

НОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ 1981 ГОДА

535.33/.34

СПЕКТРОСКОПИЯ В НОВОМ СВЕТЕ*)**А. Л. Шавлов**

ВВЕДЕНИЕ

Научная спектроскопия зародилась фактически в Швеции, в городе Упсала. Именно здесь в 1853 г. Андерс Ангстрем установил, что источником некоторых линий в спектре электрической искры является металл электродов, а источником других — газ между электродами ¹. Еще ранее Джозеф Фраунгофер составил диаграмму темных линий в солнечном спектре и измерил их длины волн ². Однако именно Ангстрем впервые отождествил некоторые из этих линий с соответствующими яркими линиями, испускаемыми конкретными веществами в искровом разряде. Весьма важно и то, что он обнаружил красную линию водорода, ныне известную как линия H_{α} . В последующие годы Ангстрем обнаружил еще несколько видимых линий водорода и точно измерил их длины волн. Когда в 1880 г. В. Хаггинсу ³ и Х. В. Фогелю ⁴ удалось сфотографировать спектры звезд, выяснилось, что эти видимые линии являются частью более длинной серии, простирающейся в ультрафиолетовую область. В 1885 г. Бальмер ⁵ сумел построить формулу, описывающую длины волн этих линий. Эту формулу можно представить в виде

$$\frac{1}{\lambda} = \nu = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2}.$$

Значения констант Бальмер определил из измерений Ангстрема.

Пятью годами позже Йоханнес Ридберг ⁶, не будучи знаком с работами Бальмера, вывел более общую формулу для спектров атомов щелочных металлов типа натрия:

$$\frac{1}{\lambda} = \nu = \text{const} - \frac{R}{(n-d)^2}.$$

Формула Бальмера является частным случаем формулы Ридберга при $d = 0$. Константа R в настоящее время известна во всем мире как постоянная Ридберга. Теперь мы знаем, что она является мерой силы связи между электронами и ядрами в атомах.

Хорошо известно, что формула Бальмера для спектра водорода помогла Нильсу Бору в создании квантовой теории атомов. В двадцатых годах нашего столетия эксперименты по атомной и молекулярной спектроскопии

*) S c h a w l o w A. L. Spectroscopy in a New Light: Nobel Lecture, December 8, 1981.— Перевод К. Н. Драбовича.

сыграли основную роль в открытии законов квантовой механики — науки, составляющей основу нашего понимания современной физики и химии.

В 40-х годах, когда я был студентом университета в Торонто, наиболее интересным направлением исследований нам представлялась ядерная физика. Поскольку, однако, у нас не было ускорителя, то я вместе с двумя другими студентами, Фредериком М. Келли и Уильямом М. Грэм, работал под руководством профессора М. Ф. Кроуфорда над применением оптической спектроскопии высокого разрешения для определения свойств ядер по их влиянию на спектры атомов. Сдвиги и расщепления спектральных линий, обусловленные взаимодействием электронов и ядер, настолько малы, что получили название сверхтонкой структуры. Чтобы разрешить эту структуру, нам было необходимо создать спектроскопическую установку с высоким разрешением. Кроме того, мы должны были уменьшить ширины спектральных линий, испускаемых нашим источником света, поскольку перекрытие спектральных линий могло полностью замаскировать многие детали, интересовавшие нас. Если плотность газа мала настолько, что столкновениями можно пренебречь, основной вклад в ширины линий дает доплеровское уширение, обусловленное тепловым движением атомов. Воспринимаемая наблюдателем частота светового излучения атомов, приближающихся к нему, оказывается больше частоты излучения покоящихся атомов. Наоборот, свет от удаляющихся атомов воспринимается с меньшей частотой. Вследствие того, что имеется тепловое распределение атомов по скоростям, линия оказывается уширенной. Доплеровская ширина дается формулой

$$\Delta\nu = \frac{2\nu}{c} \sqrt{2kN_0 \ln 2} \sqrt{\frac{T}{M}},$$

где ν — частота линии, k — постоянная Больцмана, N_0 — число Авогадро, T — абсолютная температура, M — молекулярный вес.

Доплеровская ширина, отнесенная к частоте линии, составляет величину порядка \bar{v}/c , где \bar{v} — средняя скорость атомов, c — скорость света. Типичное значение \bar{v}/c — примерно 10^{-5} . Используя грубо сколлимированный пучок атомов, возбуждаемых электронами, как это делали ранее Мейсснер и Люфт ⁷, а также Минковский и Брук ⁸, и наблюдая затем световое излучение под прямым углом к атомному пучку, мы могли уменьшить доплеровскую ширину раз в десять или около того. При этом интересовавшая нас сверхтонкая структура могла быть разрешена, однако для этого требовалась четырехчасовая экспозиция фотопластинок. Нам казалось, что в действительности должен существовать более легкий метод, который позволил бы получать еще более узкие спектральные линии. И фактически большая часть нашей работы в области лазерной спектроскопии была посвящена отысканию таких методов.

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

К тому времени, как в 1957—1958 гг. мы с Чарльзом Таунсом занялись выяснением вопроса, возможно ли создание лазера, каждый из нас обладал опытом исследований в микроволновой спектроскопии. Поэтому для нас была вполне привычной мысль о том, что регистрацию спектров можно проводить, используя не спектрограф, а узкополосный источник излучения, частота которого перестраивается по спектру. При этом на некоторых длинах волн свет будет поглощаться, на других же — проходить без потерь. Таким представлялось нам одно из тех немногих приложений лазеров, которые мы могли предвидеть в то время. Однако все первоначаль-

но созданные лазеры генерировали излучение на собственной характеристической длине волны, определяемой использованным веществом. Перестройку длины волны можно было осуществлять в небольшом диапазоне в пределах линии генерации. Несколько более широкую перестройку в ряде случаев можно было получить с помощью внешнего магнитного поля, а в твердотельных лазерах — изменением температуры активного вещества. Например, рубиновый лазер при комнатной температуре работает на длине волны 6943 \AA , а при температуре жидкого азота 77 K — на длине волны 6934 \AA . Уильям Тиффани, Уоррен Мус и я использовали рубиновый лазер с температурной перестройкой для снятия небольшого участка спектра поглощения газообразного брома, а также для выяснения вопроса, как сказывается изменение длины волны лазера на химической активности брома. Мы выбрали для исследований бром потому, что он обладает богатым спектром, содержащим много линий поглощения в области перестройки длины волны нашего лазера.

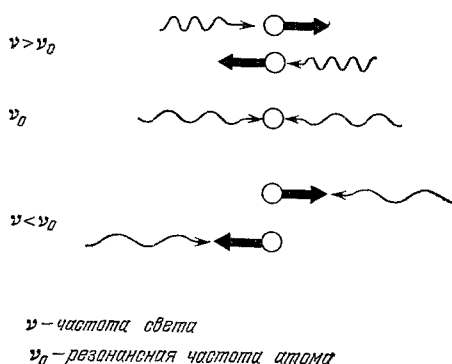


Рис. 1. Из-за наличия доплеровского сдвига движущиеся молекулы взаимодействуют с попутной волной, имеющей большую частоту, либо со встречной волной более низкой частоты.

