

激光光谱学的现状与前景

叶佩弦

(中国科学院物理研究所)

一、学科的发展与趋向

激光光谱学是激光出现以后最活跃的光学研究领域之一。它的任务是充分利用激光的高强度、高单色性、相干性和方向性,解决传统光谱学难以解决或有待解决的一系列问题。例如,高分辨和超高分辨光谱,高激发态光谱以及超快过程(即高时间分辨)光谱等问题。

近二十年来,无论是光源、光谱方法或应用方面,激光光谱学都在快速地发展,总的趋势如下。

(1) 光谱分辨率愈来愈高

1970年是激光光谱学有较大突破的一年,当时用饱和吸收法获得了激光腔外气体的消多普勒加宽谱,观测了碘分子被多普勒加宽所淹没的超精细结构。谱线宽度为6MHz,分辨率为 10^8 。但目前用光学 Ramsey 方法已获得线宽为1kHz的测量结果。用陷阱原子法,理论估计分辨率可高达 10^{11} 。在不长的时间里,从消除多普勒加宽开始,继而消除压力加宽,进而消除原子渡越时间造成的加宽及二级多普勒加宽,取得了相当惊人的进展。目前已在向超越自然线宽的超高分辨光谱方向进军。

(2) 时间分辨率愈来愈高

1965年出现了激光锁模技术,开始发展脉宽为微微秒的超短脉冲激光。目前已可短至0.03ps。随着脉宽的压缩,激光功率愈来愈高,已可达 10^{12} W以上。超短脉冲激光和激光调谐技术的结合建立了微微秒光谱学。它一方面可用于研究各种微观动力学中的超快速过程;另一方面,可用于探测各种不稳定物的快速变化

过程,目前还有进一步缩短脉宽的趋向。

(3) 与其他学科渗透、交叉的深度和广度都在不断发展

激光光谱和原子分子物理的发展关系密切,这是众所周知的。但同时它也已经渗透到物理学其他的许多领域。例如,凝聚态物理中的固体能谱及表面物理,理论物理中广义相对论的验证,核物理中核极化的产生和探测,都和激光光谱有密切关系。激光光谱学更是激光化学及激光生物学的重要基础。

二十年来发展了多种多样的激光光谱学方法。除通常的激光吸收光谱和激光荧光光谱法以外,主要的有:

(1) 在线性光谱范围内的各种消多普勒加宽的光谱法

该法包括原子束、分子束、光学双共振、能级交叉及量子拍频等方法。这些方法本来出现在激光问世之前,但激光的出现为这些方法增加了活力,较早成为激光光谱学的一个重要方面。例如,高强度的脉冲调谐激光促进了量子拍频的开展。继1963年首次通过荧光观测到由激光激发的量子拍频之后,又发展了通过吸收、双折射及二向色性,以及场致或光致电离来观测量子拍频的方法。光频-微波、光频-射频双共振在揭露被多普勒加宽所淹没的精细和超精细结构方面,一直在起着重要作用。

(2) 饱和光谱学

1963年随着兰姆凹陷(Lamb dip)及烧孔效应的发现,开始了以饱和和激发为基础的饱和光谱学的研究。1970年以后广泛用来得到消多普勒的光谱。开始是测量饱和和吸收。以后,由于要降低气体密度以减小压力加宽,提高分辨

率,就需要设法提高灵敏度和消除背底。于是在1972年出现了饱和光谱的内调制荧光法,使气体密度比原先下降三个数量级,达到1mTorr。最近几年,又出现了饱和吸收的外差检测法,进一步提高了饱和光谱法的高分辨能力。

(3) 偏振光谱学

用偏振光进行有选择的饱和激发,使被激发的体系产生双折射和二向色性。与此同时用交叉偏光进行检测,可以获得很高的光谱灵敏度和分辨率。与其它类型的饱和光谱法相比,这种方法可以避免碰撞再分布对光谱分辨率的不利影响。1981年后再将偏振光谱法与上述内调制荧光法结合起来,建立了内调制偏振光谱法。

(4) 消多普勒双光子光谱学

1970年提出设想,1973—1974年观测到钠原子的消多普勒双光子光谱。从此开始了这方面的广泛研究,成为高激发态光谱研究的重要手段。由于所有原子都对这种双光子光谱的谱线强度有贡献,加之可能有中间态的共振增强作用,这种方法不仅分辨率很高而且具有足够高的灵敏度。

(5) 光学 Ramsey 技术

七十年代末,调谐激光技术已趋成熟,加之单模稳频激光的稳定度可以做得很高($\sim 10^4$),用以上提到的一些消多普勒光谱方法,原则上应使光谱分辨率达到自然线宽给出的极限。但当人们试图使分辨率超过 10^{10} 时,遇到了两个新的障碍。一是分子有限渡越时间的影响,另一是平方多普勒加宽。这些因素引起的加宽往往超过自然线宽。空间分辨的光学 Ramsey 技术用以克服前一种障碍,已经获得线宽为1kHz的测量结果。与此同时也发展了时间分辨的光学 Ramsey 技术,它可以克服超短脉冲频谱展宽在光谱测量中对分辨率的不良影响。

