеботаев, А. В. Шишаев, *Письма ЖЭТФ* **12**, 161 (1970).
79. В. С. Летохов, *ibid.* **7**, 348 (1968).
80. В. С. Летохов, В. П. Чеботаев, *УФН* **113**, 385 (1974).
81. W. R. Bennett, Jr., *Phys. Rev.* **126**, 580 (1962).
82. A. Szöke, A. Javan, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 521 (1963).
83. R. A. McFarlane, W. R. Bennett, Jr., W. E. Lamb, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **2**, 189 (1963).
84. В. С. Летохов, *Письма ЖЭТФ* **6**, 597 (1967).
85. P. H. Lee, M. L. Skolnick, *Appl. Phys. Lett.* **10**, 303 (1967).
86. В. Н. Лисицын, В. П. Чеботаев, *ЖЭТФ* **54**, 449 (1968).
87. В. С. Летохов, В. П. Чеботаев, *Письма ЖЭТФ* **9**, 364 (1969).
88. Н. Г. Васов, И. Н. Компанец, О. Н. Компанец, В. С. Летохов, В. В. Никитин, *ibid.*, стр. 568.
89. H. R. Schlossberg, A. Javan, *Phys. Rev.* **150**, 267 (1966); *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1242 (1966).
90. N. G. Vasov, V. S. Letokhov, Report at URSI Conference on Laser Measurements (Warsaw, September 1968); то же: *Electron. Technol.* **2** (2/3), 15 (1969).
91. C. Freed, A. Javan, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 53 (1970).
92. О. Н. Компанец, А. Р. Кукуджанов, В. С. Летохов, В. Г. Миногин, Е. Л. Михайлов, *ЖЭТФ* **69**, 23 (1975).
93. C. K. N. Patel, *Appl. Phys. Lett.* **25**, 112 (1974).
94. F. Biraben, B. Cagnac, G. Grynberg, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 643 (1974).
95. M. D. Levenson, N. Bloembergen, *ibid.*, p. 646.
96. T. W. Hänsch, K. Heisel, A. L. Schawlow, *Optics Comm.* **11**, 50 (1974).
97. W. K. Bischel, P. J. Kelly, C. K. Rhodes, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 300 (1975).
98. В. П. Чеботаев, доклад на III Вавиловской конференции по нелинейной оптике, Новосибирск, июнь 1973 г.
99. Е. В. Вакланов, В. П. Чеботаев, *Optics Comm.* **12**, 312 (1974).
100. T. W. Hänsch, S. A. Lee, R. Wallenstein, C. Wieman, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 307 (1975).
101. H. Dehmelt, Abstract submitted for the New Haven Meeting of the DEAR Amer. Phys. Soc., December 1973.
102. H. Dehmelt, Abstract submitted for the Anaheim Meeting of the Amer. Phys. Soc., January—February 1975.
103. J. L. Hall, C. Borde, доклад, представленный на IV Вавиловскую конференцию по нелинейной оптике, Новосибирск, 12—14 июня 1975 г.
104. С. Г. Раутиан, А. Н. Шалагин, *Письма ЖЭТФ* **10**, 686 (1969); *ЖЭТФ* **58**, 962 (1970).
105. V. P. Chebotayev, *in*<sup>3</sup>, p. 150.
106. J. L. Hall, C. Borde, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1101 (1973).
107. J. L. Hall, *in*<sup>3</sup>, p. 105.
108. A. Javan, *ibid.*, p. 439.
109. T. W. Hänsch, I. S. Shahin, A. L. Schawlow, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 707 (1971).
110. W. E. Lamb, Jr., R. C. Retherford, *Phys. Rev.* **72**, 241 (1947); **79**, 549 (1950); **81**, 822 (1951); **85**, 259 (1952).
111. T. W. Hänsch, I. S. Shahin, A. L. Schawlow, *Nature* **235**, 63 (1972).
112. С. Н. Багаев, Е. В. Вакланов, В. П. Чеботаев, *Письма ЖЭТФ* **16**, 15 (1972).
113. В. А. Алексеев, Т. Л. Андреева, И. И. Соболевман, *ЖЭТФ* **62**, 614 (1972).
