

LASERSKA SPEKTROSKOPIJA

Nikola Konjević
Institut za primenjenu fiziku, Beograd

1. U V O D

Pronalazak lasera, snažnog izvora monohromatskog zračenja, omogućio je i olakšao razvoj mnogih oblasti nauke i tehnike. Optička spektroskopija je jedna od oblasti u kojoj je laser omogućio razvoj tehnika koje otvaraju nove i za sada još sasvim nesagledive mogućnosti primene kako u nauci tako i u oblastima primenjene fizike. U stvari, već možemo govoriti o novoj oblasti istraživanja i primene koja leži između kvantne elektronike i optičke spektroskopije i naziva se laserska spektroskopija. Činjenica da je Nobelova nagrada za 1981. godinu dodeljena jednim od osnivača laserske spektroskopije A. Schawlowu i N. Bloembergenu je samo još jedna potvrda značaja razvoja ove nove oblasti spektroskopije.

Neposredno po pronalasku impulsnog i kontinualnog lasera sa fiksnim talasnim dužinama slede nove primene u spektroskopiji. I sada se ovi laseri uspešno koriste za pobudu u Ramanovoj spektroskopiji. Medjutim, tek razvoj lasera sa mogućnošću podešavanja talasne dužine širom je otvorio vrata primeni lasera u spektroskopiji.

Revolucija u optičkoj spektroskopiji koju je izazvao laser sa podešavanjem talasne dužine (LPTD) može se porediti sa uticajem pronalaska klistrona u oblasti radiospektroskopije.

Laserska spektroskopija je omogućila da se reši ili da se započne rad na nizu problema koji se ne mogu rešiti uz pomoć klasične spektroskopije. Ovi problemi su sledeći:

1. Da se postigne moć razlaganja koja ne zavisi od instrumentalne širine aparata nego od prirode supstance. Ovo je naročito važno u oblasti infra-crvene (IC) spektroskopije gde se pomoću klasičnih spektroskopskih instrumenata (veliki spektrometri sa rešetkom ili Fourierovi spektrometri sa velikim optičkim putem) postiže maksimalnu granicu razlaganja reda veličine 0.01 cm^{-1} , što je 10^2 puta šire od Dopplerove širine spektralnih linija.

2. Da se eliminiše Dopplerovo širenje u atomskoj i molekularnoj gasnoj spektroskopiji. Koherentno lasersko zračenje je esencijalno za metode nelinearne spektroskopije koja omogućava proučavanje strukture spektralnih linija uprkos širenju usled Dopplerovog efekta. Eksperimentalno su postignute moći razlaganja od 10^{11} , a radi se na metodama koje bi omogućile posmatranje prirodne širine IC molekulskih i zabranjenih atomskih prelaza.

3. Da se snize granice osetljivosti spektralne analize atoma i molekula. Već su postavljene metode za detekciju individualnih atoma i molekula i postignute osetljivosti poput najboljih masenih spektrometara. Medjutim, treba napomenuti da je, za razliku od masene spektroskopije, pomoću lasera moguće odrediti i kvantno stanje (elektronsko, vibraciono ili rotaciono) čestice koja se detektuje.

4. Da se proučavaju spektri i relaksacija pobudjenih atoma i molekula. Pomoću laserskog zračenja mogućna je selektivna pobuda znatne količine atoma ili molekula u bilo koje kvantno stanje da bi se potom posmatrao mehanizam relaksacije u osnovno stanje ili istraživali kvantni prelazi izmedju pobudjenih stanja. Ultrakratki svetlosni impulsi omogućavaju direktno merenje vremena relaksacije elektrona i vibraciono pobudjenih molekula u kondenzovanoj sredini, a na taj način se dobija direktna informacija o pikosekundnim procesima molekulskog prenosa eksitacije i relaksacije.

5. Spektroskopija multifotonskih prelaza atoma i molekula. Velika snaga laserskog zračenja omogućava dvo i više fotonske prelaze atoma i molekula. Simultana apsorpcija fotona iz jednog ili više lasera od strane jednog atoma ili molekula ne daje nam samo nove informacije o kvantnim prelazima, nego otvara nove mogućnosti u oblasti spektroskopije: eliminaciju Dopplerovog širenja i spektroskopiju visoko pobudjenih stanja atoma i molekula.

6. Daljinska spektralna analiza. Pomoću kolimiranog koherentnog impulsnog zračenja moguće je proučavati Ramanovo i rezonantno ra-
sejanje atoma i molekula. Laserskim zračenjem je moguće pobuditi fluo-
rescenciju na velikim udaljenostima od lasera i dobiti informaciju o
atomskom i molekularnom sastavu. Metodom selektivne apsorpcije laser-
skog zračenja detektovani su pojedini zagadjivači atmosfere na udalje-
nosti od nekoliko kilometara sa osetljivošću u oblasti sup ppm količina.

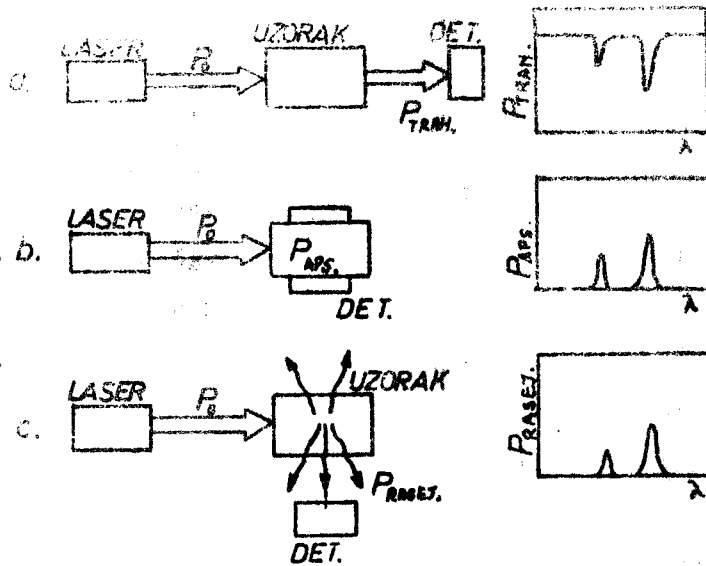
7. Lokalna spektroskopska analiza. Fokusiranjem laserskog zra-
čenja moguće je izvršiti spektralnu analizu mikrokoličina materijala ko-
ja se nalazi u zapremini i do $10\lambda^3$, što može da bude od velikog značaja
za medicinu i biologiju.

Ovde treba napomenuti da je sa laserom kao svetlosnim izvorom
spektroskopiju moguće proširiti na oblasti primene koje klasična spek-
troskopija ne obuhvata. Koristeći lasersko zračenje moguće je selektiv-
no uticati na osobine materijala, kao što se to na primer čini kod se-
paracije izotopa. Ovaj pravac se često naziva aktivna laserska spektro-
skopija i ima velike potencijalne mogućnosti primene još i u hemiji i
u biologiji.

Kao što je poznato, optički spektri atoma i molekula zavise
od svojstava atomskog jezgra (masa, energija, pobude, spin) koja se
mogu otkriti proučavanjem izotopske, hiperfine i izomerske struktu-
re spektralnih linija. Metode laserske spektroskopije velike moći raz-
laganja omogućavaju veliki stepen tačnosti prilikom merenja ovih efe-
kata.

2. LINEARNA LASERSKA SPEKTROSKOPIJA

Postoje tri, široko primenjivane metode kod kojih se laser sa
podešavanjem talasne dužine koristi umesto konvencionalnih uređaja za
spektralnu analizu. Ove metode su date šematski na slici 1. U najjed-
nostavnijem slučaju meri se zavisnost intenziteta laserskog zračenja
posle prelaska kroz uzorak. Ova metoda naročito je zgodna za merenje
intenzivnih apsorpcionih linija kada se apsorbuje energija znatnog de-
la upadnog laserskog zraka, na pr. više od 1%. Ukoliko je apsorbovan



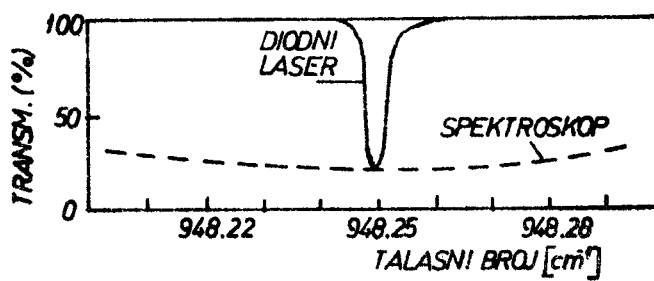
Slika 1. Principi metoda linearné laserske spektroskopije pomoću lasera sa podešavanjem talasne dužine: a-apsorpcioni metod; b-opto-akustični metod; c-fluorescentni metod

mali deo upadne energije mnogo je bolje da se meri apsorbovana energija u samom uzorku. Na primer, u gasnoj apsorpcionoj spektroskopiji apsorpciju prati promena temperature gasa i pritiska, tj. dolazi se optoakustički efekat koji može da se koristi za detekciju apsorbovane energije. U nekim slučajevima apsorpciju prati emisija zračenja, tj. dolazi do fluorescencije. Merenje intenziteta fluorescencije u zavisnosti od talasne dužine pobudnog laserskog zračenja predstavlja osnovu za fluorescentnu metodu laserske spektroskopije. Ovaj metod može da bude i veoma osetljiv. Razmotrićemo ponaosob sve pomenute metode linearne spektroskopije. Ovde reč "linearna" znači da je intenzitet laserskog zračenja mnogo manji od onoga koji stvara nelinearne efekte u supstanci usled redistribucije nivoa (saturacioni efekat) i multifotonske prelaze.