Другие исследователи для изучения спектров атомов использовали газовые лазеры, особенно неоновый. При этом был открыт ряд интересных явлений. Чтобы понять эти явления, необходимо заметить, что длина волны выходного излучения лазера определяется усиливающей средой лишь приблизительно (т. е. в пределах доплеровской ширины линии). Более точная настройка осуществляется резонатором лазера. Изменяя расстояние между зеркалами резонатора, частоту лазера можно перестраивать в тех пределах, в которых усиление превосходит потери. Можно было бы ожидать, что в центре атомной линии, где коэффициент усиления максимален, выходная мощность лазера будет наибольшей. Однако Уиллис Э. Лэмб (мл.) на основе детального теоретического анализа работы лазера предсказал, что в центре линии будет иметь место провал в выходной мощности¹¹. Возникновение провала связано с тем, что внутри лазерного резонатора световые пучки распространяются в обоих направлениях. В центре линии оба пучка взаимодействуют с одними и теми же атомами, имеющими нулевые проекции скорости на направление распространения, как это показано на рис. 1. При любой другой настройке световые волны взаимодействуют с теми атомами, скорости которых таковы, что свет оказывается в резонансе с частотой атомного перехода, сдвинутой из-за эффекта Доплера. Таким образом, в этом случае вклад в усиление световых волн дают две группы атомов, имеющих одинаковые по величине, но противоположные по направлению проекции скоростей. «Провал Лэмба» в центре лазерной линии вскоре был наблюден Беннетом, Макфарлейном и Лэмбом¹². Затем он был использован для спектроскопических исследований Сёке и Джаваном¹³, которые показали, что узкий резонансный

провал, свободный от доплеровского уширения, при не слишком низких давлениях газа чувствителен к столкновительному уширению.

Далее, Поль Ли и М. Л. Скольник¹⁴ показали, что если в резонатор лазера поместить поглощающий газ, то может возникнуть «обращенный провал Лэмба». Это явление заключается в том, что в центре линии поглощения наблюдается пик в выходной мощности лазера, связанный с тем, что на данной частоте насыщение поглощения молекул происходит под действием пучков, распространяющихся в обоих направлениях. Узкие, свободные от доплеровского уширения оптические резонансы, проявляющиеся в эффектах провала Лэмба и обращенного провала Лэмба, были использованы для стабилизации длины волны лазерной генерации.

Таким образом, уже к середине 60-х годов стало ясно, что с точки зрения спектроскопии лазерный свет, помимо монохроматичности, обладает и рядом других преимуществ. Так, его интенсивность оказывается достаточной по крайней мере для частичного насыщения переходов, ответственных за поглощение или индуцированное испускание, а это приводит к выжиганию узких дырок в доплеровски уширенной линии поглощения или испускания. Направленность же лазерного излучения позволяет наблюдать эффекты совместного воздействия противоположно направленных пучков. Следовательно, мы можем выявить поглощение, обусловленное именно теми атомами или молекулами, которые имеют нулевые проекции скоростей на выделенное направление, и зарегистрировать детали спектра без доплеровского уширения. Однако в то время мы могли это делать лишь в резонаторах некоторых лазеров, причем работать мы могли только на тех длинах волн, которые случайно совпадали с лазерными линиями. Путь для дальнейшего продвижения был намечен в конце 60-х годов Теодором В. Хэншем и Петером Тошеком, которые для изучения влияния насыщения внутри лазера на распределение молекул использовали луч второго лазера, работающего на смежном переходе¹⁵.

СПЕКТРОСКОПИЯ НАСЫЩЕНИЯ

Область применимости лазерной спектроскопии значительно расширилась после того, как в 1970 г. Теодор В. Хэнш^{16,17} и Кристиан Борде¹⁸ независимо разработали метод, в котором свойства лазерного излучения используются для получения свободных от доплеровского уширения спектров газов, помещенных вне лазерного резонатора. Как показано на рис. 2, лазерный луч с помощью полупрозрачного зеркала расщепляется на два пучка, которые затем проходят через образец примерно в противоположных направлениях. Мощный пучок «накачки» прерывается со звуковой частотой. Мощность этого пучка достаточна для того, чтобы в те моменты, когда он «включен», частично насытить поглощение молекул в той области образца, через которую он проходит. В этот период времени пробный пучок при прохождении через газ поглощается меньше, и на детектор попадает более сильный сигнал. Когда же прерыватель перекрывает пучок накачки, поглощение газа восстанавливается, и на детектор падает ослабленный пучок пробного излучения. Таким образом, поскольку накачка с помощью прерывателя попеременно включается и выключается, пробный пучок оказывается промодулированным. Однако эта модуляция возникает лишь в том случае, когда оба пучка взаимодействуют с одними и теми же молекулами, а это имеет место только, когда лазер настроен так, что его излучение взаимодействует с покоящимися молекулами, или, точнее, с молекулами, имеющими по крайней мере нулевые компоненты скорости вдоль направления пучков. Молекула же, движущаяся вдоль пучков, воспринимает одну волну сдвинутой по частоте вверх, а другую —

сдвинутой по частоте вниз. Это означает, что движущаяся молекула не может находиться в резонансе с обоими пучками одновременно.

Хэнп и Марк Левинсон впервые применили этот метод с использованием одномодового ионного аргонового лазера, частоту которого можно было перестраивать вблизи нескольких видимых линий примерно на одну двадцатую обратного сантиметра, т. е. на 1500 МГц. Такая область перестройки, хотя и весьма ограниченная, оказалась достаточной для исследования деталей многих линий в плотном спектре поглощения молекулы йода I_2 . В качестве примера на рис. 3 приведена сверхтонкая структура одной из линий в этом спектре, обусловленная взаимодействием квадрупольных моментов ядер с аксиальным градиентом поля в молекуле йода.

В дальнейшем другими исследователями за счет более тщательной стабилизации частоты лазера было достигнуто значительно лучшее разрешение. Однако уже в этом первом эксперименте проявилось впечатляющее превосходство возможностей метода над тем, что было доступно

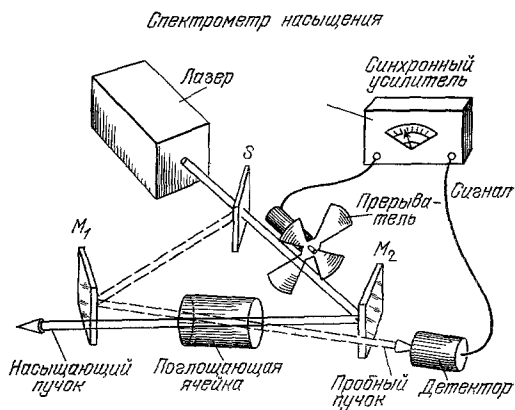


Рис. 2. Установка для спектроскопии, свободной от доплеровского уширения, основанной на насыщении поглощения во внешней ячейке.

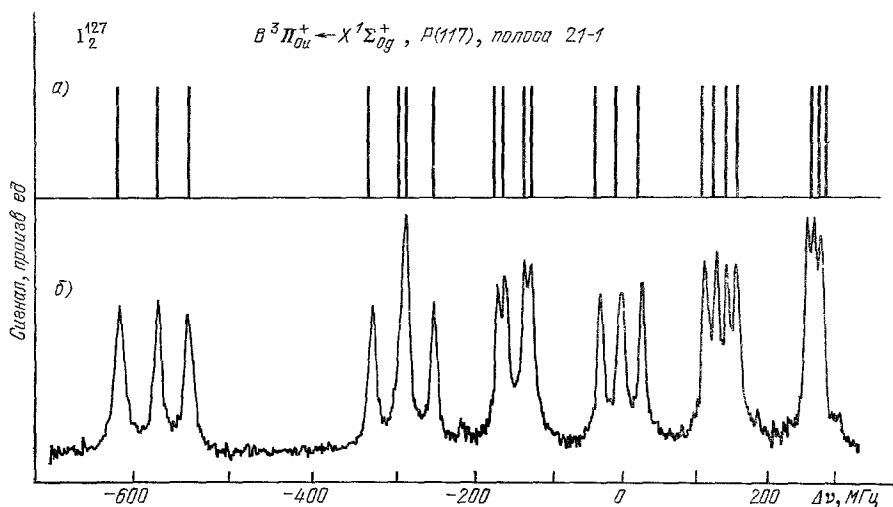


Рис. 3. Сверхтонкая структура линии (117) полосы 21—1 на переходе $A \leftarrow X$ молекулярного йода с длиной волны 568,2 нм.

а) Теория, б) эксперимент.