114. A. T. Mattick, A. Sanchez, N. A. Kurnit, A. Javan, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 675 (1973).

115. R. G. Brewer, M. J. Kelly, A. Javan, Phys. Rev. Lett. 23, 559 (1969).
116. R. G. Brewer, *ibid.* 25, 1639 (1970).
117. E. E. Uzgiris, J. L. Hall, R. L. Barger, *ibid.* 26, 289 (1971).
118. V. S. Letokhov, Phys. Lett. A41, 333 (1972).
119. V. S. Letokhov, *ibid.* A53, 275 (1975).
120. G. R. Hanes, K. M. Baird, J. DeRemigis, Appl. Optics 12, 1600 (1973).
121. W. G. Schweitzer, Jr., E. G. Kessler, Jr., R. D. Deslattes, H. P. Lauer, J. R. Wetstone, *ibid.*, p. 2927.
122. Comité Consultatif pour Definition du Metre. 62 Session Rapport, Bureau International des Poids et Mesures, Sevres, France Oct., 1973.
123. В. С. Летохов, В. П. Чеботаев, Квант. электрон. 1, 245 (1974).
124. T. W. Hänsch, M. H. Nayfeh, S. A. Lee, S. M. Gurry, I. S. Shahin, Phys. Rev. Lett. 32, 1336 (1974).
125. K. M. Evenson, J. S. Wells, F. P. Petersen, B. L. Danielson, G. W. Day, R. L. Barger, J. L. Hall, *ibid.* 29, 1346 (1972).
126. A. Javan, *in*<sup>1</sup>, p. 295.
127. K. M. Evenson, F. P. Petersen, *in*: Topics in Applied Physics, v. 2 — Laser Spectroscopy, Ed. H. Walther, Heidelberg, Springer-Verlag, 1975.
128. W. Radloff, E. Below, Optics Comm. 13, 160 (1975).
129. М. М. Сущинский, Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, М., «Наука», 1969.
130. M. C. Tobin, *in*: Laser Raman Spectroscopy. Chemical Analysis, v. 35, N. Y., J. Wiley, 1971.
131. T. Gilson, Laser Raman Spectroscopy, N.Y., J. Wiley, 1970.
132. A. Mooradian, *in*: Laser Handbook, Ed. F. T. Arecchi and E. O. Schulz-Dubois, v. 2, Amsterdam, North-Holland, 1972, p. 1409.
133. Я. С. Бобович, УФН 108, 401 (1972).
134. G. T. McNice, Appl. Optics 11, 699 (1972).
135. W. R. L. Clements, B. P. Stoicheff, J. Molec. Spectr. 33, 183 (1970).
136. W. J. Jones, B. P. Stoicheff, Phys. Rev. Lett. 13, 657 (1964).
137. W. Werncke, J. Klein, A. Lau, K. Lenz, G. Hunsalz, Optics Comm. 11, 159 (1974).
138. R. W. Terhune, P. D. Maker, Phys. Rev. 137, A801 (1965).
139. J. A. Giordmaine, W. Kaiser, *ibid.* 144, 676 (1966).
140. M. D. Levenson, C. Flytzanis, N. Bloembergen, *ibid.* B6, 3962 (1972).
141. J. J. Wynne, Phys. Rev. Lett. 29, 650 (1972).
142. С. А. Ахманов, В. Г. Дмитриев, А. И. Ковригин, Н. И. Коротеев, В. Г. Тункин, А. И. Холодных, Письма ЖЭТФ 15, 600 (1972).
143. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев, ЖЭТФ 67, 1306 (1974).
144. F. Moys, S. A. J. Druet, J. P. E. Taran, Optics Comm. 13, 169 (1975).
145. R. F. Begley, A. V. Harvey, R. L. Вуег, Appl. Phys. Lett. 25, 387 (1974).
146. W. Kaiser, C. G. V. Garrett, Phys. Rev. Lett. 7, 229 (1961).
147. J. M. Worlock, *цит. в*<sup>133</sup> сборник, p. 1323.
148. В. И. Бредихин, М. Д. Галанин, В. Н. Генкин, УФН 110, 3 (1973).
149. J. P. Hermann, J. Ducuing, Phys. Rev. A5, 2557 (1972).
150. J. Kleinschmidt, W. Tottleben, S. Rentsch, Exper. Techn. d. Phys. 22 (3), 191 (1974).
151. М. А. Большов, И. Д. Гудзеев, А. В. Зыбин, В. Г. Колошников, И. А. Майоров, В. В. Недлер, С. Л. Мандельштам, Е. Ф. Тимофеев, Л. Н. Филиппов, ЖПС 19, 821 (1973).
152. Р. В. Амбарцумян, В. П. Калинин, В. С. Летохов, Письма ЖЭТФ 13, 305 (1971).
153. Р. В. Амбарцумян, В. М. Апатин, В. С. Летохов, А. А. Макаров, В. И. Мишин, А. А. Пурецкий, Н. П. Фурзиков, ЖЭТФ 70, № 5 (1975).