2.1. Apsorpcione metode

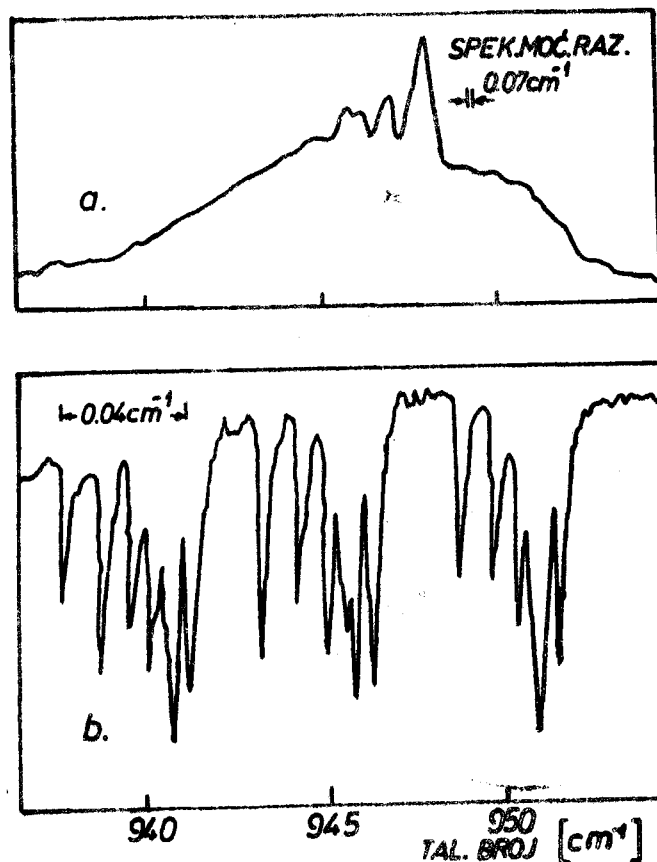
2.1.1. Merenje transmisije zračenja

Prednosti apsorpcione spektroskopije naročito dolaze do izražaja pri proučavanju spektra rotaciono-vibracionih linija u IC oblasti. U prvim eksperimentima korišćeni su kontinualni poluprovodnički laseri. Na slici 2. dat je oblik apsorpcione linije amonijaka $\text{SP}(1,0)$ u blizini $10.6\mu\text{m}$ merene pomoću diodnog lasera $\text{Pb}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{Te}$ i klasičnog spektrometra.



Slika 2. Poredjenje eksperimentalnih rezultata skaniranja $\text{SP}(1,0)$ linije ν_2 trake NH_3 na sobnoj temperaturi pomoću spektrometra sa difrakcionom rešetkom i diodnog lasera $\text{Pb}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}\text{Te}$ sa mogućnošću podešavanja talasne dužine. Maksimalni intenziteta apsorpcije su normalizovani.

Spektralna širina laserskog zračenja bila je manja od 0.1MH_z pa je granica razlaganja laserskog spektrometra bila veća od $3.3 \times 10^{-6}\text{cm}^{-1}$. Prednosti laserskog spektrometra u odnosu na klasični ilustrovane su i primerom na slici 3, gde su data uporedna merenja: sa veoma dobrim difrakcionim spektrometrom sa rešetkom (granica razlaganja 0.07cm^{-1}) i sa poluprovodničkom laserskom diodom.



Slika 3. a-IC spektar ν_3 trake SF_6 merene pomoću klasičnog spektrometra velike moći razlaganja; b-deo spektra meren pomoću diodnog lasera sa mogućnošću podešavanja talasne dužine.

U IC oblasti SF_6 molekul ima veoma kompleksan spektar koji je nemoguće razložiti u oblasti od 950cm^{-1} ni pomoću najboljih klasičnih spektrometara. Međutim, ovaj spektar se može lako razložiti uz pomoć poluprovodničkog LPTD. Širine linija od 29MHz odgovaraju Dopplerovom širenju SF_6 na sobnoj temperaturi. Prema tome, moguće je da se meri oblik uzanih apsorpcionih linija atomskih i molekulskih gasova direktno, koristeći laserski apsorpcioni spektrometar. Ovo je otvorilo i nove puteve proučavanja efekata sudara na oblik spektralnih linija čestica koji se kreću.

Sa tačke gledišta primene direktno merenje laserova širine omogućava odredjivanje mase molekula u mešavini nepoznatog sastava. Ovo je važna primena laserske spektroskopije za identifikaciju molekula.

Granična osetljivost apsorpcione metode

Koeficijent rezonantne apsorpcije α po jedinici dužine jednak je

$$\alpha = \sigma_0 (N_1 - N_2) = \sigma_0 (N_1 - N_2) \left(1 + \frac{I}{I_0}\right) \quad (1)$$

gde je σ_0 presek za apsorpciju izmedju dva prelaza koje posmatramo, N_1 i N_2 je broj čestica po jedinici zapremine na nivoima 1 i 2 koji se u opštem slučaju može razlikovati od broja čestica N_1^0 i N_2^0 u odsustvu elektromagnetnog polja intenziteta I (W cm^{-2}); I_{sat} (W cm^{-2}) je intenzitet pri kojem dolazi do apsorpcione saturacije. I_{sat} se izračunava iz sledeće relacije:

$$I_{\text{sat}} = \frac{\hbar \omega_{12}}{2\sigma \tau_{21}} \quad (2)$$

gde je τ_{21} vreme relaksacije u osnovno stanje 1. Kada laserski zrak prođe kroz gasnu ćeliju dužine l početna snaga $P_0 = IA$ se redukuje za

$$\Delta P = \alpha l P_0, \text{ ukoliko je } \alpha l \ll 1 \quad (3)$$

Ovde je A poprečni presek zraka. Heterodina detekcija je najosetljivija tehnika za detekciju koherentnog zračenja. Prag osetljivosti P_{min} za heterodinu detekciju dat je sledećom relacijom:

$$P_{\text{min}} = 4\sqrt{B} P_n \quad (4)$$

gde je P_n snaga šuma fotoelektričnog detektora usled kvantnih fluktuacija i izračunava se pomoću izraza

$$P_n = \frac{\hbar\omega_{12}B}{n} \quad (5)$$

gde je B frekventni opseg u kojem se vrši detekcija a n kvantna efikasnost fotodetektora.

Iz relacija (1) do (4) sledi da je $I = I_{\text{sat}}$ optimum detekcije čestica apsorpcionom metodom. Snagu laserskog zračenja, dakle, vredi povećavati do $I = I_{\text{sat}}$. Za veće vrednosti dolazi do saturacije. Iz (1) - (4) sleduje da je minimalan broj čestica n_{min} koje se mogu detektovati:

$$n_{\text{min}} = A\lambda(N_1^0 - N_2^0)_{\text{min}} = \frac{4\tau_{21}P_{\text{min}}}{\hbar\omega_{1,2}} \quad (6)$$

Ovaj izraz važi za homogeno proširenu liniju. Na niskim pritiscima kada je širina homogene linije $\Delta\omega_{\text{hom}}$ mnogo uža od Dopplerove širine $\Delta\omega_{\text{Dop}}$ umesto (6) imamo

$$n_{\text{min}} = \frac{\Delta\omega_{\text{Dop}}}{\Delta\omega_{\text{hom}}} \frac{4\tau_{12}P_{\text{min}}}{\hbar\omega_{1,2}} \quad (7)$$

Pri detekciji molekula treba uzeti u obzir da je obično mali deo molekula q na rotaciono-vibracionom prelazu u rezonanci sa poljem. Vrednost q varira od 10^{-1} kod jednostavnih molekula do 10^{-3} kod kompleksnih. U ovom slučaju umesto (6) imamo

$$n_{\text{min}} = \frac{1}{q} \frac{4\tau P_{\text{min}}}{\hbar\omega_{1,2}} \quad (8)$$

Izvršićemo sada procenu za atomske i molekulske prelaze. Posmatramo dozvoljen atomski prelaz i fotoelektrični detektor sa parametrima datim u Tabeli 1. Intenzitet laserskog zraka u atomskom gasu ne treba da

Tabela 1. Minimalni broj atoma i molekula koji se može detektovati pomoću apsorpcione laserske spektroskopije

Parametri	Atomi	Molekuli
λ_{12}	500 nm	5 μm
τ_{21}	10^{-8}s	2×10^{-4}
σ_0	$4 \times 10^{-12}\text{cm}^2$	$4 \times 10^{-16}\text{cm}^2$
A_{21}	10^8s^{-1}	10s^{-1}
B	1Hz	1Hz
n	0.1	0.2
P_n	$4 \times 10^{-18}\text{W}$	$3 \times 10^{-19}\text{W}$
$P_{\text{min}}(\text{sa } P=10^{-2}\text{W})$	$8 \times 10^{-10}\text{W}$	$2 \times 10^{-10}\text{W}$
I_{sat}	5W cm^{-2}	0.5 cm^{-2}
q	1	0.01
n_{min}	10^2	3×10^8

predje $I_{\text{sat}} = 5\text{W cm}^{-2}$. Sa intenzitetom ovog reda veličine 10^2 atoma može da bude detektovano u oz ačenoj zapremini. U slučaju rotaciono-vibracionog prelaza i heterodine detekcije uz pomoć fotoprovodnog detektora minimalan broj molekula je mnogo veći, 3×10^8 . Ova razlika nastaje usled sporije relaksacije pobudjenih čestica i malog odnosa populacije nivoa. U svakom slučaju, u zapremini od 1cm^3 na pritisku gasa od nekoliko desetina tora metodom apsorpcione laserske spektroskopije moguće je detektovati relativne molekulske koncentracije od $10^{-9} = 1\text{ ppb}$.