прежде. Так, если рис. 3 спроецировать на экран шириной в два метра, то в том же масштабе видимая часть спектра имела бы ширину более 500 км! Кроме того, несмотря на ограничения, налагаемые дрожанием частоты лазера и уширением за счет столкновений, ширины отдельных линий в спектре составляют около 6 МГц, т. е. всего около 10^{-8} от частоты линий. Ранее сверхтонкая структура даже при использовании лучших спектрографов

была всегда скрыта доплеровским уширением, равным примерно 600 МГц. Обнаружение ее можно рассматривать, по аналогии с микроволновой спектроскопией, как получение информации о распределении электронов в молекуле ¹⁹.

Какими бы узкими ни были эти линии, при использованном давлении около одного торра вклад в их уширение все еще давали межмолекулярные столкновения. Не представляло трудностей, охлаждая ячейку с йодом, уменьшить плотность паров, однако тогда поглощение пробного пучка стало бы пренебрежимо малым, независимо от того, имеется пучок накачки или нет. Однако Ч. Фрид и Али Джаван в работах по инфракрасной спектроскопии показали ²⁰, что в том случае, когда насыщается поглощение, насыщение испытывает и флуоресценция, вызванная этим поглощением. Это означает, что, как только интенсивность лазерного излучения оказывается достаточной для того, чтобы заметно истощить число возбуждаемых молекул, линейная зависимость интенсивности флуоресценции от мощности лазера нарушается, становясь более пологой. В нашем случае непосредственное применение метода Джавана — Фрида было невозможно вследствие того, что если при совместном воздействии двух встречных пучков насыщение испытывает одна из компонент сверхтонкой структуры, то изменение суммарной флуоресценции всех компонент оказывается очень малым. Поэтому мною и Соремом был предложен метод модулированной флуоресценции ²¹. Используя два диска с различным числом отверстий по окружности, мы сделали так, чтобы каждый из встречных пучков прерывался со своей собственной звуковой частотой. Приемник же, регистрирующий флуоресценцию, был настроен так, что он откликался только на сигнал, модулированный с частотой, равной сумме частот прерывателей. Этот сигнал возникал лишь тогда, когда покоящиеся молекулы возбуждались одновременно двумя лазерными пучками. За счет этого мы получали хороший сигнал, нечувствительный к доплеровскому уширению, даже при давлениях ниже одного миллиторра, т. е. при давлениях в тысячу раз меньших, чем те, при которых возможно применение метода насыщения поглощения.

Такая чувствительность, однако, еще далека от предельно возможной. Когда были созданы лазеры с широкой областью перестройки, работающие в непрерывном режиме, Уильям М. Фэрбэнк и Теодор В. Хэнш использовали такой лазер, настроенный на резонансные линии натрия в желто-оранжевой области. Применяя кювету с натрием, устроенную таким образом, что в ней отсутствовали паразитные засветки от стенок, мы смогли измерять интенсивность света, рассеянного атомами натрия, при концентрациях вплоть до сотен атомов на кубический сантиметр ²².

При такой плотности, достигаемой при охлаждении кюветы до -30°C , в области пучка находились одновременно в среднем один или два атома. С помощью этого метода мы могли измерять плотность паров натрия с чувствительностью в миллион раз большей, чем раньше. Очевидно, что чувствительность лазерных методов может намного превосходить чувствительность других методик типа радиоактивного анализа, применяемых для детектирования малых количеств соответствующих веществ. Одиночный атом может рассеивать очень много световых квантов, не будучи при этом разрушенным, а это дает возможность наблюдать и изучать одиночные атомы или молекулы вещества. Действительно, в благоприятных случаях такая чувствительность может быть достигнута уже сейчас с помощью метода, основанного на резонансном лазерном возбуждении и последующей ионизации ²³. Для широкого применения таких методов принципиальной трудностью является отсутствие подходящих лазеров на некоторых необходимых длинах волн, особенно в ультрафиолетовой области.

ЛАЗЕРЫ С ШИРОКОЙ ОБЛАСТЬЮ ПЕРЕСТРОЙКИ

В течение 60-х годов быстро расширялся список открытых новых лазерных материалов и способов их возбуждения. Лазерное действие было получено при оптическом возбуждении твердых тел, жидкостей и газов, а также с помощью электрических разрядов в газах и полупроводниках. Однако каждый из этих лазеров работал на своей собственной характерной длине волны, определяемой свойствами вещества, и не было способа получения генерации на произвольной длине волны даже в том же самом спектральном диапазоне. Поначалу мы и не ожидали, что возможно получение лазерной генерации в пределах непрерывной полосы значений длин волн, поскольку мы знали, что доступное нам оптическое усиление обратно пропорционально ширине линии или полосы, на которой происходит генерация. Тем не менее, Питер Сорокин и Дж. К. Ланкар²⁴, а также Фриц Шефер²⁵ смогли с помощью мощных импульсных ламп возбудить лазерную генерацию в органических красителях, полосы испускания которых могут иметь ширину до ста ангстрем и более.

Новый успех пришел, когда было осознано, что наилучшим высокоинтенсивным источником света для накачки широкополосных лазерных материалов может быть другой лазер. Должен признаться, что поначалу я удивлялся, зачем это кому-то понадобилось, используя один лазер для накачки другого, объединить две системы с низким к. п. д. Однако когда нужен концентрированный свет для накачки, соответствующий лазер предоставляет хороший способ его получения. Поэтому Дж. А. Майер, Ч. Л. Джонсон, Э. Кирстед, Р. Д. Шарма и И. Ицкан²⁶ использовали для накачки перестраиваемого по частоте лазера на красителе импульсный азотный лазер, работающий в ультрафиолетовой области. Лазер на красителе может состоять просто из кюветы, содержащей растворенный краситель, выходного зеркала и дифракционной решетки. Решетка заменяет второе зеркало в обычной конструкции лазера и работает как хорошее зеркало при одном значении длины волны, которое изменяется при повороте решетки. В настоящее время лазерную генерацию на красителях можно получить на любой длине волны в видимом, ближнем ультрафиолетовом и ближнем инфракрасном диапазоне. При накачке азотным лазером лазер на красителе обычно дает импульсы с длительностью в несколько наносекунд. Усиление при этом очень большое, так что нет необходимости в том, чтобы выходное зеркало и дифракционная решетка или другой перестраивающий элемент имели очень высокую отражательную способность.

Однако столь простой лазер на красителе этого типа обычно дает выходное излучение со спектром слишком широким для того, чтобы его можно было использовать в спектроскопии высокого разрешения. Хэншу удалось с помощью телескопа, помещенного между кюветой с красителем и решеткой, получить узкую линию генерации. В этом случае световой луч на решетке охватывает большее число штрихов и лучше коллимируется, вследствие чего острота настройки лазера улучшается. Чтобы получить субдопплеровскую ширину спектра выходного излучения, ограниченную лишь длительностью импульса, т. е. порядка 300 МГц, Хэнш поместил перед решеткой наклонный эталон Фабри — Перо (рис. 4)²⁷. Еще более монохроматическое излучение можно было получить фильтрацией выходного излучения с помощью пассивного резонатора. При этом соответственно возрастала длительность импульса.

Лазер на красителе непрерывного действия был создан в 1970 г. Питерсоном, Туччио и Снейвли²⁸. Для его возбуждения они использовали

ионный аргонный лазер. Пучки лазера накачки и лазера на красителе были коллинеарны, как и в схеме рубинового лазера непрерывного действия, использованной Мильтоном Бирнбаумом²⁹, а не перпендикулярны, как это делалось в более ранних конструкциях лазеров. Сужение спектра выходного излучения лазеров непрерывного действия было сопряжено с трудностями, поскольку в этом случае усиление мало и, следовательно,

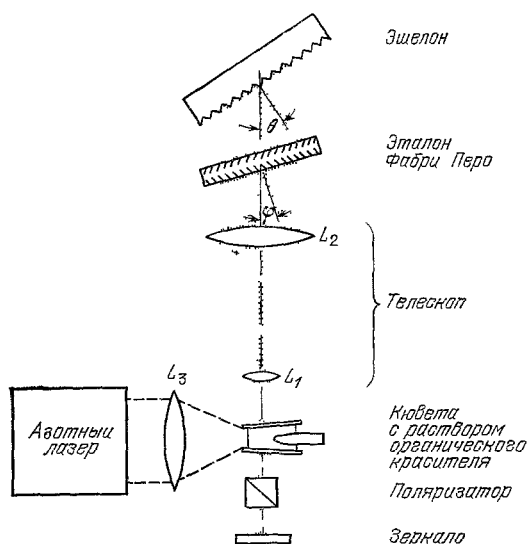


Рис. 4 Схема улучшенной конструкции лазера на красителе.