154. В. С. Летохов, С. Б. Мур, Квант. электрон. 3, № 2 и 3 (1976).
155. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, Л. А. Климов, ДАН СССР 87, 935 (1952); Э. В. Шпольский, УФН 68, 51 (1959).
156. Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская, Письма ЖЭТФ 15 609 (1972).
157. S. V. Andreev, V. S. Antonov, I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, V. G. Movshev, Phys. Lett. A54, 91 (1975).

158. P. L. Kapitza, in: *The Science of Science*, Ed. M. Goldsmith and A. Maskay, N.Y., Souvenir Press, 1966 (имеется перевод в кн. «Наука о науке», М., «Прогресс», 1966, стр. 107).
159. M. C. W. Sandford, A. J. Gibson, *J. Atm. and Terr. Phys.* **32**, 1423 (1970).
160. S. Svanberg, *in*<sup>2</sup>, p. 205.  
S. Svanberg, P. Tsekeris, W. Harper, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 817 (1973).
161. Р. В. Амбарцумян, Г. И. Беков, В. С. Летохов, В. И. Мишин, *Письма ЖЭТФ* **21**, 595 (1975).
162. T. W. Ducas, M. G. Littman, R. R. Freeman, D. Kleppner, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 366 (1975).
163. S. Haroche, J. A. Paisner, A. L. Schawlow, *ibid.* **30**, 948 (1973).
164. T. F. Gallagher, S. A. Edelstein, R. M. Hill, *ibid.* **35**, 644 (1975).
165. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, *Письма ЖЭТФ* **20**, 597 (1974).
166. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, *ibid.* **21**, 375 (1975).
167. M. Rothenberg, *Phys. Today*, № 7, 18 (1975).  
W. Sullivan, *New York Times*, 24 April 1975.  
P. Horwitz, *Laser Focus* **11**, 32 (1975).
168. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, *Письма ЖЭТФ* **22**, 96 (1975).
169. R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov, G. N. Makarov, A. A. Puzetzkii, *Chem. Phys. Lett.* **16**, 252 (1972).
170. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, *ЖЭТФ* **68**, 1736 (1975).
171. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, *Письма ЖЭТФ* **17**, 91 (1973); *in*<sup>2</sup>, p. 611.
172. A. J. DeMaria, D. A. Stetser, H. Heuнау, *Appl. Phys. Lett.* **8**, 174 (1966).
173. P. G. Kriukov, V. S. Letokhov, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-8, 766 (1972).
174. P. W. Smith, M. A. Duguay, E. P. Ippen, in: *Progress in Quantum Electronics*, Ed. by J. H. Sanders and S. Stenholm, v. 3, Oxford, Pergamon Press, 1974, p. 107.
175. И. Л. Фабелинский, *УФН* **104**, 77 (1971).
176. K. J. Kaufmann, P. M. Rentzeris, *Accounts Chem. Res.* (в печати).
177. E. I. Scarlet, J. Figueira, H. Mahr, *Appl. Phys. Lett.* **13**, 71 (1968).
178. D. Ricard, W. H. Lowdermilk, J. Ducuing, *Chem. Phys. Lett.* **16**, 617 (1972).
179. M. A. Duguay, J. W. Hansen, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 192 (1969); *Optics Comm.* **1**, 254 (1969).
180. D. J. Bradley, B. Liddy, W. E. Sleat, *ibid.* **2**, 391 (1971).  
M. Ya. Schelev, M. C. Richardson, A. J. Alcock, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 354 (1971).
181. D. von der Linde, A. Laubereau, W. Kaizer, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 594; **28**, 1162 (1971).
182. B. S. Noregent, *Pure and Appl. Chem.* **37**, 111 (1974).
183. Н. А. Борисевич, *Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе*, Минск, «Наука и техника», 1967.
184. S. L. Shapiro, R. C. Hueg, A. J. Campillo, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 513 (1974).
185. В. Кайзер, *Квант. электрон.* **1**, 2036 (1974).
186. R. R. Alfano, S. L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1247 (1971).
187. R. R. Alfano, S. L. Shapiro, *ibid.* **29**, 1655 (1972).
188. V. S. Letokhov, *Principles of Laser Isotope Separation (Lectures in Les-Houches Summer School of Theoretical Physics, July 1975, Les-Houches, France)*, Amsterdam, North-Holland, 1976 (в печати).
189. V. S. Letokhov, *Comm. Atomic and Mol. Phys.* (1976) (в печати).
190. V. S. Letokhov, *Crossings of Laser and Nuclear Spectroscopies*, цит. в 188 сборник.