Sledeje da apsorpciona laserska spektroskopija ima dve važne prednosti u odnosu na klasičnu IC spektroskopiju:

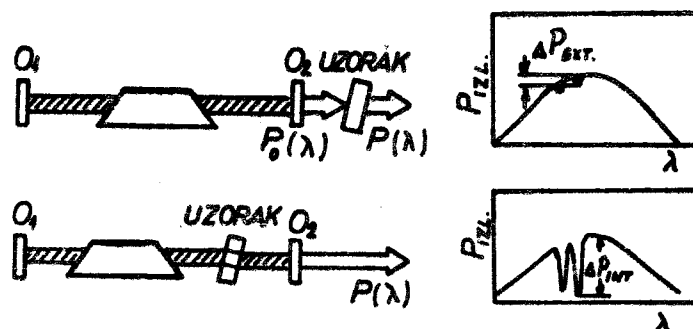
1. granična spektralna moć razlaganja određena je procesima širenja spektralnih linija a ne instrumentalnom širinom spektrometra;

2. mogućnost da se detektuju slabe apsorpcione linije omogućava ili detektovanje jake apsorpcione linije sa veoma malim količinama supstance ili detekciju slabe apsorpcione linije sa količinama supstance koje se koriste za detekciju jakih linija u klasičnoj apsorpcionoj spektroskopiji.

Zahvaljujući velikoj osetljivosti pomoću apsorpcione laserske spektroskopije relativno je lako detektovati zabranjene molekulske prelaze. Na primer, Herzberg je morao da koristi optičke puteve od $10\text{-}50 \text{ km atm}^{-1}$ za detekciju rotaciono-vibracionih linija H_2 homonuklearnog molekula u oblasti $1130\text{-}1240 \text{ nm}$ (traka 2-0) i $800\text{-}860 \text{ nm}$ (traka 3-0). Za merenje apsorpcije ovih linija sa laserom može da se koristi optički put koji je kraći 10^6 puta.

2.1.2. Apsorpcija unutar laserskog rezonatora

Velika osetljivost za detekciju slabih apsorpcionih linija postiže se efikasno koristeći sam laser kao detektor. Princip metode je ilustrovan na slici 4.



Slika 4: Poredjenje metoda detekcije slabih apsorpcionih linija u slučaju kada je apsorpciona kiveta a - izvan i b - unutar laserskog rezonatora

Kiveta ispunjena gasnim uzorkom koji apsorbuje u oblasti laserske emisije stavlja se unutar laserskog rezonatora, sl. 4b. Efekat apsorpcije je znatno više izražen nego u slučaju merenja transmisije zračenja kroz uzorak, sl. 4a. U slučaju na sl. 4b slaba apsorpcija na pojedinim frekvencama izaziva redistribuciju intenziteta zračenja u modovima. Modovi koji se nalaze u oblasti slabih apsorpcionih linija su prigušeni, tj. dolazi do njihovog selektivnog gašenja. Ovo dovodi do oštrog udubljenja u spektru izlaznog zračenja koje može lako da se detektuje pomoću spektrografa. Očevidno je da se za ovu tehniku koriste laseri sa širokom linijom pojačanja kod kojih osciluje veliki broj aksijalnih modova. Poznato je da se kod impulsnih i kontinualnih lasera (na pr. tečni laseri sa organskim bojama) koji imaju široku liniju pojačanja generiše veliki broj aksijalnih modova (10^3-10^5) ukoliko se ne preduzmu specijalne mere za sužavanje spektralne emisije.

Da bismo detektovali slabu apsorpcionu liniju pomoću impulsnog lasera, uzećemo da zračenje treba da se atenuira e puta, pri prolazu kroz apsorpcionu ćeliju unutar laserskog rezonatora, za vreme oscilovanja lasera t_{osc} . Odavde sleduje da je teorijska granica detekcije apsorpcionog koeficijenta:

$$\alpha_{unutar} = \frac{1}{c t_{osc}} \frac{L}{\lambda_{ab}} \quad (9)$$

gde je c - brzina svetlosti, λ_{ab} - dužina apsorbera, a L - dužina rezonatora. Povećanje osetljivosti u odnosu na slučaj kada je uzorak izvan rezonatora

($\alpha_{izvan} = \frac{1}{\lambda}$) je:

$$S = \frac{\alpha_{izvan}}{\alpha_{unutar}} = \frac{c t_{osc}}{L} \quad (10)$$

Na primer, pomoću Nd:staklo lasera baz Q-prekidača ($t_{osc} \sim 10^{-3}$ s) moguće je detektovati ekstremno slabe apsorpcione koeficijente vibraciono-rotacionih prelaza u oblasti $9380-9480 \text{ cm}^{-1}$. Ove linije imaju

apsorpcione koeficijente reda veličine 10^{-7} cm^{-1} , pa je njihovom detekcijom postignuto povećanje osetljivosti u odnosu na transmisionu metodu od 10^5 puta.

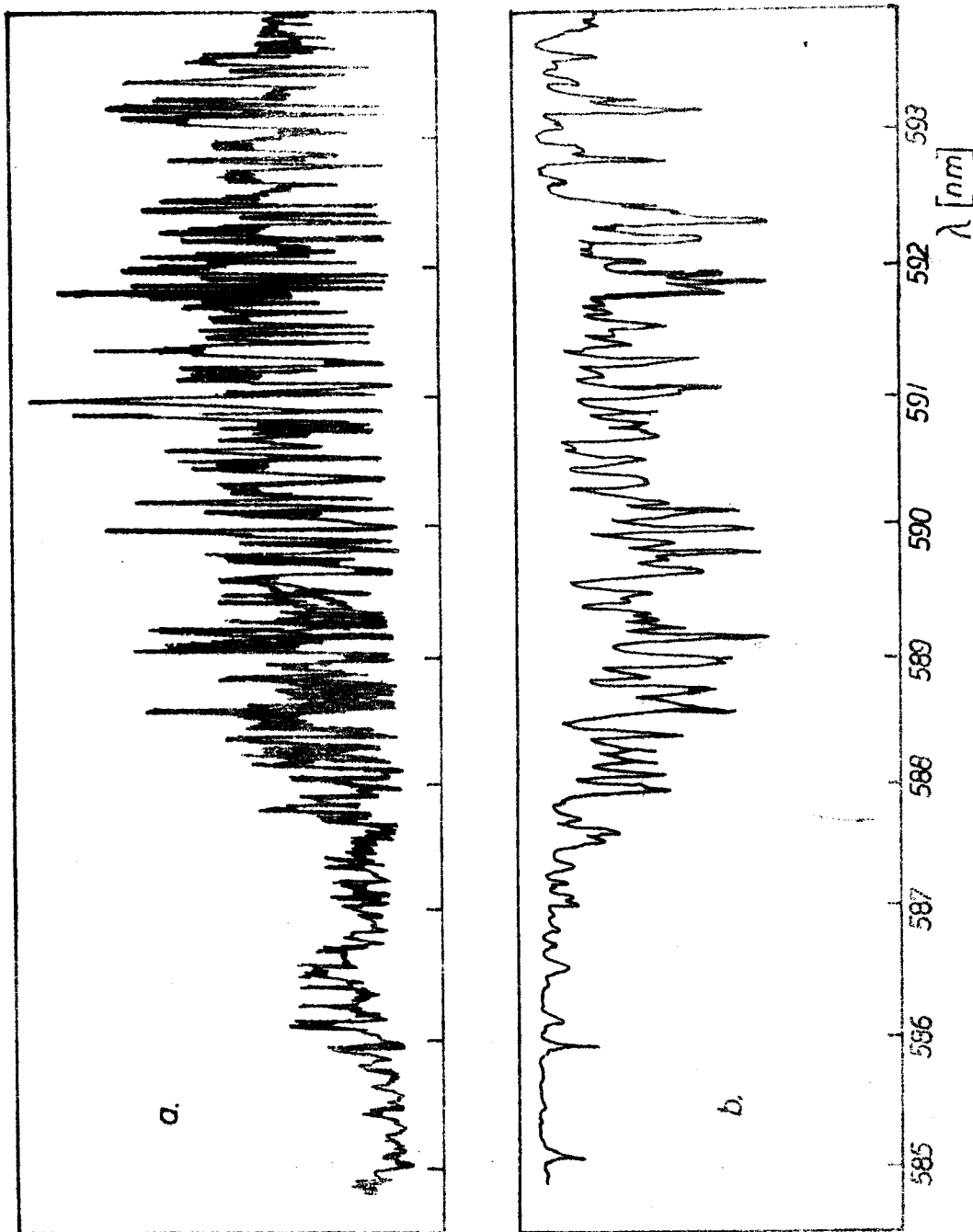
U slučaju kontinualnog rada lasera povećanje osetljivosti je dato sledećom relacijom:

$$S = \frac{2mg_0}{\beta(g_0 - \beta)} \quad (11)$$

gde je g_0 pojačanje malog signala po jednom prolazu kroz rezonator, β je neselektivni gubitak po jednom prolazu kroz rezonator, m je odnos broja aksijalnih modova koji osciluju prema broju prigušenih modova ili odnos između širine oscilovanja i širine apsorpcione linije u izračenom spektru. Faktor m opisuje najvažniji efekat koji utiče na povećanje osetljivosti usled neuniformnog pojačanja. Imenitelj u jednačini (11) je značajan za povećanje pojačanja kada se radi u blizini praga za lasersku emisiju ($g_0 = \beta$). U kontinualnom režimu moguće je dakle postići ekstremno velike osetljivosti. Na primer, u prvim eksperimentima sa kontinualnim tečnim laserom osetljivost detekcije apsorpcionih linija molekularnog joda povećana je za faktor 10^5 . Kao ilustracija na sl. 5 dat je spektar slabih apsorpcionih linija vazduha u oblasti 580-620 nm koje su dobijene u laboratorijskim uslovima pomoću kontinualnog tečnog lasera. Poredjenja radi, dat je i apsorpcioni spektar vazduha u istoj oblasti dobijen na nivou mora na optičkom putu od 16 km.