Между кубитой с красителем и дифракционной решеткой помещены телескоп и эталон Фабри-Перо

любые элементы настройки должны обладать низкими потерями. К настоящему времени, однако, созданы чрезвычайно стабильные, узкополосные лазеры с шириной линии генерации намного меньше одного мегагерца.

После того как появились мощные, узкополосные лазеры с широкой областью перестройки, стало возможным приспособлять лазер к задаче, а не наоборот. Методы спектроскопии насыщения можно было применять для детального исследования спектральных линий атомов, достаточно простых, чтобы это представляло и теоретический интерес. С помощью импульсного лазера на красителе Хэпши и Исса С. Шахин впервые получили свободные от доплеровского уширения спектры D-линий натрия на длинах волн 5890 и

5896 Å. При этом была четко разрешена сверхтонкая структура основного состояния³⁰. Затем они применили этот лазер к исследованию тонкой структуры красной линии H α атомарного водорода³¹. Для этой цели они сконструировали лампу тлеющего разряда, имеющую на концах окошки, через которые могли проходить световые пучки. Как и раньше, один из пучков вызывал насыщение, в то время как второй, более слабый пучок был пробным. Он использовался для детектирования поглощения, обусловленного атомами с нулевой компонентой скорости вдоль направления пучка.

Рис. 5 приведен, чтобы напомнить схему энергетических уровней и спектральных линий атома водорода, соответствующую квантовой теории Нильса Бора. Переходы с более высоких уровней на уровень с главным квантовым числом n , равным 2, определяют спектр серии Бальмера, приведенный в верхней части рис. 6. Ниже в масштабе, увеличенном в 40 000 раз, показана тонкая структура красной линии в том виде, в каком она получается на лучших моделях обычных спектрографов. Из теории и из радиочастотных измерений известно, что линия имеет несколько компонент тонкой структуры, указанных на рисунке, однако они почти полностью скрыты из-за большого доплеровского уширения. В нижней части рисунка приведена тонкая структура этой линии, обнаруженная с помощью лазерной спектроскопии насыщения. Улучшение очень резкое: можно четко увидеть большинство деталей тонкой структуры. В частности, четко разрешен лэмбовский сдвиг между уровнями $2S_{1/2}$ и $2P_{1/2}$, разрешить который для атомов водорода ранее было невозможно, хотя для соответ-

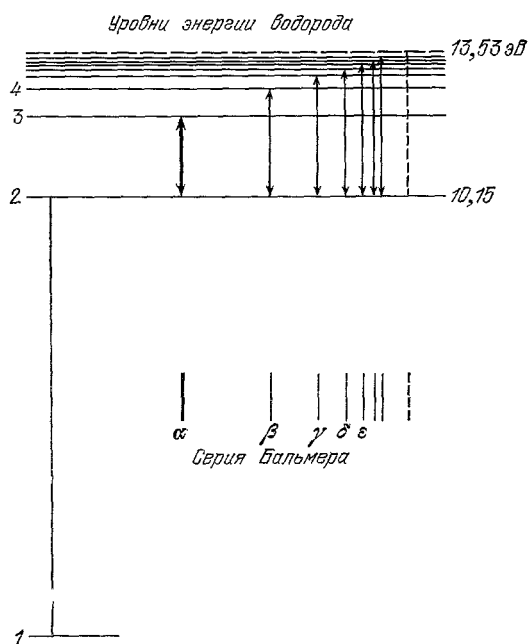
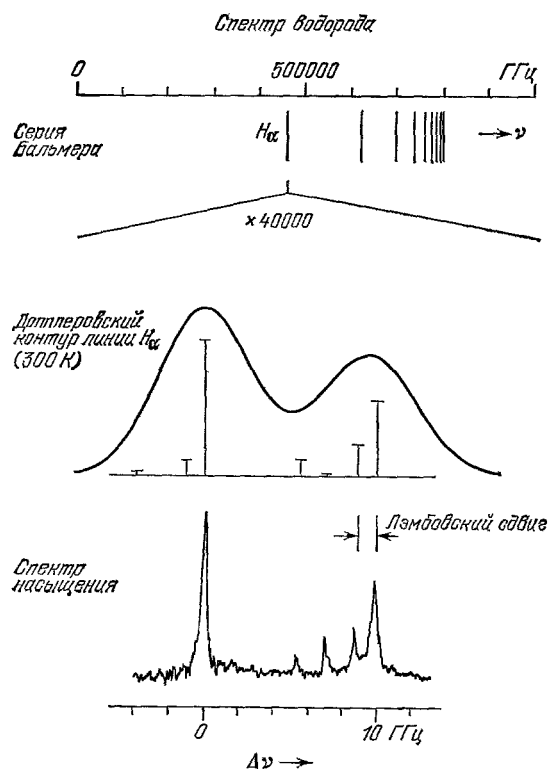


Рис. 5. Уровни энергии и переходы в атомах водорода.

Рис. 6. Серия Бальмера для атома водорода и тонкая структура красной линии H_{α} , разрешенная с помощью спектроскопии насыщения.

ствующей линии ионизованного гелия, где лэмбовский сдвиг в четыре раза больше, он был разрешен Герхардом Герцбергом³².

Точное описание всех этих деталей уже было получено из радиоспектроскопических измерений и трудно было надеяться улучшить его оптическими методами. Что можно было сделать значительно лучше, чем прежде, так это более точно определить длину волны одной из компонент, и тем самым уточнить значение постоянной Ридберга. Конечно, если известны положения и относительные интенсивности компонент, то можно рассчитать форму линии и провести точное сравнение с формой и положением, найденными с помощью оптической спектроскопии. Однако относительные

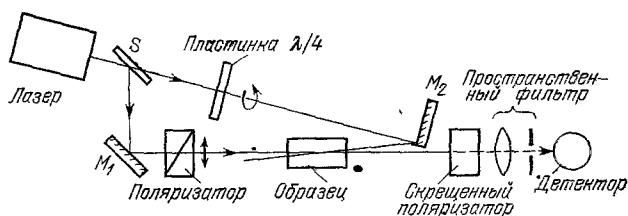


Рис. 7. Схема установки для поляризационной спектроскопии, свободной от доплеровского уширения.

интенсивности определяются всеми процессами возбуждения и дезактивации, имеющими место в газовом разряде, и неточность сведений о них была главным источником ошибок в прежних измерениях длины волны линии.

Хэнш и его коллеги, Исса С. Шахин, Мунир Найфе, Сиу Ау Ли, Стефен М. Кэрри, Карл Виман, Джон Э. М. Голдсмит и Эрхард В. Вебер, проведя ряд тщательных и новаторских исследований, усовершенствовали измерение длины волны линии, а тем самым и постоянной Ридберга. Они повысили точность примерно в восемьдесят раз по сравнению с предыдущими работами, так что теперь постоянная Ридберга является одной из наиболее точно известных фундаментальных констант. Полученное значение $R_\infty = 109737,3148 \pm 0010 \text{ см}^{-1}$ находится в хорошем согласии со значением, которое недавно получили С. Р. Амин, Ч. Д. Колдуэлл и В. Лихтен в эксперименте с использованием лазерного возбуждения атомного пучка³⁴.