(6) 陷阱原子(离子或分子)光谱学

这是为克服平方多普勒加宽,以获得自然线宽极限分辨率而发展起来的一种新的光谱学方法。理论估计可使分辨率达到 10^{14} 。

(7) 喇曼增益和逆喇曼光谱学

在非线性光学发展的基础上,出现了一系列利用各种非线性光学效应的光谱学方法。这些方法的分辨率也许并不特别高,但往往可以比较广泛地应用于不同的物质研究中(例如不仅可用于气体,也可用于液体和固体),或具备一些特殊的优点。喇曼增益和逆喇曼光谱,以及下面讲到的一些方法都是属于这一类。用这种方法探测分子或晶体的振动能级时,可以在可见区进行激发和接收,避开红外区激光光源和接收技术的困难。

(8) 四波混频光谱学

这是以三阶非线性光学现象中的共振增强效应为基础发展形成的一种光谱学方法。可用于测量包括激发态之间的能级间距,以及激发态的纵向和横向弛豫时间。其中相干反斯托克斯喇曼散射(CARS)光谱已得到广泛应用。

(9) 多光子电离光谱学

这是新近应用较广的一种光谱学方法,它借助于多光子电离的过程,通过探测离化的电子或离子来研究光谱。主要用于分析原子和分子激发态,里德伯态的能级及其性质。它也是激光同位素分离和单原子探测的主要手段。

(10) 瞬态相干光谱学

瞬态相干效应,包括光子回波、光学章动、光学自由感应衰减等,用作光谱学的一种方法,主要是用以测量原子、分子及固体中各种元激发的纵向和横向弛豫时间。

此外还有光电流光谱、光声光谱等。

二、科学技术意义

如所周知,光谱学在物理学的发展中曾经有过特殊的地位。激光光谱学的发展使光谱学这门古老的学科获得新的活力,在原子分子物理、凝聚态物理、物理学的基本问题以及化学、生物学的发展中起着重要的作用。由于激光光谱的高灵敏度、高光谱分辨率和高时间分辨率,已经或将会在以下一些方面发挥重要作用:

(1) 揭露原来被谱线加宽所掩盖的精细和超精细结构,使原子和分子结构的研究更趋深

入

例如,用饱和法曾观测到钠和氢原子的超精细结构,并首次观测到氢原子 $2S_{1/2}$ 与 $2P_{1/2}$ 间的兰姆频移(lamb shift);用量子拍频曾观测到钠原子 $3^2P_{3/2}$ 态的超精细分裂。最近,用双光子消多普勒方法精确测定了氢原子的一系列能级,精度达 10^{-3}cm^{-1} 。如所周知,氢原子是理论处理最详细的原子。这些测量无疑对进一步的理论工作是一个很大的推动。

(2) 探测原子、分子的高激发态、里德伯态及其性质

里德伯态是指原子(或分子)中主量子数 n 很大的状态。由于原子半径随 n 的平方增加,因此里德伯态的平均半径很大。处于这种状态的原子有许多特殊的性质。搞清这些性质对于原子分子结构的理论有重大意义。但这些能级往往都要用多光子过程来激发,而且由于能级间距很密,必须用高分辨率光谱作为探测手段。因此,里德伯原子的研究是同激光光谱学的发展分不开的。目前,用激光光谱作手段,已经测定 $n \approx 100$ 的里德伯能级,研究了在电场、磁场作用下里德伯原子的性质以及里德伯原子之间的碰撞行为,探讨了里德伯原子的微波量子放大作用及里德伯原子系统的超辐射。

(3) 复杂谱线结构的简化标识

分子、尤其是有机分子和生物分子,有着十分复杂的光谱结构,难于进行分析。近年来,在高分辨光谱学的基础上,开始了致力于通过对能级的激光选择激发或选择抽空来对复杂的光谱进行简化标识。初步的研究看来是成功的。

(4) 基本物理常数的测定及基本物理问题的研究

氢原子激光光谱的精确测定,已得到里德伯常数的精确值为

$$R = 109737.3148 \pm 0.0010 \text{ cm}^{-1}.$$

精度比过去增加了两个数量级。预期测量精度还会提高。通过氢-氘同位素位移的光谱测定,预期会得到精度大为提高的电子质子质量比。激光光谱学正在致力于寻找原子中由于电子与核之间中性弱耦合造成的宇称不守恒,以验证

物理

弱相互作用与电磁相互作用的统一理论是否也适用于原子。这无疑是很感兴趣的问题。激光光谱学也将对广义相对论的验证作出贡献。引力波的激光干涉检测已经开始进行。环形激光干涉术的发展为引力红移,空间弯曲以及其他相对论效应的验证提供了可能。激光脉冲的进一步压缩,光谱分辨率超越自然线宽后的进一步提高,都会对一些基本物理观念提出挑战。