Ispočetka je izgledalo teško da se metoda detekcije unutar laserskog rezonatora iskoristi za kvantitativnu analizu. Kasnije se pokazalo da, ukoliko se snimi spektar lasera u dva sukcesivna trenutka t i $t + \Delta t$ koji se razlikuju u dubini apsorpcije (videti sl. 4) e puta, apsolutna vrednost selektivne apsorpcije može da se tačno odredi:

$$\alpha_{\text{sel}} = \frac{1}{c\Delta t} \quad (12)$$



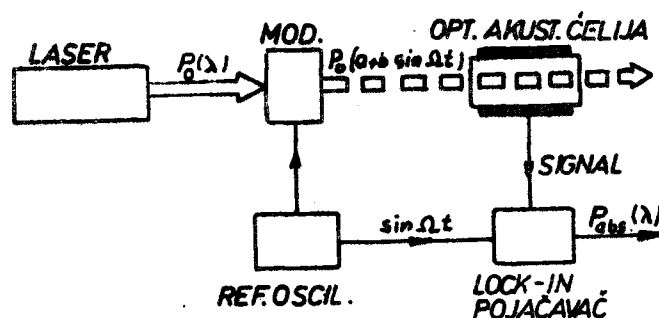
Slika 5. Spektar slabih apsorpcionih linija vazduha u vidljivoj oblasti spektra meren pomoću: a - apsorpcione metode unutar laserskog rezonatora u laboratorijskim uslovima i b - merenja transmisije kroz vazduh na nivou mora, dužina optičkog puta: oko 16 km.

U zaključku možemo reći da detekcija unutar laserskog rezonatora ima naročito velike potencijalne mogućnosti za detekciju slabih apsorpcionih linija kratko-živećih (10^{-3} - 10^{-6} s) produkata hemijskih reakcija, radikala i nestabilnih molekula.

2.1.3. Optoakustička metoda

Optoakustički metod linearne spektroskopije se zasniva na tzv. optoakustičkom efektu koji su, još u prošlom veku, otkrili Bell, Tindall i Röntgen. Efekat se javlja u obliku pulsiranja pritiska u zatvorenoj zapremini za vreme apsorpcije intermitentnog IC zračenja. Metod je znatno poboljšan korišćenjem IC laserskog zračenja, umesto monohromatskog dobijenog filtriranjem zračenja toplotnog izvora. Velika spektralna gustina laserskog zračenja snage po jedinici frekvencije omogućila je povećanje osetljivosti detekcije apsorpcionih linija za nekoliko redova veličine.

Kada talasna dužina laserskog zračenja koicidira sa gasnom apsorpcionom linijom dolazi do apsorpcije zračenja. Veličina apsorbovane snage ΔP može se izračunati iz jednačine (3). Povratak molekula u početno stanje vrši se na dva načina: 1 - neradijativnom vibraciono-translacionom relaksacijom (sa relaksacionim vremenom τ_{V-T}) usled koje dolazi do zagrevanja gasa i 2 - radijativnom relaksacijom sa karakterističnim relaksacionim vremenom τ_{rad} . Za većinu molekula na pritiscima iznad 1 tora $\tau_{V-T} \ll \tau_{rad}$, pa se prema tome apsorbovana energija pretvara najvećim delom u toplotu koja prouzrokuje promenu pritiska gasa. Ove promene pritiska registruju se pomoću osetljivog mikrofona i to sinhronizovano sa prekidanjem laserskog zračenja, sl. 6. Modulaciona frekvencija zračenja obično se kreće u oblasti 10^2 do 10^3 Hz.



Slika 6. Šema optoakustičkog spektrometra

Osetljivost dobrih kondenzatorskih mikrofona omogućava da se detektuje minimalna apsorbovana snaga, P_{\min} , od 10^{-8} - 10^{-9} W u ćeliji dužine $\ell = 10$ cm i sa elektronskim sistemom registracije propusnog opsega $B = 1$ Hz. Prag osetljivosti zavisi od termalnog šuma na mikrofonskoj dijafragmi koji nastaje usled termalnog kretanja gasnih čestica.

Prema jednačini (3) minimalni apsorpcioni koeficijent α_{\min}

$$\alpha_{\min} = \frac{1}{\ell_{ab}} \times \frac{P_{\min} \ell_{ab}}{P} = \frac{P_{\min}}{P} \quad \text{za } P \ll AI_{\text{sat}} \quad (13)$$

gde je P_{\min} minimalna snaga koja se može detektovati po jedinici dužine u zapremini optoakustične ćelije dužine ℓ_{ab} .

Sa $\ell = 10$ cm, $P_{\min} = 10^{-9}$ W i snagom lasera od 1W moguće je detektovati slabe apsorpcione linije sa $\alpha \approx 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$. Minimalan broj molekula koje možemo detektovati u optimalnom slučaju dat je sa:

$$n_{\min} = N_0^{\min} A \ell_{ab} = 4 P_{\min} \frac{\tau}{\hbar \omega_{12}} \quad (14)$$

Ova vrednost se slaže sa izrazom (6) koji je izveden za apsorpcionu metodu. Jedinu razliku unose različite metode detekcije apsorbovane energije. Velika osetljivost optoakustične metode u kombinaciji sa IC laserima omogućila je detekciju veoma malih koncentracija zagađivača atmosfere. Na primer, metodom optoakustične spektroskopije detektovani su molekuli NO na visini od 29 km pomoću kontinualnog spin-flip lasera koji radi u oblasti 1825 do 1925 cm^{-1} pri koncentracijama od 10^9 cm^{-3} .

2.2. Fluorescentna metoda

Kod ove metode meri se apsorbovana energija laserskog zraka u uzorku preko detekcije intenziteta fluorescencije. Ova metoda može još da se koristi i za proučavanje kvantnih stanja atoma i molekula koja prati radijaciona deeksitacija. Apsorpcione metode ne razraznaju različite relaksacione procese pobudjenih molekula za vreme apsorpcije; za optoakustičku metodu je važno da se pobudjena stanja većine molekula deeksituje neradijativno u toplotu dok za fluorescentnu metodu deeksitaciona relaksacija mora biti predominantno radijativna.

Osetljivost fluorescentne metode može se izračunati na osnovu jednostavnih razmatranja. Pretpostavimo da zračenje prikuplja detekcioni sistem iz zapremine $V_{f\ell} = \ell A$ koju ozračuje laser u ćeliji (ℓ dužina a A poprečni presek) u prostornom uglu $\Delta\Omega$ steradiana a u pravcu fotodetektora kvantne efikasnosti η . Kvantni prinos za atomsku ili molekularnu fluorescenciju je $\epsilon_{f\ell} = \tau A_{21}$ gde je τ relaksaciono vreme pobudjenog stanja a A_{21} verovatnoća za posmatrani radijacioni prelaz. Ako je P_{\min} minimalna snaga fluorescencije koja se može detektovati pomoću fotodetektora tada je minimalni broj čestica koji se detektuju fluorescentnom metodom

$$\epsilon_{f\ell} \epsilon_{\text{geom}} V_{f\ell} \alpha(I) P = P_{\min} \quad (15)$$

gde je $\epsilon_{\text{geom}} = \Delta\Omega/4\pi$ geometrijski faktor prikupljanja fluorescentnog zračenja a $\alpha(I)$ je koeficijent apsorpcije po jedinici dužine, dat relacijom (1). U optimalnom slučaju kada je $I = I_{\text{sat}}$ minimalni broj čestica koji možemo detektovati jednak je

$$n_{\min} = N_0^{\min} V_{f\ell} = \frac{4\pi P_{\min}}{\hbar\omega_{\text{las}} \epsilon_{f\ell} \epsilon_{\text{geom}}} \quad (16)$$

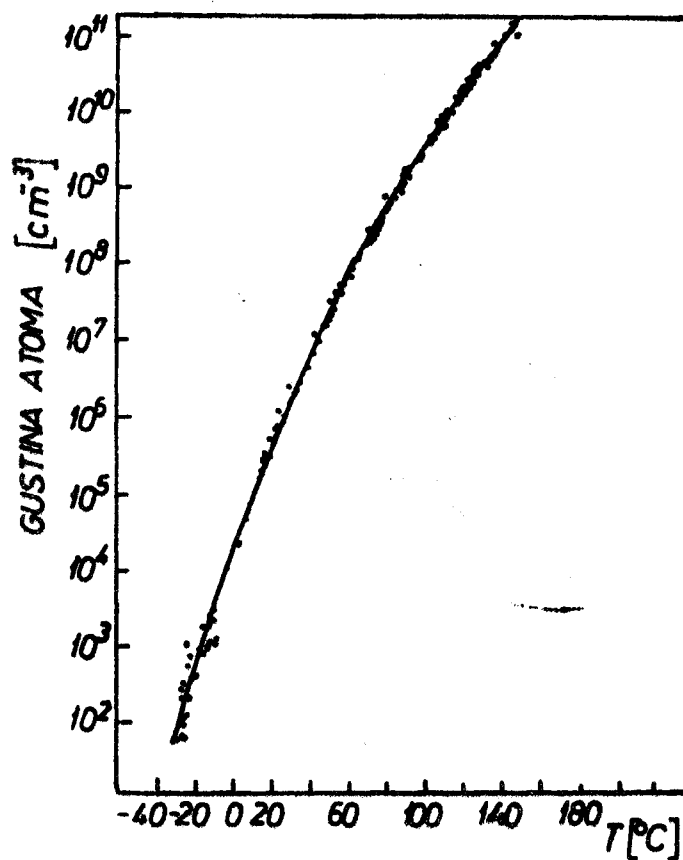
Došto intenzivno pobudno zračenje P ne ulazi u fotodetektor, minimalna snaga koja može da se detektuje zavisi od snage šuma P_n fotoelektričnog detektora (jednačina 5), pa za n_{\min} imamo

$$n_{\min} = 4 \frac{B}{A_{21}} \frac{\omega_{f1}}{\omega_{\text{las}}} (\eta_{\text{geom}})^{-1} \quad (17)$$

gde je B frekventna širina detekcionog sistema u Hz. Osetljivost metode je dakle redukovana za dva ili tri reda veličine zbog niske kvantne efikasnosti fotodetektora i zbog geometrijskog faktora. Međutim, ovaj gubitak može biti kompenzovan pomoću B/A_{21} faktora ili sa višestrukom apsorpcijom i fluorescencijom fotona u vremenu detekcije $1/B$. Ukoliko nema drugih ograničenja osetljivosti, fluorescentna metoda omogućava, u principu, graničnu osetljivost koja odgovara detekciji jedne čestice u kvantnom stanju.