В ходе этих исследований Виман и Хэнш нашли новый способ повышения чувствительности метода насыщения, используемого для устранения доплеровского уширения³⁵. Они использовали поляризованный пучок накачки, как это показано на рис. 7. Этот пучок возбуждает преимущественно молекулы с некоторой определенной ориентацией, оставляя в исходном состоянии молекулы с дополнительной ориентацией. Пробный пучок пропускается через два скрещенных поляризатора, расположенных до и после исследуемого образца, так что на детектор попадает свет только на тех длинах волн, на которых он деполяризуется за счет взаимодействия с ориентированными молекулами. В этом случае сигнал насыщения проявляется как увеличение пропускания, а мешающий фон почти совсем отсутствует. Таким образом, почти полностью исключается шум, обусловленный флуктуациями интенсивности пробного лазера, а регистрацию спектров можно проводить при более низкой плотности или при меньшей интенсивности излучения лазера. Этот метод в настоящее время известен как поляризационная спектроскопия.

Другой способ компенсации фона предложили Франк В. Ковальски и В. Т. Хилл³⁶ и независимо Р. Шидер³⁷. Они использовали оптическую

схему типа интерферометра Жамена, в котором пробный пучок расщепляется на два луча, проходящие через кювету с газом по параллельным путям, как это показано на рис. 8. Затем эти пучки соединяются таким образом, что они поташат друг друга. В том случае,

когда насыщающий пучок уменьшает поглощение вдоль одного из путей, интерферометр оказывается разбалансированным, и возникает сигнал, свободный от доплеровского уширения. В известном смысле поляризационную спектроскопию также можно рассматривать как разновидность интерференционной спектроскопии насыщения. Линейно поляризованная пробная волна эквивалентна двум волнам, поляризованным по кругу в противоположных направлениях. Объединяясь, они дают плоскую волну с первоначальной поляризацией, которую второй поляризатор не пропускает. Это имеет место до тех пор, пока поглощение или эффективные длины пути этих циркулярно поляризованных компонент не окажутся различными.

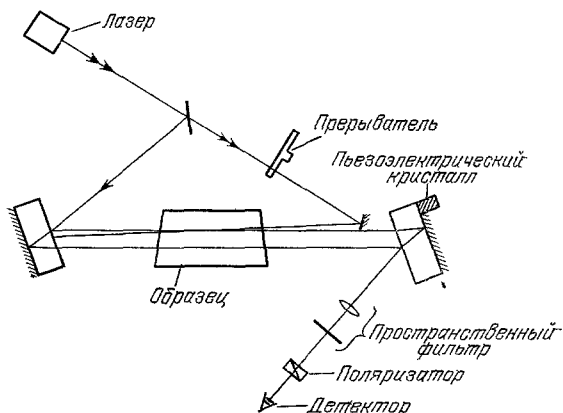


Рис. 8. Схема установки для интерференционной спектроскопии насыщения, свободной от доплеровского уширения.

УПРОЩЕНИЕ СПЕКТРОВ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ

Спектры молекул намного сложнее атомных спектров. Даже двухатомная молекула, например Na_2 , имеет десятки колебательных и сотни вращательных уровней в каждом электронном состоянии. Поэтому мы искали систематические пути использования лазеров для упрощения молекулярных спектров настолько, чтобы можно было идентифицировать различные состояния молекул. Еще до появления лазеров нечто подобное можно было делать, используя источник монохроматического света, например ртутную лампу с фильтрами, для возбуждения одного выделенного уровня и наблюдая затем флуоресценцию с этого уровня на более низкие. Используя монохроматическое перестраиваемое излучение лазеров, такой подход можно применить, например, к изучению колебательной и вращательной структуры основного электронного состояния молекул. Можно сказать, что в этом случае верхнее состояние является «меченым», поскольку оно выделено тем, что имеются молекулы, возбужденные в это состояние, в то время как соседние состояния пусты.

Однако, если нам вообще и известно что-то о молекуле, то это, пожалуй, лишь константы, относящиеся к основному электронному состоянию, исследовать которое можно с помощью микроволновой, инфракрасной и рамановской спектроскопии. Поэтому Марк Э. Камински, Р. Томас Хокинс и Франк В. Ковальски обратили процесс, использовав лазер для откачки молекул с выбранного нижнего уровня³⁸. В этом случае все линии поглощения, обусловленные переходами с данного уровня, становятся слабее. Если излучение лазера накачки прерывается, то линии поглощения с выделенного уровня оказываются модулированными с частотой прерывания. Поэтому при сканировании оптического спектрометра высо-

кого разрешения по спектру линии, начинающиеся с «меченого» уровня, можно обнаружить по их модуляции, даже если под влиянием возмущений они оказываются смещенными далеко от их ожидаемых положений.

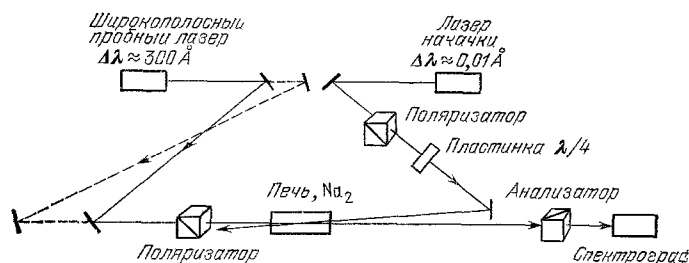


Рис. 9. Схема установки для упрощения спектров с помощью поляризационного выделения

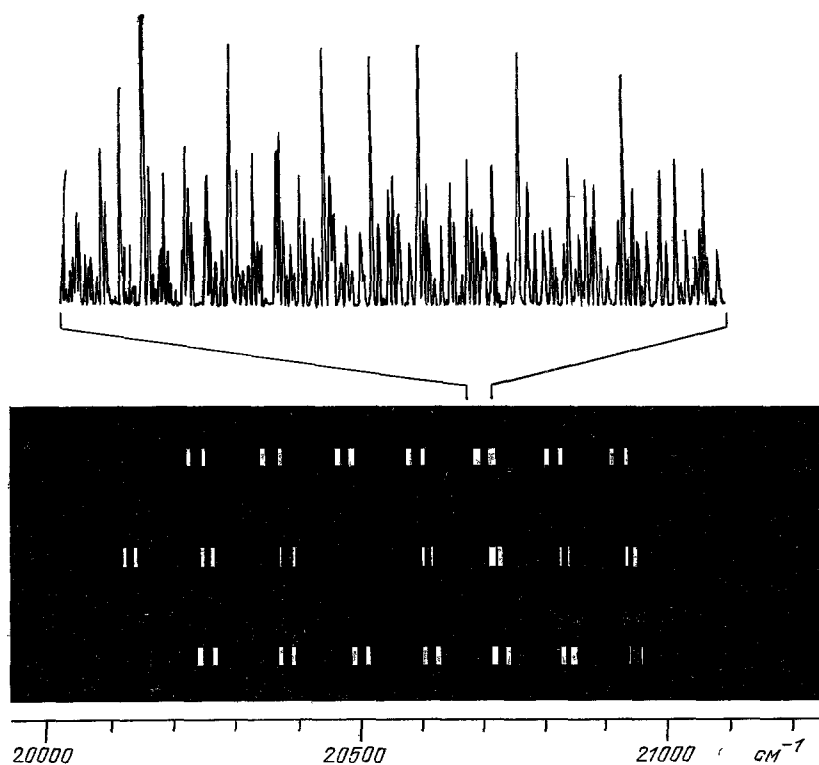


Рис. 10. Небольшой участок спектра Na_2 , полученный с помощью обычной спектроскопии и методом поляризационного выделения.

