

Новые принципы лазерной спектроскопии

При взаимодействии с веществом лазерного излучения, благодаря его высокой интенсивности и монохроматичности, в среде возникают разл. нелинейные явления. Наиб. простой и важный нелинейный процесс связан с возникновением насыщения населённости уровней энергии системы за счёт вынужденных переходов, к-рая имеет место в основном для частиц, резонансно взаимодействующих с полем.

При неоднородном уширении спектральной линии эффекты насыщения приводят к возникновению неравновесного распределения частиц на уровнях. Оно может быть зарегистрировано с помощью пробного поля, частота к-рого плавно изменяется. В результате линия поглощения пробного сигнала содержит резкие структуры с однородной шириной. На этом эффекте основана Л. с. насыщенного поглощения. Т. к. однородная ширина линии может быть на много порядков уже неоднородной ширины, то использование этого метода позволило резко повысить разрешающую способность спектроскопии.

Один из нелинейных процессов, используемых в Л. с., обусловлен нелинейной восприимчивостью среды, к-рая приводит к появлению поляризации в среде на гармониках излучения. При взаимодействии излучения на неск. частотах возникает поляризация на суммарной, разностной и комбинационных частотах. При многофотонных процессах резонансные особенности возникают, когда сумма частот поглощённого фотона равна частоте перехода между реальными уровнями. Благодаря высокой интенсивности света стало возможным наблюдение разл. нелинейных процессов рассеяния света. Особенно большую роль стало играть *вынужденное рассеяние света*, напр. вынужденное комбинационное рассеяние, *Мандельштама — Бриллюэна* рассеяние и др. Мн. процессы нелинейного рассеяния объясняются четырёхфотонными процессами. Л. с., основанная на использовании нелинейных процессов, часто наз. *нелинейной спектроскопией*.

Монохроматичность лазерного излучения и избирательный характер взаимодействия излучения с частицами обеспечивают сильно выраженную селективность возбуждения в веществе определённых квантовых состояний частиц, соответствующих резонансным условиям их взаимодействия с полем излучения. Изменение распределения внутр. состояний поглощающей системы под воздействием одного интенсивного когерентного монохроматич. излучения влияет на её отклик на поле др. излучения. Этот метод исследования среды наз. *спектроскопией двойного резонанса*. При большой интенсивности падающего излучения обеспечивается большая плотность возбуждённых состояний в веществе. Это дало возможность приступить к широкомасштабному исследованию физ.-хим. свойств возбуждённых частиц и детальному изучению релаксационных процессов (используя ультракороткие импульсы возбуждающего лазерного излучения) атомов и молекул. Когерентность лазерного излучения применяется для исследования разл. нестационарных когерентных процессов в микроволновой области.

Фокусируя лазерное излучение, можно производить спектральный анализ микроколичеств вещества, локализованных в малых (до 10^{-10} см³) объёмах. С помощью импульсов непрерывного когерентного излучения исследуется комбинационное и резонансное рассеяние атомов и молекул, а также возбуждается флуоресценция на больших расстояниях от источника, что даёт возможность дистанционного анализа атомного или молекулярного состава исследуемого объекта.

Основные методы лазерной спектроскопии

Спектроскопия сверхвысокого разрешения газов (спектроскопия бездоплеровского уширения). Разрешающая способность методов Л. с., как и обычных методов, определяется шириной спектральных линий.

В газе при низких давлениях она ограничена доплеровским уширением линии, возникающим вследствие хаотич. теплового движения атомов и молекул. Нелинейные методы позволили устранить влияние доплеровского уширения и получать узкие линии с однородной шириной на много порядков меньше доплеровской ширины. Получены резонансные линии шириной ~ 500 Гц, что соответствует относит. разрешающей способности $5 \cdot 10^{-12}$. В основе нелинейной Л. с. сверхвысокого разрешения лежат методы, к-рые позволяют получать резонансы в центре линии: метод насыщенного поглощения, метод двухфотонных резонансов при погло-

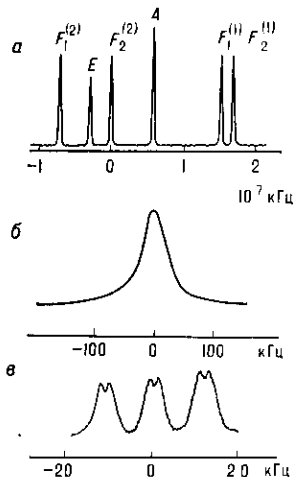


Рис. 1. Спектры поглощения метана, полученные с различным разрешением: а — линейчатый спектр поглощения линии Р(7) полосы; б — нелинейный резонанс в поглощении на $G_2^{(2)}$ -компоненте метана; в — магнитная сверхтонкая структура и дублеты отдачи на $G_2^{(2)}$ -компоненте метана.

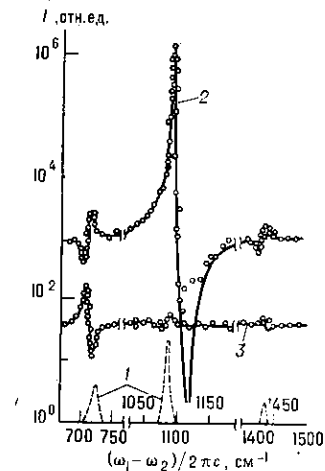


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света кристалла $CaCO_3$, полученные с помощью различных методов лазерной спектроскопии: 1 — спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния света; 2, 3 — активной лазерной спектроскопии (получены при различных ориентациях векторов поляризации взаимодействующих волн); I — интенсивность, $\omega_1 - \omega_2$ — комбинационная частота.

щению и метод разнесённых оптич. полей. Предельная ширина резонанса ограничивается временем взаимодействия частиц с полем, возможностью обнаружения резонансов.

С помощью спектроскопии сверхвысокого разрешения были обнаружены и исследованы эффект отдачи в оптике (рис. 1), нелинейная зависимость столкновительных уширений спектральных линий и их сдвига, аномальный эффект Зеемана на колебательно-вращательных переходах, квадратичный эффект Доплера и др. Сверхузкие резонансы используются для постановки прецизионных физ. экспериментов, на их основе создаются оптич. стандарты частоты с относит. нестабильностью $\sim 10^{-14}$. Новые возможности в Л. с. сверхвысокого разрешения ожидаются при использовании «холодных» частиц. Применение «холодных» частиц позволяет существенно увеличить время взаимодействия частиц с полем и получить поэтому предельно узкие резонансы. При этом ослабляется влияние линейного и квадратичного эффектов Доплера на сдвиг и уширение резонансов.

Спектроскопия рассеяния света включает широкий круг традиционных вопросов спектроскопии рэлеевского (РР) и комбинационного (КР) рассеяния света, а также новых направлений нелинейной спектроскопии рассеяния. Применение лазеров существенно расширило возможности спектроскопии рэлеевского рассеяния прежде всего за счёт детального изучения формы линии рассеяния на флуктуациях плотности, темп-ры и пр.,