Do sada je pobuda atomske fluorescencije laserskim zračenjem realizovana za one elemente periodnog sistema kod kojih apsorpcione linije leže u oblasti podešavanja talasne dužine tečnih lasera (Na, Mg, Ni, Pb, U).

Progres u razvoju impulsnih a naročito kontinualnih tečnih lasera omogućio je eksperimente sa ultra niskim koncentracijama atoma i prostih molekula. U tipičnom eksperimentu moguće je detektovati koncentracije reda veličine $10^2 - 10^3$ atoma cm^{-3} i $10^5 - 10^6$ molekula cm^{-3} u specifičnom vibraciono-rotacionom stanju. Ilustracije radi na sl. 7 data je temperaturna zavisnost koncentracije natrijumovi atoma izmerena fluorescentnom metodom.



Slika 7: Zavisnost gustine natrijumovih atoma od temperature. Merenja izvršena pomoću laserski indukovane fluorescencije. Puna linija je termodinamički izvedena zavisnost

2.4. Poredjenje metoda linearne laserske spektroskopije

Nijedna od razmatranih metoda laserske spektroskopije nije primenljiva u svim slučajevima pa se za ove metode može pre reći da su komplementarne nego da isključuju jedna drugu. U tabeli 2 pobrojane su oblasti primene i njihove osnovne karakteristike. Apsorpciona spektroskopija ima najširu oblast primene pošto pokriva u principu sve atomske ili molekularne prelaze u UV, vidljivoj i IC oblasti spektra. Nedostatak svih apsorpcionih metoda je mala prostorna moć razlaganja. Osetljivost metode je velika samo za duga vremena posmatranja koja znatno ograničavaju vremensku moć razlaganja. Jedina metoda unutar laserskog rezonatora omogućava veliku osetljivost u kratkom intervalu merenja. Najveća osetljivost detekcije može se postići fluorescentnom metodom ali je ona primenljiva samo na prelaze sa radijativnom relaksacijom, tj. na elektronske prelaze atoma i molekula u UV i vidljivoj oblasti spektra. Ova metoda ima ekstremno veliku prostornu moć razlaganja koja se kreće do $10 \lambda^3$. Granična osetljivost (jedan atom ili molekul u kvantnom stanju) može da se postigne u relativno kratkom vremenu merenja. Za manje osetljivosti moguće je raditi sa vremenskom konstantom manjom od 10^{-8} s. Prema tome, za dozvoljene prelaze atoma i molekula metoda fluorescencije nadmašuje ostale metode. Ovo, međjutim, ne znači da ispunjava sve zahteve za atomsku i molekularnu spektralnu analizu. U nekim slučajevima metod mora da ima, pored velike osetljivosti, i veliku selektivnost ili visoku moć spektralnog razlaganja. Apsorpcione elektronske trake većine molekula u UV oblasti imaju iste karakteristike pa, uprkos velike osetljivosti, detekcija kompleksnih molekula predstavlja problem koji još nije rešen.

Tabela 2. Poredjenje karakteristika metoda linearne laserske spektroskopije

Karakteristike	Apsorpciona metoda	Metoda unutar laserskog rezonatora	Optoakusticka metoda	Fluorescentna metoda
Oblast primene	Apsorpcione linije atoma i molekula u UV, vidljivoj i IC oblasti	Apsorpcione linije atoma i molekula u vidljivoj i bliskoj UV i IC oblasti	Vibraciono-rotacione linije molekularne apsorpcije	Elektronski prelazi atoma i molekula u UV, vidljivoj i bliskoj IC oblasti
Prostorna moc	Mala	Mala	Mala	U principu do λ^3 (u praksi 10^{-6} cm^3)
Osetljivost	10^2 atoma	10^5 atoma	$10^8 - 10^9$ molekula	U principu do jednog atoma ili molekula u kvantnom stanju
Vremenska moc razlaganja za datu osetljivost	1s	10^{-6} s	10^{-3} s	10^{-4} s (u principu i do 10^{-9} s)

3. NE LINEARNA SPEKTROSKOPIJA VELIKE SPEKTRALNE MOĆI RAZLAGANJA

Ukoliko atom ili molekul ima nekoliko bliskih kvantnih prelaza tako da se spektralne linije preklapaju usled Dopplerovog širenja, konvencionalne metode laserske spektroskopije ne mogu da razluče njihovu strukturu. Treba napomenuti da je izvestan broj metoda razvijen da bi se rešio ovaj problem, kao na primer, atomski ili molekulski snopovi koji se primenjuju od 1930. Od pedesetih godina primenjuje se mikrotalasna optička dvostruka rezonanca, ukrštanje nivoa, kvantni bitovi i druge spektroskopske metode koje se uglavnom koriste za ispitivanje strukture energetskih nivoa. Razvitak lasera sa mogućnošću podešavanja talasne dužine doveo je do pronalaska i široke primene nelinearne laserske spektroskopije koja je veoma efikasna za istraživanje atomskih i molekulskih prelaza u širokom frekventnom intervalu (UV, vidljiva, IC oblast).

Najmanje tri fundamentalno različita prilaza se koriste u nelinearnoj laserskoj spektroskopiji da bi se eliminisalo Dopplerovo širenje:

1. Saturaciona spektroskopija koja se zasniva na promenama indukovanim u raspodeli po brzinama atoma i molekula pobudjenih iz nižeg u više energetsko stanje pomoću koherentnog zračenja

2. Dvo-fotonska spektroskopija koja se zasniva na simultanoj apsorpciji fotona slične frekvencije dva laserska zraka koji se prostiru u suprotnim smerovima

3. Spektroskopija trapiranih čestica koja se bazira na promenama u raspodeli brzina sporih atoma i molekula koji vrše oscilatorno kretanje u intenzivnom laserskom polju.

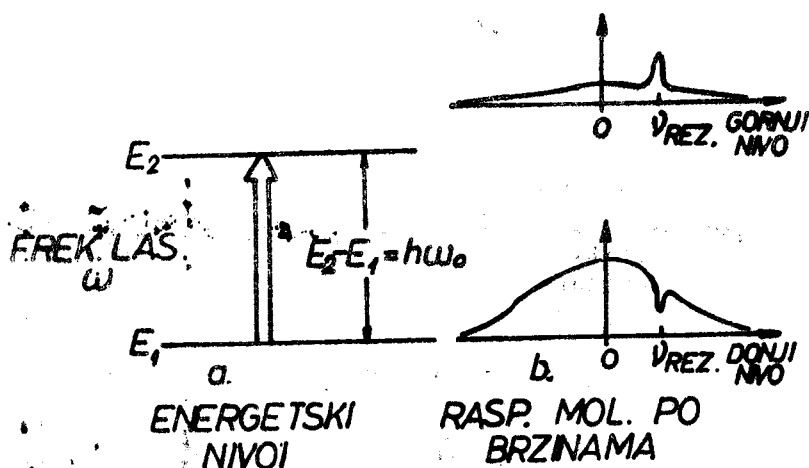
3.1. Saturaciona spektroskopija

Dopplerov profil spektralne linije sastoji se od velikog broja mnogo užih apsorpcionih ili emisivnih linija nastalih usled kretanja čestica različitim brzinama. Zbog toga se često za Dopplerovo širenje koristi termin nehomogeno širenje. Ravan talas $E \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$ koji

se prostire od lasera interaguje samo sa česticama koje su locirane u spektralnom intervalu poluširine Γ homogeno proširene linije na rezonantnoj frekvenciji $\omega = \omega_0 + kv$. Drugim rečima, lasersko polje interaguje samo sa česticama koje imaju komponentu brzine u pravcu prostiranja talasa

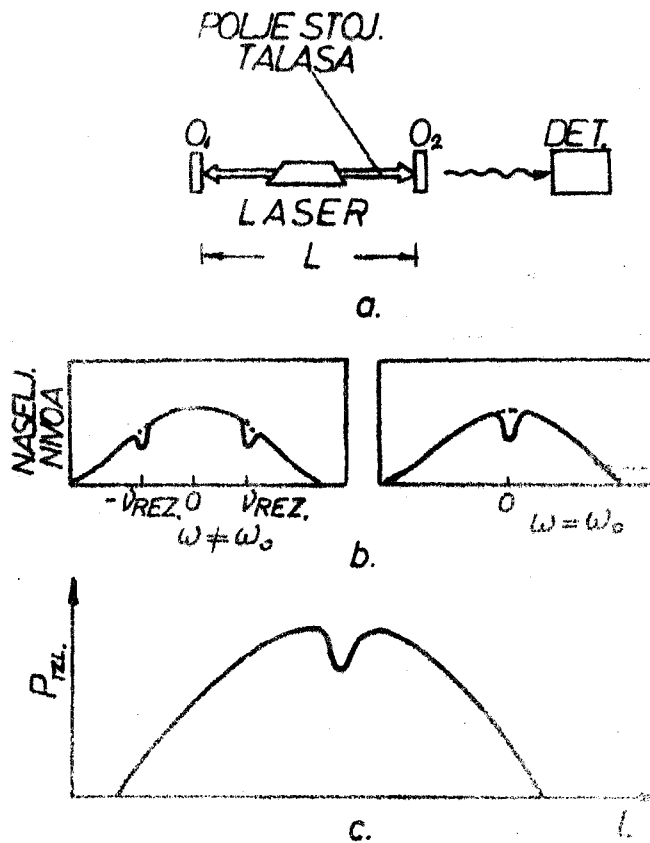
$$|\omega - \omega_0 + kv| < \Gamma$$

Ovo polje može da promeni stanje malog dela čestica i da ih razlikuje jasno od ostatka. Kada je intenzitet zračenja dovoljno veliki, selektivna eksitacija čestica sa odredjenom brzinom menja ravnotežnu distribuciju čestica po brzinama oba energetska nivoa, sl. 8. Formira se rupa u distribuciji čestica na donjem nivou, na brzinama koje zadovoljavaju uslov rezonance. Sa druge strane, distribucija po brzinama gornjeg nivoa ima višak čestica sa rezonantnim brzinama. Dubina rupe i visina maksimuma zavise od stepena saturacije apsorpcije prouzrokovane laserskim zrakom. Prema tome, zračenje menja distribucije atoma i molekula po nivoima i one postaju neizotropne. Ovo dovodi do distorzije Dopplerovski proširenih apsorpcionih i emisionih linija. Pošto su neki od atoma ili molekula prešli u pobudjeno stanje stvara se rupa u Dopplerovom profilu koja se često naziva Bennettova rupa. Širinu rupe određuje homogena širina koja može biti hiljade puta manja od Dopplerove širine.