Как только Хэнш и Виман предложили метод поляризационной спектроскопии, нам стало ясно, что этот метод можно приспособить и к задачам по отысканию и идентификации уровней молекул или сложных атомов³⁹. На рис. 9 приведена схема установки для проведения экспериментов методом поляризационного выделения. Поляризованный пучок излучения лазера на красителе, работающего в режиме повторения импульсов, использовался для откачки с выбранного нижнего уровня молекул с опре-

деленной ориентацией. Молекулы же, имеющие дополнительную ориентацию, оставались на нижнем уровне. Широкополосный пробный луч от второго лазера пропусклся через два скрещенных поляризатора, помещенных перед исследуемым образцом и после него, и затем направлялся на спектрограф с фотографической регистрацией. На рис. 10 показаны спектры, снятые Ричардом Титсом и Ричардом Фейнбергом³⁹ для случаев накачки некоторых соседних линий Na_2 . Видно, что каждому выделенному уровню соответствуют именно две вращательные линии для каждого колебательного уровня ($J' = J'' + 1$ и $J' = J'' - 1$). Для сравнения приведена также небольшая часть спектра, полученная методом обычной

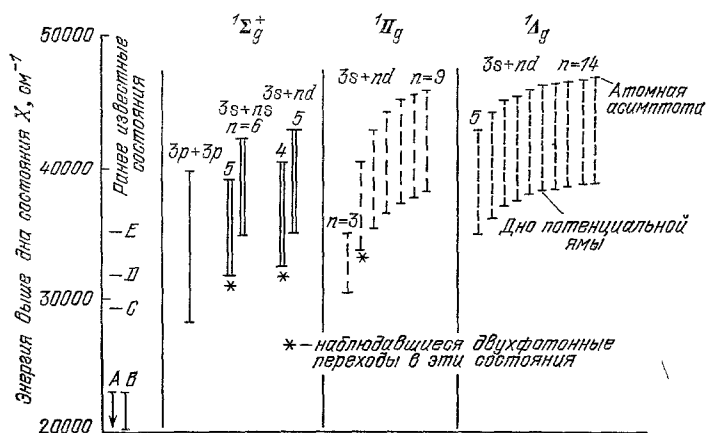


Рис. 11. Возбужденные электронные состояния молекулы Na_2 , обнаруженные методом двухступенчатого поляризационного выделения.

спектроскопии поглощения. При небольшой перестройке лазера накачки возникают различные группы линий. Можно без труда определить колебательное квантовое число верхнего состояния, соответствующее каждой из групп, если обратить внимание на то, что линии с наименьшей частотой относятся к уровню $v' = 0$ верхнего электронного состояния.

Если переводить молекулы в возбужденное электронное состояние с помощью поляризованного лазерного излучения, то они оказываются ориентированными, а это дает возможность, используя пробное излучение, регистрировать переходы из этого состояния на еще более высоколежащие уровни. Нильс В. Карлсон, Антуанетт Дж. Тейлор и Кевин М. Джонс⁴⁰⁻⁴² идентифицировали таким способом 24 возбужденные синглетные электронные состояния молекулы Na_2 , в то время как во всех предыдущих исследованиях этой молекулы была получена информация лишь о 6 возбужденных состояниях. Новые уровни включают в себя состояния Σ , Π и Δ с электронными конфигурациями $3s3s$ и $3snd$, как это показано на рис. 11. Для больших значений n имеют место молекулярные ридберговские состояния, для которых характерно то, что один электрон находится далеко за пределами остова, состоящего из двух ионов Na^+ , связываемых в основном одним $3s$ -электроном. В Δ -состояниях некоторый вклад в связь дает внешний электрон, и поэтому глубина потенциальной ямы возрастает при уменьшении n , когда внешний электрон оказывается ближе к остоу (рис. 12). В Π -состояниях внешний электрон является антисвязывающим, и поэтому, когда он приближается к остоу, молекулярная связь ослабевает. Соответствующие зависимости

наблюдались также и для других молекулярных констант, колебательной энергии и длины связи. Таким образом, эти величины можно вполне экстра-

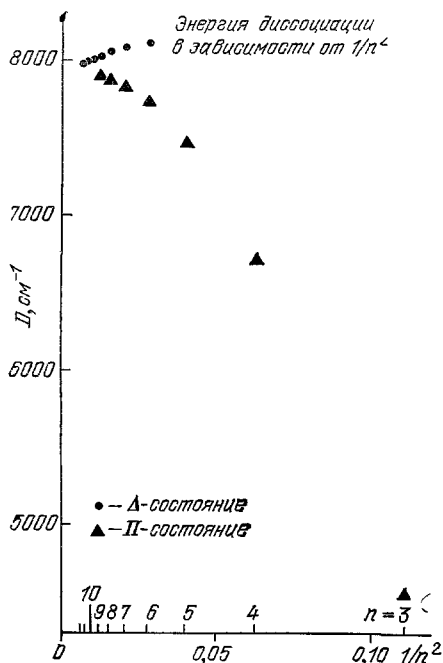


Рис. 12. Энергия диссоциации для ридберговских состояний молекулы Na_2 как функция $1/n^2$.

равный вклад в двухфотонную линию, свободную от доплеровского уширения. Предсказанный эффект в атомарных парах натрия наблюдали

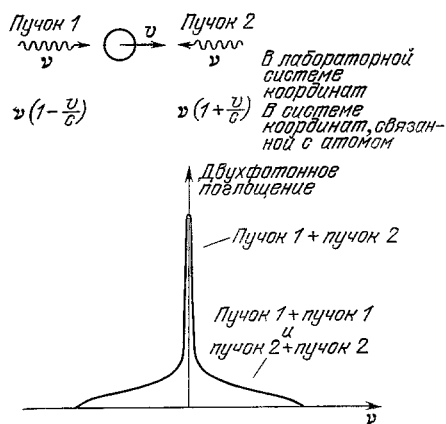


Рис. 13. Принцип двухфотонной спектроскопии, свободной от доплеровского уширения.

полировать с тем, чтобы получить надежные значения констант основного состояния иона Na_2^+ ³⁶. В настоящее время значение этого метода и ряда соответствующих методик двойного оптического резонанса для анализа спектров молекул и сложных атомов все возрастает.

ДВУХФОТОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, СВОБОДНАЯ ОТ ДОПЛЕРОВСКОГО УШИРЕНИЯ

В 1970 г. Л. С. Василенко, В. П. Чеботаев и А. В. Шишаев предложили метод получения двухфотонных спектральных линий без доплеровского уширения ⁴³. Как схематически показано на рис. 13, молекула, движущаяся вдоль направления одного из двух встречных световых пучков, получаемых от одного лазера, воспринимает один из них сдвинутым по частоте вверх, а другой — сдвинутым по частоте вниз на ту же самую величину. Таким образом, на сумме частот фотонов в первом приближении доплеровский сдвиг не сказывается. При этом все молекулы дают

Двухфотонная спектроскопия состояния $4d^2D$ атомов Na

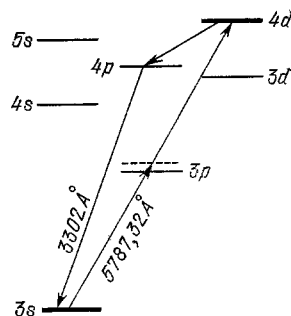


Рис. 14. Уровни энергии и некоторые двухфотонные переходы в атомах натрия.