(5) 单原子或少数原子与分子的检测

由于激光光谱的高分辨能力和高灵敏度,现在已经可以通过多光子电离、共振电离、激光感生荧光以及饱和激发非共振发射等多种方法对原子以极高的灵敏度进行探测。在激光与原子的相互作用区,可探测的最少原子数已达到 $10^{-2} - 10^{-4}$ 。

(6) 超快过程及不稳定物的探测和研究

在分子生物学及化学反应动力学中,往往需要了解一个过程的各个阶段及其生成物。而这些过程或生成物的存在又是近似 10^{-12} s 的超快过程。这时可以利用高时间分辨的微微秒光谱学来进行研究和探测。

(7) 激光光谱学是激光引发化学反应,激光定向化学反应等激光化学问题的基础

(8) 固体能谱及各种碰撞、弛豫过程的研究

近年来广泛采用激光光谱方法去研究固体中各种元激发(例如声子、激子以及各种电磁极化耦合子)的能级及结构,研究固体中各种能量转换及输运过程。由于固体中各种弛豫过程一般比较快,因此会成为微微秒光谱学的重要研究对象。气体中的碰撞过程及由碰撞感生的各种效应也是激光光谱研究的重要内容。

(9) 激光光谱学对于新激光谱线的发现和新型激光器的研制都有重要意义

例如,双光子受激放大和受激发射的实现,涉及一系列激光光谱的基础研究工作的完成。

三、工业上的可能应用

随着基础研究的深入,激光光谱学在工业

上的应用会愈来愈宽广。就目前而言,以下几方面是比较现实的。

(1) 激光分离同位素

无论利用原子体系或分子体系来进行分离,首先都要有效地进行选择激发。这就需要依赖于对物质的光谱及其各方面参数的深入研究和比较。其次,选择激发本身也要利用各种激光光谱技术。

(2) 激光测污及环境科学

少数原子探测的重要应用之一,是在环境科学方面。可用以探测空气中极微量的有害气体,探测核裂碎片或放射性同位素等。

(3) 高纯材料的检测与制备

就一般意义而言,材料工业的发展依赖于材料科学的基础研究,而激光光谱学是材料科学的基本研究手段之一。就具体问题而言,目前单原子和少数原子探测技术的发展,为固体及其他材料痕量杂质的探测提供了新的技术途径。无疑,这对于高纯材料,例如集成电路中的硅集成块的检测和制备有重要意义。

(4) 一个重要的潜在应用可能是在化学工业方面

例如激光催化、激光化学合成等方面一旦研究成功,会在化学工业方面引起巨大变革。

四、前景的估计

在今后一段时间内,估计激光光谱学仍会继续朝着超高光谱分辨、超高时间分辨和高灵敏度方向发展,并在应用于基本物理问题的研究及应用于激光化学等方面会有新的突破。

(1) 光谱分辨率将超越谱线自然线宽给出的极限。目前已经有了些实现的方案。今后还会出现新的方案。一旦突破自然线宽的极限,将会带来新的理论和实验问题。

(2) 随着超短脉冲激光技术的发展,时间分辨率有可能超越微微秒而到达 10^{-15} s 范围。这时,脉冲光本身以及在如此短时间内,光与物质的相互作用都会出现新的理论问题需要重新加以阐释,也会出现一些新的现象。

(3) 随着探测灵敏度的更进一步提高,光场统计性的问题会变得突出。光谱的研究将会与光场统计性和相干性的研究紧密结合。

(4) 许多基本物理问题将会通过激光光谱的精确测定而受到检验、修正和发展。随着一些基本物理常数的精确测定,某些基本物理理论可能会遇到冲击。

(5) 激光分离同位素和痕量杂质原子的检测会逐步走向成功,转向工业部门。化学反应动力学过程的激光检测和控制也会有较大进展。

(6) 激光光谱将会成为包括物理学、化学、生物学、地质矿物学等在内的许多实验室的基本研究手段之一而被广泛采用。

五、值得进一步开展研究和探索的课题

1. 基础研究方面

(1) 高分辨和超高分辨光谱学

系统掌握和研究各种消多普勒光谱方法,包括原子束分子束法、光学微波双共振法、量子拍频法、各种饱和光谱法、双光子光谱法、偏振光谱法等;研究如何消除由于有限渡越时间及二级多普勒效应给分辨率带来的限制,掌握 Ramsey 技术及陷阱原子法;探索超越自然线宽的各种超高分辨光谱方法。同时用各种方法获得原子分子的精细与超精细结构。

(2) 高激发态与离化态光谱学

探测原子、分子的高激发态、自电离态、研究其性质及在外电、磁场作用下的行为;研究高激发态原子的碰撞及弛豫过程;研究里德伯原子的量子放大行为。

(3) 非线性光学的光谱学

研究和探讨利用各种非线性光学效应进行光谱学研究的方法。发展四波混频光谱学、CARS 光谱学、喇曼增益和逆喇曼光谱学、多光子电离光谱学、感生双折射光谱学等,并广泛应用于固体能谱和弛豫方面的研究。

(4) 超短脉冲技术及超短过程光谱学

掌握和研究微微秒及毫微微秒激光的产

(下转第 725 页)