Slika 8. Promene raspodele brzina čestica za dva energetska nivoa usled dejstva progresivnog talasa frekvencije ω : a-dijagram energetskih nivoa; b-raspodela čestica po brzinama.

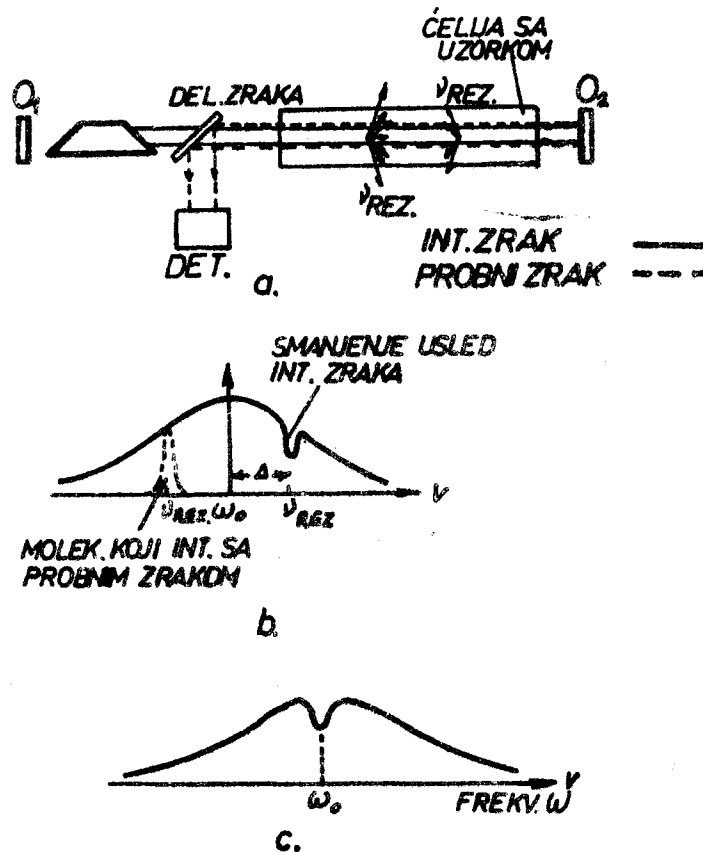
Srodan fenomen poznat kao "Lambovo udubljenje" predstavlja osnovu za mnoge eksperimente u saturacionoj spektroskopiji. Razmotrimo interakciju Dopplerovski proširene linije sa stojećim talasom. Takvo polje je obično prisutno unutar lasera i može da se posmatra kao superpozicija dva zraka iste frekvence koji se prostiru u suprotnim smerovima, sl.9.



Slika 9: Lambovo udubljenje: a - eksperimentalni uređaj; b - krive raspodele brzina. Obratiti pažnju na činjenicu da se grupe saturisanih brzina preklapaju samo kada se frekvencija lasera podese na centar Dopplerovog profila; c - zavisnost izlazne snage lasera od frekvence. Uzano udubljenje u centru je Lambovo udubljenje.

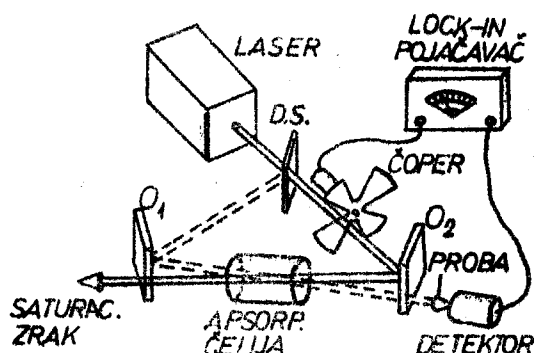
U ovom slučaju svaki zrak progoreva svoju rupu u raspodeli molekula po brzinama a pošto su zraci upravljeni jedan prema drugom dve rupe se simetrično progorevaju oko centra profila. Ovo znači da lasersko polje ekstrahuje energiju iz dve grupe čestica sa različitim brzinama. Kada se frekvenca lasera podeši u centar Dopplerovog profila, rupe se preklapaju. Stojeći talas tada interaguje samo sa jednom grupom čestica što prouzrokuje rezonantno udubljenje u izlaznoj snazi lasera.

Modifikacija saturacione metode koja je dovela do široke primene predložena je 1967. godine. U laserski rezonator ubačena je rezonantna apsorpciona ćelija na niskom pritisku. Saturacija apsorpcije u stojećim talasima dovodi do uzanog Lambvog udubljenja u centru Dopplerovski proširene apsorpcione linije. Totalna saturisana amplifikacija dvo-komponentne sredine unutar lasera dovodi do stvaranja impulsa u izlaznoj snazi lasera koja se naziva invertovano Lambovo udubljenje, sl. 10.



Slika 10. Saturacija uske rezonance pomoću jakog koherentnog progresivnog talasa i talas-proba malog intenziteta: a-eksperimentalni uredjaj manji deo saturacionog talasa se reflektuje nazad kroz ćeliju. Atenuacija slabog talasa u zavisnosti od frekvence lasera; b-distribucija molekula po brzinama; pokazane su grupe brzina koje rezonantno interaguju sa jakim i probnim talasom; c-apsorpcija probnog talasa u zavisnosti od frekvence.

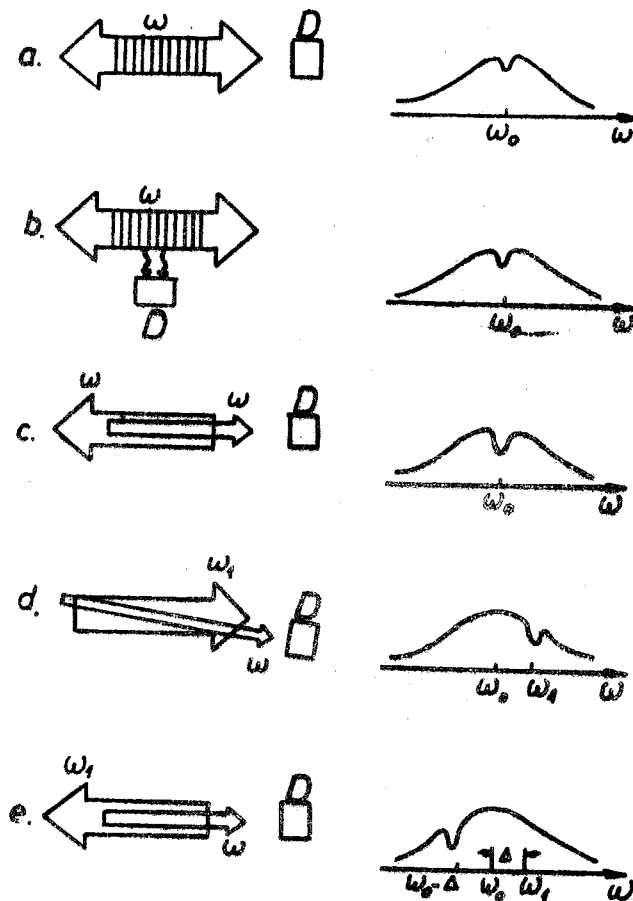
Za dobijanje uzane saturacione rezonance u centru apsorpcione linije nije neophodno da se koristi stojeći talas. Dovoljno je da imamo intenzivan, progresivan talas koji saturiše apsorpciju i slab talas - zrak koji putuje u suprotnom pravcu i služi kao proba, sl. 11. Molekuli čija brzina \vec{v}_{res} zadovoljava uslov rezonance $\vec{k}\vec{v}_{res} = \omega - \omega_0$ sa pobudjenim intenzivnim progresivnim talasom. Pošto talas - proba ima istu frekvencu a suprotan smer reaguje samo sa molekulima koji imaju brzinu jednake veličine ali suprotnog smera od one koja interaguje sa saturacionim talasom. Ako se frekvence ω i ω_0 koincidiraju, probni talas interaguje sa molekulima čiji je broj već redukovan saturacionim talasom. Kao rezultat cijij probnog zraka javlja se rezonantni minimum sličan po širini sa homogenom širinom koji se nalazi tačno u centru Dopplerovski proširene linije.



Sl. 11. Aparatura za saturacionu spektroskopiju sa spoljnom apsorpcionom ćelijom.

Kada se frekvencija stojećeg talasa podese na centar Dopplerovski proširene linije, rezonantno smanjenje saturacione apsorpcije prati rezonantna promena ukupnog broja čestica na oba nivoa nezavisno od njihovih brzina. Postoji rezonantni maksimum u populaciji donjeg nivoa. Ovo proširuje potencijalne mogućnosti saturacione spektroskopije pošto postoje efikasne metode detekcije populacije nivoa kao što je na pr. merenje intenziteta fluorescencije iz emitovanog stanja. Velika osetljivost ove metode omogućava eksperimente na veoma niskom pritisku gasa (ispod 0.12 Nm^{-2}) ili čak sa molekulskim snopovima.