В. Каньяк, Г. Гринберг и Ф. Бирабен ⁴⁴, М. Д. Левинсон и Н. Бломберг ⁴⁵, Хэнш, К. Ч. Харви и Г. Мейсел ⁴⁶. Они исследовали переходы из основного состояния $3s$ на уровни $4d$ и $5s$ (рис. 14). Линии были не только

узкие, но и удивительно яркие, так что их регистрация не представляла трудностей. Это имело место, поскольку длина волны излучения, вызывающего двухфотонные переходы, была отстроена не более чем на 100 \AA от длины волны хорошо известных D-линий натрия, соответствующих сильным разрешенным переходам. Наличие разрешенного перехода увеличивает поляризуемость атома на частоте падающего излучения. Вследствие этого коэффициент двухфотонного поглощения возрастает обратно

Двухфотонная спектроскопия, свободная от доплеровского уширения, в парах Na

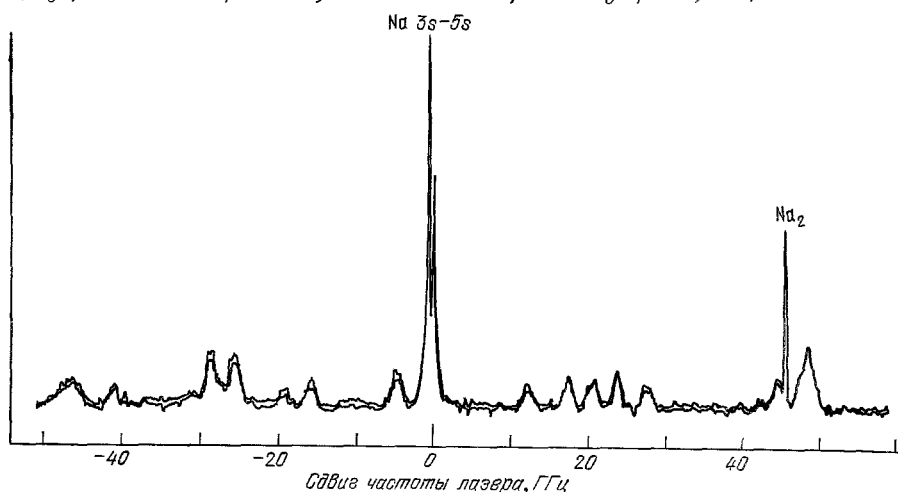


Рис. 15. Двухфотонные линии атомов и молекул натрия.

пропорционально квадрату расстройки, т. е. разности частот разрешенного перехода и падающего излучения. В дальнейшем Р. Т. Хокинс, В. Т. Хилл, Ф. В. Ковальски и С. Сванберг⁴⁷ применили два лазера, работающие на разных частотах. Это позволило им, используя различные разрешенные переходы, достичь ряда других уровней в атомах натрия и измерить штарковские сдвиги, обусловленные приложенным электрическим полем. Для дальнейшего уменьшения доплеровского уширения они использовали грубо сколлимированный атомный пучок, возбуждаемый лазерами в поперечном направлении.

В ранней работе Кеннета Харви неожиданно были обнаружены несколько других двухфотонных линий, расположенных по соседству с ожидаемыми атомными линиями⁴⁸. Поскольку в этих новых линиях не проявлялась хорошо известная сверхтонкая структура основного состояния атома натрия, то источником их мог быть только молекулярный натрий Na_2 (рис. 15). Однако это было удивительно, поскольку при той температуре число молекул было очень малым по сравнению с числом атомов, а на каждом отдельном уровне их должно быть еще меньше. Тем не менее, молекулярные линии были такими же интенсивными, как и атомные. Мы поняли, что объяснение должно быть таким: частота падающего излучения случайно более или менее совпадает с частотой некоторых разрешенных молекулярных линий, дающих резонансный выигрыш. Дж. П. Вердман⁴⁹ также наблюдал некоторые из этих линий и благодаря наличию близких линий полосы $A \leftarrow X$ молекулы Na_2 смог установить соответствующие вращательные квантовые числа. Недавно Джерард П. Морган, Хью-Ронг Ксиа и Гуанг-Яо Ян^{50,51} обнаружили и идентифицировали целый ряд таких сильных двухфотонных линий в Na_2 . Отстрой-

ки по частоте от близких линий, дающих резонансный выигрыш, были измерены с помощью одновременного использования методов однофотонной и двухфотонной спектроскопии, свободной от доплеровского уширения. Они оказались и в самом деле малыми: от $0,1 \text{ см}^{-1}$ до значений всего лишь в 38 МГц , т. е. примерно $0,001 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, нам теперь ясно,

каким способом можно достичь того, чтобы вероятность двухфотонного поглощения, а значит, и двухступенчатого возбуждения, была близкой по величине к вероятности однофотонного возбуждения.

С другой стороны, двухфотонные линии, свободные от доплеровского уширения, можно наблюдать также и в случае, когда поблизости нет состояний, дающих резонансный выигрыш. Для этого необходимо иметь достаточную интенсивность лазерного излучения и высокочувствительную систему регистрации. Так, Хэнш, Сиу Ау Ли, Ричард Валленштейн и Карл Виман^{52,53} наблюдали двухфотонные переходы между состояниями $1s$ и $2s$ в атомарном водороде, возбуждаемые второй гармоникой (2430 Å) излучения лазера на красителе, работающего в видимой области. Одновременно излучение этого лазера зондировало голубую балмеровскую линию H_{β} . Таким образом они провели точное сравнение интервала между состояниями $1s$ и $2s$ с учетверенным интервалом между состояниями $2s$ и $4s$ в атоме водорода. Согласно теории Бора, отношение расстояний между

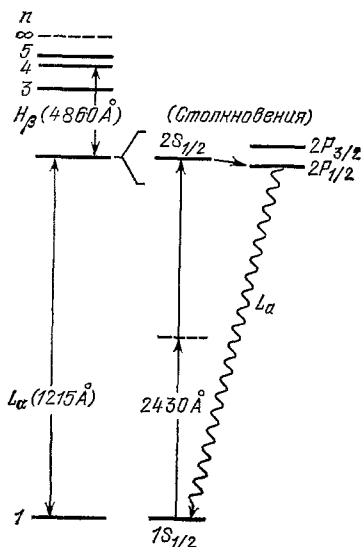


Рис 16. Уровни энергии атома водорода и переходы, использованные для измерения лэмбовского сдвига состояния $1s$.

указанными уровнями должно быть в точности равно 4. Наблюдавшееся отклонение от этого значения является мерой лэмбовского сдвига основного состояния. Другими способами измерить этот сдвиг невозможно (рис. 16).

Переход между уровнями $1s$ и $2s$ является особенно интригующим, поскольку его нижнее состояние стабильно, а верхнее — метастабильное и имеет время жизни равное $1/7 \text{ с}$. Таким образом, ширина линии, обусловленная временем жизни, должна быть не более одного герца, то есть по отношению к частоте линии она составляет всего 10^{-15} . Поскольку обычно мы можем определять центр линии с точностью до одного процента от ее ширины, то в конечном счете мы можем измерить эту линию с точностью до 10^{-17} или около того. А ведь никто еще ничего не измерял с такой точностью. Прежде чем мы сможем надеяться на достижение этого, нам нужно будет исключить такие вещи, как квадратичный эффект Доплера, пролетное уширение, эффект отдачи и полевое уширение. Вызов весьма серьезный и он будет занимать физиков-экспериментаторов не один год.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Почти невозможно рассмотреть здесь все те методы лазерной спектроскопии, которыми интересовались мои коллеги. Так, Серж Арош и Джеффри А. Пейснер использовали короткие широкополосные лазерные импульсы для наблюдения квантовых биений в флуоресценции, возникавших при возбуждении когерентной суперпозиции нескольких уровней сверхтонкой структуры⁵⁴. Джеймс Э. Лоулер применил методы оптогальванического детектирования поглощения лазерного излучения⁵⁵ для

регистрации сигналов в модуляционной и двухфотонной спектроскопии, свободной от доплеровского уширения⁵⁶. В свою очередь Дональд Р. Лайонс и Гуанг-Яо Ян⁵⁷ использовали этот метод для безэлектродного детектирования резонансов, свободных от доплеровского уширения, в радиочастотной области.

Тем более невозможно начать описывать многие захватывающие открытия и исследования, выполненные в других лабораториях. Некоторое представление о них можно получить по трудам пяти двухгодичных конференций по лазерной спектроскопии⁵⁸. Поле исследований разрасталось почти взрывообразно, и теперь лазерная спектроскопия в той или иной форме охватывает диапазон от субмиллиметровых волн далекой инфракрасной области до области вакуумного ультрафиолета и мягкого рентгеновского излучения.