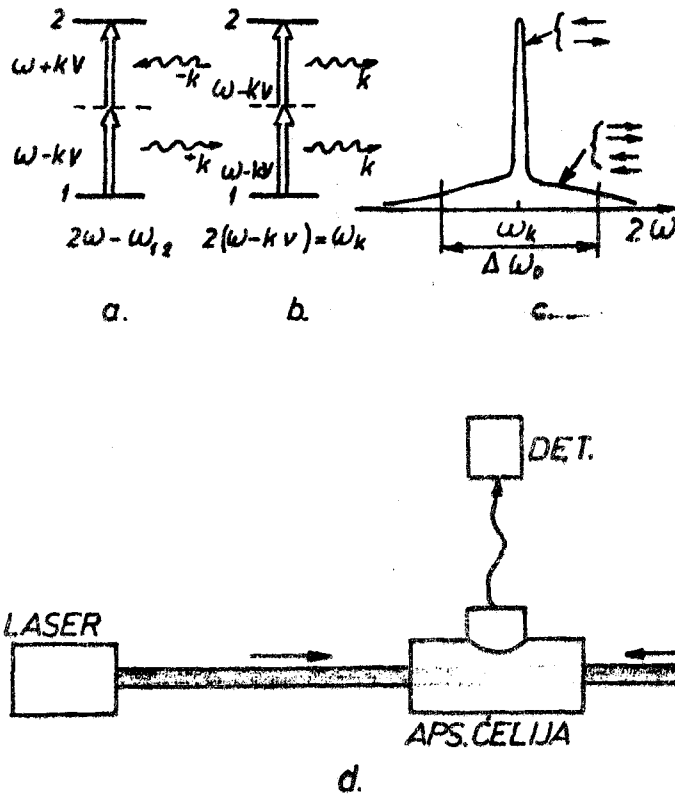
Postoji veći broj efikasnih metoda koje omogućavaju upotrebu saturacione spektroskopije za proučavanje nezavisnih spektralnih linija koje se prekrivaju a ne dolaze sa zajedničkog nivoa. Ove metode su klasifikovane na sl. 12: a) Lambovo udubljenje u polju stojećih talasa unutar ili izvan laserskog rezonatora; b) udubljenje u ukupnom broju pobudjenih atoma kod stojećih talasa posmatrano preko promene intenziteta fluorescencije; c) udubljenje u apsorpciji probnog zraka kada su atomi zasićeni jakim progresivnim talasom iz suprotnog pravca; d) udubljenje u apsorpciji probnog zraka kada su atomi saturisani jakim zračenjem u istom pravcu; e) udubljenje u apsorpciji probnog zraka kada su atomi saturisani jakim zrakom koji se prostire u suprotnom pravcu na različitoj frekvenci.



Slika 12. Klasifikacija metoda saturacione spektroskopije. U slučajevima a i b radi se sa stojećim talasima; c, d i e saturacija se vrši sa jakim talasom, dok je proba slabog intenziteta. Sa desne strane dat je intenzitet signala apsorpcije ili fluorescencije koja se detektuje pomoću fotodetektora P za vreme skaniranja. U slučajevima d i e frekvencija ω_1 jakog talasa je fiksna.

3.2. Dvo-fotonska spektroskopija

Posmatrajmo dvo-quantni atomski ili molekularni prelaz u polju stojećih talasa frekvence ω , sl. 13. Za česticu koja se kreće brzinom v frekvencia talasa se menja za $\pm k\vec{v}$. Jedine čestice koje mogu da apsorbuju dva fotona iz jednog talasa su one za koje vrednost $k\vec{v}$ zadovoljava uslov dvo-fotonske rezonance. Medjutim, simultana apsorpcija dva fotona



Slika 13. Dvo-fotonska rezonanca u polju stojećih talasa: a-kompensacija za Dopplerov pomeraj usled simultane apsorpcije fotona iz dva talasa koji se prostiru u suprotnim pravcima; b-rezonanca se ne javlja u slučaju kada se apsorbuju fotoni koji se kreću u istom pravcu; c-oblik uske rezonance kod dvo-fotonske apsorpcije; d-aparatura za dvo-fotonsku spektroskopiju.

iz suprotnih (po smeru) talasa je moguća. U ovom slučaju uslov za dvo-fotonsku rezonancu je samo u slučaju kada je dvostruka frekvencija u koincidenciji sa centrom Dopplerovski proširene linije. U ovom tipu rezonance sve čestice, nezavisno od brzine, participiraju u dvo-fotonskoj apsorpciji pa dolazi do oštrog povećanja apsorpcionog signala. Oblik ovakve apsorpcije je suma široke Dopplerove konture koja predstavlja dvo-fotonsku apsorpciju od strane talasa u istom pravcu a uzana rezonanca odgovara dvo-fotonskoj apsorpciji svih čestica za koje $2\omega = \omega_0$. Amplituda rezonantnog maksimuma u centru linije ima veliki kontrast, koji je jednak odnosu Dopplerove širine prema homogenoj širini.

Ubrzo po pronalasku došlo je do brzog razvoja dvo-fotonske spektroskopije koja ima prednosti nad saturacionom. Prvo, svi atomi mogu da učestvuju u apsorpciji bez obzira na njihovu brzinu, dok u saturacionoj spektroskopiji samo mali deo atoma doprinosi stvaranju uskih rezonanci. Za ekstremno uzane rezonance parametar $\Gamma/\Delta\omega_{\text{Dop}} = 10^{-3} - 10^{-5}$ tako da je maksimalni kontrast $\Delta\omega_{\text{Dop}}/\Gamma = 10^3 - 10^5$ veći od kontrasta kod Lambvog udubljenja u saturacionoj spektroskopiji. Drugo, dvo-fotonski apsorpcioni maksimum je praćen odgovarajućim maksimumom gustine pobudjenih čestica. Pošto postoje osetljive metode za detekciju čestica u pobudjenom stanju, eksperimente možemo vršiti sa malim brojem čestica kao što je to slučaj u atomskim i molekulskim snopovima. Treće, širina rezonantnog maksimuma ne zavisi od krivine talasnog fronta pošto se dva fotona apsorbuju simultano u istoj tački u prostoru. Da bi se kod apsorpcione saturacije postigle uske rezonance talasni vektor treba da ima striktno isti pravac po celom preseku stojećih talasa.

3.3. Poredjenje osetljivosti metoda nelinearne spektroskopije

U opštem slučaju osetljivost bilo koje metode detekcije uzanih rezonanci može se odrediti merenjem maksimalne energije svetlosnog zračka koja može da se apsorbuje pri prelazu sa energetskog nivoa 1 na nivo 2. Čestice koje su odgovorne za formiranje uzanih nelinearnih rezonantnih maksimuma homogene poluširine Γ ne mogu vršiti indukovanu pre-

laze između nivoa 1 i 2 učestanošću većom od Γ . Prema tome, maksimalna apsorbovana snaga po jedinici zapremine jednaka je

$$P_{\text{abs}} \leq h\nu_{12} \Gamma N_{\text{int}}$$

gde je N_{int} gustina čestica u rezonanci sa zrakom.

Kod saturacione apsorpcije polje je u rezonanci sa malom frakcijom čestica sa odredjenom projekcijom brzine. Gustina čestica koje interaguju je $N_{\text{int}} \approx (\Gamma/\Delta\omega_{\text{Dop}})N_0$ gde je N_0 ukupna gustina čestica na nivoima 1 i 2. Prema tome, osetljivost ove metode opada ukoliko se rezonanca sužava.

U dvo-fotonskoj spektroskopiji stojeći talas je u rezonanci sa svim česticama tako da $N_{\text{int}} = N_0$. Ovo daje metodi veliku osetljivost za posmatranje uskih rezonanci koje su reda veličine $(\Delta\omega_{\text{Dop}}/\Gamma) \approx 10^3 - 10^6$. Da bi se postigla učestanost indukovanih dvo-quantnih prelaza reda veličine Γ stojeći talas treba da ima mnogo veći intenzitet nego onaj koji se koristi za prelaze jednog kvanta. Ovo je, medjutim, čisto praktični problem.

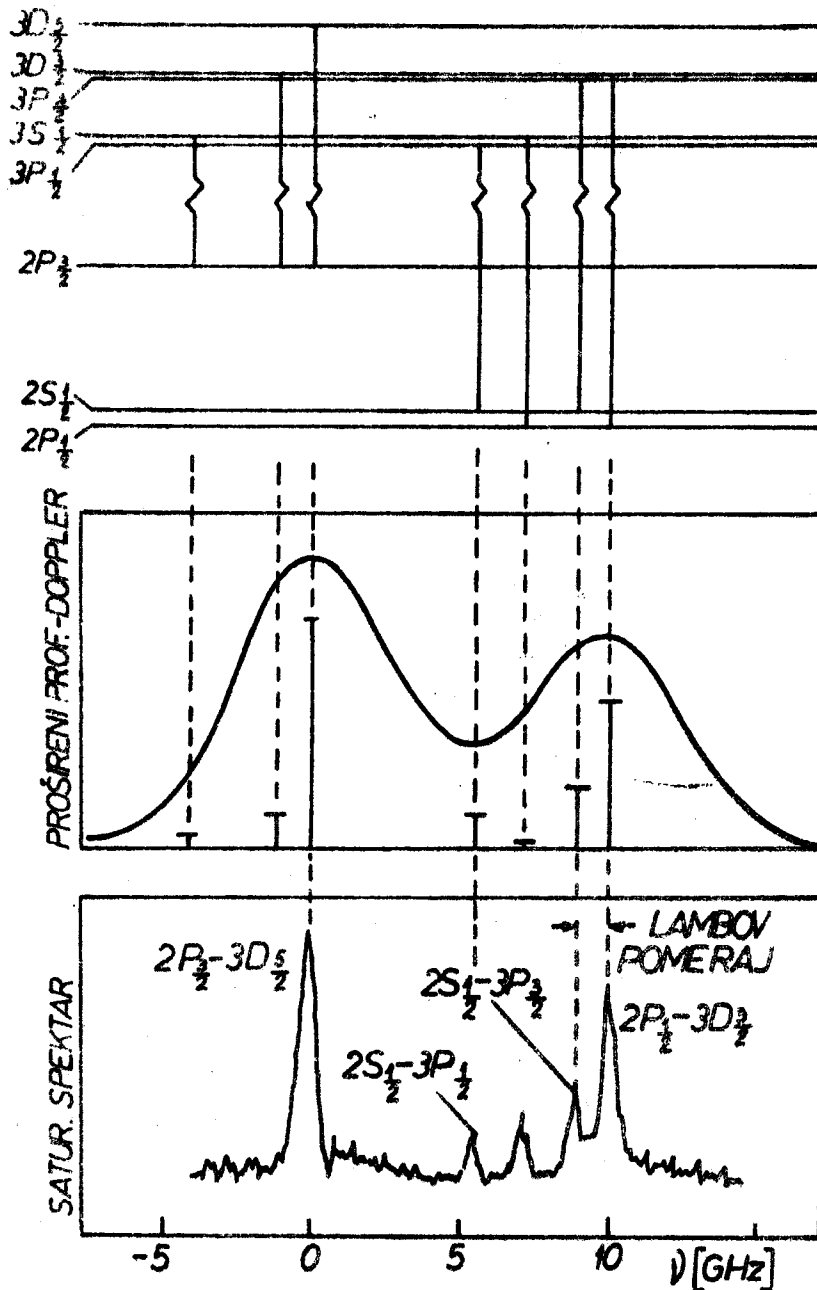
3.4. Spektroskopski podaci

Eksperimenti u kojima je postignuta spektralna moć razlaganja od 10^8 su uobičajeni danas u saturacionoj spektroskopiji. U najpreciznijim eksperimentima vrednosti od 10^{11} su postignute što je 10^6 puta bolje od najboljih klasičnih spektrometara, a 10^5 puta bolje od linearnih laserskih spektrometara. Procenjujući nelinearne laserske metode mogu se očekivati moći razlaganja od $10^{13} - 10^{15}$. Ove vrednosti određuje fundamentalna granica prirodne širine linije. U Tabeli 3 su pobrojani efekti u atomskim spektrima koji se mogu efikasno meriti eliminacijom Dopplerevog širenja. Multipleti ili fina struktura se obično može dobro razložiti klasičnim metodama, ali za visoko pobudjena stanja fino cepanje energijskih nivoa se smanjuje proporcionalno sa n^3 (n je glavni kvantni broj) pa je maskirano Dopplerovim efektom. Za proučavanje izotopske i hiperfine strukture koja zavisi od spina i kvadrupolnog momenta jezgra, kao i hiperfine strukture izomerskih jezgara potrebna je moć razlaganja od 10^5 do 10^8 . Mnoge komponente izotopske i hiperfine strukture mogu da se raz-

Tabela 3. Efekti u atomskim spektrima koji mogu da se mere samo u odsustvu Dopplerovog efekta

E f e k a t	Spektralna moć razlaganja
Fina struktura pobudjenih nivoa	$10^5 - 10^7$
Izotopski pomeraaj	$10^5 - 10^7$
Hiperfina struktura uključujući atome sa izomerskim jezgrom	$10^5 - 10^8$
Relativistički efekti (Lambovo pomeraj)	$10^6 - 10^8$
Radijativno širenje	$10^6 - 10^9$
Sudarno širenje (na 133 Nm^{-2})	$10^7 - 10^9$

lože pomoću klasičnih uređaja velike moći razlaganja (na pr. Fabry-Perot interferometar) ali to nije dovoljno kada strukturu treba istraživati u granicama Dopplerovog profila. Pre pronalaska nelinearne spektroskopije sužavanje spektralnih linija vršeno je eliminacijom Dopplerovog profila u atomskim snopovima. Na primer, bilo je potrebno da se radi snopom da bi se odredila hiperfina struktura natrijumovih D linija. Sada, uz pomoć saturacione spektroskopije takvi eksperimenti mogu da se izvrše sa lakoćom. Klasičan primer je Lambovo pomeraj, koji je za 2S nivo vodonikovog atoma manji od Dopplerove širine H_{α} linije. Ovaj pomeraj je detektovan kod pobudjenih stanja atoma uz pomoć mikrotalasne spektroskopije atomskih snopova. Sada su takva merenja izvršena saturacionom metodom koja može biti primenjena na mnoga stanja atoma i jona. Na sl. 14 dat je energetski dijagram nivoa i prelaza koji odgovaraju hiperfinoj strukturi H_{α} linije, Dopplerov profil na sobnoj temperaturi i spektar dobijen pomoću saturacione spektroskopije. Treba još napomenuti da nelinearne metode omogućavaju merenje širenja spektralnih linija usled sudara, unutar Dopplerove konture.



Slika 14. Lambov pomeraj kod H_α linije: a - kvantni nivoi i prelazi kod hiperfine strukture; b - Dopplerov profil na sobnoj temperaturi; c - spektar dobijen pomoću saturacione spektroskopije sa tečnim laserom kao izvorom zračenja

U molekularnoj spektroskopiji a naročito u IC oblasti, klasične metode spektroskopije ne daju dobru moć razlaganja. Tek pronalazak lasera je omogućio da se dobiju IC spektri molekula sa moći razlaganja 10^5 . Tabela 4 daje listu efekata kod molekularskih spektara koji mogu da se detektuju samo ukoliko se eliminiše Dopplerovo širenje. Do sada su, na primer, vršena merenja kvadrupolne hiperfine strukture molekula $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ i $^{189}\text{OsO}_4$. Magnetna interakcija između molekularskih angularnih momenata i nuklearnog spina prouzrokuje mnogo finije cepanje, reda veličine 10^3 - 10^5 Hz. Da bi se ovo merilo potrebne su moći razlaganja od 10^9 - 10^{11} . Do sada je uspešno merena magnetna hiperfina struktura vibraciono-rotacionog spektra $^{12}\text{CH}_4$ sa moći razlaganja od oko 10^{10} .

Tabela 4. Efekti u molekularskim spektrima koji mogu da se mere samo u odsustvu Dopplerovog efekta

E f e k a t	Moć razlaganja
Hiperfina struktura usled kvadrupolne interakcije	$10^6 - 10^8$
Sudarno širenje (na 133 Nm^{-2})	$10^7 - 10^8$
Hiperfina magnetna struktura	$10^9 - 10^{11}$
Izomerski pomeraj usled nuklearne eksitacije	$10^8 - 10^{10}$
Razlika u energetskim nivoima kod molekula koji obrću ravan polarizacije na levu i desnu stranu	$10^{14} - 10^{15}$

4. Z a k l j u č a k

U članku su opisane neke metode i primene laserske spektroskopije. Zbog ograničenog prostora bilo je neophodno da se izvrši izbor. Izostavljene su čitave oblasti kao na pr. Ramanova spektroskopija, multifotonski prelazi, polarizaciona i optogalvanska spektroskopija i dr. Još teže je bilo pomenuti razne primene, pa su i one navedene služile samo kao ilustracija metoda. Većina primena nije čak ni pomenuta. Na primer, još u uvodu je podvučena značajna uloga lasera za daljinsku detekciju i kontrolu zagadjenja atmosfere. U samom tekstu čitava ova oblast je izostavljena. Dalje, nije bilo reči o mnogobrojnim primenama u nuklearnoj fizici, kvantnoj metrologiji, hemijskoj kinetici, molekularnoj fizici, biologiji i na kraju u samoj kvantnoj elektronici. Pomenuli smo ovde samo metode pasivne laserske spektroskopije. Aktivna laserska spektroskopija (separacija izotopa i indukovane hemijske reakcije) je druga, po metodama slična, oblast u kojoj su publikovane desetine knjiga, veliki broj članaka, a svake godine se održava po nekoliko međunarodnih konferencija koje u svom programu obuhvataju ovu problematiku.

Zbog toga je na kraju ovog članka dat kratak spisak literature koji bi zainteresovanom čitaocu omogućio da se bolje upozna sa pojedinih metodama i primenama laserske spektroskopije.

L i t e r a t u r a

1. Laser Spectroscopy, I Proc.First Int.Conf. (Vail, Colorado, USA, June 25-29, 1973)Eds Brewer, R., Mooradian, A., Plenum Press (1974)
2. Laser Spectroscopy II, Proc.Second Int.Conf. (Megeve, France, June 23-27, 1975, Eds Haroche S., Pebay-Peyroula, J.C., Hansch, T.W., Harris, S.E., Springer-Verlag, Berlin (1975)
3. Laser Spectroscopy III, Proc.Third.Int.Conf.(Jackson Lake Todge, Wyoming, USA, 1977), Eds Hall, J.L.,Carlsen, J.L., Springer Verlag, Berlin (1977)
4. Laser Spectroscopy IV, Proc.Fourth.Int.Conf.(Rotach-Egern, W.Germany 1979) Eds.Walter, H., Rothe, K.W.,Springer Verlag, Berlin (1979)
5. Yoh-Han Pao, Optoacoustic spectroscopy and detection, Academic Press London (1977)
6. Letokhov, V.S., Chebotayer, V.P., Nonlinear laser spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin (1977)
7. Letokhov, V.S., Optics and Laser Technology, 9, 193 (1977); 9, 263(1977); 10,15 (1978); 10,129(1978); 10,175(1978); 10,247(1978); 11,13(1979)
8. Schawlow, A.L., J.Opt.Soc. 67, 160 (1977)
9. Hansch, T.W., Shawlow, A.L., Series, G.W., Scientific American 240,72 (1979)

Opšte o laserima:

1. N.Konjević, Uvod u kvantnu elektroniku, laseri, Naučna knjiga, Beograd(1981) i reference u ovoj knjizi.