Таким образом, имея мощный направленный, когерентный и высокомономатичный свет лазеров, мы научились создавать совершенно новые виды спектроскопии. Мы можем разрешать тонкие детали, которые до сих пор были скрыты от нас тепловым уширением, можем обнаруживать и изучать очень малые количества атомов и можем упрощать сложные спектры. Наши экспериментальные возможности в последние несколько лет расширялись настолько быстро, что не было времени полностью привести их в соответствие с теми фундаментальными физическими проблемами, для решения которых они, по-видимому, так хорошо подходят. Но спектроскопия проникает в области, на изучение которых оптическими методами ранее мы не могли даже надеяться, и нас несомненно ждут новые интригующие сюрпризы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A n g s t r o m A. J.— Svenska Vetensk. Akad. Handl., 1852, p. 327; Poggendorff Ann., 1855, Bd. 94, S. 141; Phil. Mag. 1855, v. 9, p. 327.
2. F r a u n h o f e r J.— Gilbert Ann., 1817, Bd. 56, S. 264.
3. H u g g i n s W.— Phil. Trans. Roy. Soc., 1880, v. 171, p. 669.
4. V o g e l H. W.— Monatsber Königl. Akad. Wiss. zu Berlin, 10 Juli 1879.— Цит. по³.
5. B a l m e r J. J.— Poggendorff Ann. Neue Fas., 1885, Bd. 25, S. 80.
6. R y d b e r g J. R.— Königl. Svenska Vetensk. Akad. Handl., 1890, v. 32, p. 80; Phil. Mag., 1890, v. 29, p. 331.
7. M e i s s n e r K. W., L u f t K. F.— Ann. d. Phys., 1937, Bd. 28, S. 667.
8. M i n k o w s k i R., B r u c k H.— Zs. Phys., 1935, Bd. 95, S. 284.
9. S c h a w l o w A. L., T o w n e s C. H.— Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 1940.
10. T i f f a n y W. B., M o o s H. W., S c h a w l o w A. L.— Science, 1967, v. 157, p. 40.
11. L a m b W. E., Jr. Talk at the 3rd Intern. Conference on Quantum Electronics. Paris, February 11—15, 1963; Phys. Rev. Ser. A, 1964, v. 134, p. 1429.
12. M a c f a r l a n e R. A., B e n n e t t W. R., Jr., L a m b W. E., Jr.— Appl. Phys. Lett., 1963, v. 2, p. 189.
13. S z ö k e A., J a v a n A.— Ibid., v. 10, p. 521.
14. L e e P. H., S k o l n i c k M. L.— Ibid., 1967, v. 10, p. 303.
15. H ä n s c h T. W., T o s c h e k P.— IEEE J. Quantum Electron, 1968, v. 4, p. 467.
16. S m i t h P. W., H ä n s c h T. W.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 26, p. 740.
17. H ä n s c h T. W., L e v e n s o n M. D., S c h a w l o w A. L.— Ibid., v. 27, p. 707.
18. B o r d é C.— C. R. Ac. Sci., 1970, t. 271, p. 371.
19. L e v e n s o n M. D., S c h a w l o w A. L.— Phys. Rev. Ser. A, 1972, v. 6, p. 10.
20. F r e e d C., J a v a n A.— Appl. Phys. Lett., 1970, v. 17, p. 53.
21. S o r e m M. S., S c h a w l o w A. L.— Opt. Comm., 1972, v. 5, p. 148.
22. F a i r b a n k W. M., Jr., H ä n s c h T. W., S c h a w l o w A. L.— J. Opt. Soc. Am., 1975, v. 65, p. 199.
23. H u r s t G. S., P a y n e M. G., K r a m e r S. D., Y o u n g J. P.— Rev. Mod. Phys., 1979, v. 51, p. 767.

24. Sorokin P. P., Lankard J. R.— IBM J. Res. and Develop., 1966, v. 10, p. 306.
25. Schäfer F. P., Schmidt W., Volze J.— Appl. Phys. Lett., 1966, v. 9, p. 306.
26. Myer J. A., Johnson C. L., Kierstead E., Sharma R. D., Itzkan I.— Ibid., 1970, v. 16, p. 3.
27. Hänsch T. W.— Appl. Opt., 1972, v. 11, p. 895.
28. Peterson O. G., Tuccio S. A., Snavely B. B.— Appl. Phys. Lett., 1970, v. 17, p. 245.
29. Birnbaum M., Wendizowski P. H., Fincher C. L.— Ibid., 1970, v. 16, p. 436.
30. Hänsch T. W., Shahin I. S., Schawlow A. L.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 707.
31. Hänsch T. W., Shahin I. S., Schawlow A. L.— Nature, 1972, v. 235, p. 63.
32. Herzberg G.— Zs. Phys., 1956, Bd. 146, S. 269.
33. Goldsmith J. E. M., Weber E. W., Hänsch T. W.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 41, p. 1525.
34. Amin S. R., Caldwell C. D., Lichten W.— Ibid., 1981, v. 47, p. 1234.
35. Wieman C., Hänsch T. W.— Ibid., 1976, v. 36, p. 1170.
36. Kowalski F. V., Hill W. T., Schawlow A. L.— Optics Lett., 1978, v. 2, p. 112.
37. Schieder R.— Opt. Comm., 1978, v. 26, p. 113.
38. Kaminsky M. E., Hawkins R. T., Kowalski F. V., Schawlow A. L.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 671.
39. Teets R. E., Feinberg R., Hänsch T. W., Schawlow A. L.— Ibid., 1976, v. 37, p. 683.
40. Carlson N. W., Kowalski F. V., Teets R. E., Schawlow A. L.— Opt. Comm., 1979, v. 18, p. 1983.
41. Carlson N. W., Taylor A. J., Jones K. M., Schawlow A. L.— Phys. Rev. Ser. A, 1981, v. 24, p. 822.
42. Taylor A. J., Jones K. M., Schawlow A. L.— Opt. Comm., 1981, v. 39, p. 47.
43. Василенко Л. С., Чеботаев В. П., Шишаев А. В.— Письма ЖЭТФ, 1970, т. 12, с. 113.
44. Cagnac B., Grynberg G., Biraben F.— J. de Phys., 1973, t. 34, p. 845.
45. Levenson M. D., Bloembergen N.— Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 645.
46. Hänsch T. W., Harvey K. C., Meisel G., Schawlow A. L.— Opt. Comm., 1974, v. 11, p. 50.
47. Hawkins R. T., Hill W. T., Kowalski F. V., Schawlow A. L., Svanberg S.— Phys. Rev. Ser. A, 1977, v. 15, p. 967.
48. Harvey K. C. Thesis.— Stanford University, M. L. Report No. 2442, 1975.
49. Woerdman J. P.— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 43, p. 279.
50. Xia H.-R., Yan G.-Y., Schawlow A. L.— Opt. Comm., 1981, v. 39, p. 153.
51. Morgan G. P., Xia H. R., Schawlow A. L.— J. Opt. Soc. Am., March 1982 (accepted).
52. Lee S. A., Wallenstein R., Hänsch T. W.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 1262.
53. Wieman C., Hänsch T. W.— Phys. Rev. Ser. A, 1980, v. 22, p. 1.
54. Haroche S., Paisner J. A., Schawlow A. L.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 30, p. 948.
55. Green R. B., Keller R. A., Luther G. G., Schensk P. K., Travis J. C.— Appl. Phys. Lett., 1956, v. 29, p. 727.
56. Lawler J. E., Ferguson A. I., Goldsmith J. E. M., Jackson D. J., Schawlow A. L.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 42, p. 1046.
57. Lyons D. R., Schawlow A. L., Yan G.-Y.— Opt. Comm., 1981, v. 38, p. 35.
58. Самое последнее издание: Laser Spectroscopy. V. 5/Ed. A. R. W. McKellar, T. Oka, B. P. Stoicheff.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1981.