

Afstembare lasers zijn in een staat van volwassenheid gekomen, die het voor nietspecialisten makkelijker maakt om ermee te experimenteren. Zodoende lijkt het nuttig een overzicht te geven van moderne spectroscopische methoden. Onder de "Quantum Electronics" heerst de mening dat een van de belangrijkste toepassingsgebieden van lasers in de komende jaren in de chemie zal liggen, zowel in de analyse als in de synthese van moleculen.

Lijnbreedtes in absorptie en emissie

Bij het meten van de absorptie tussen twee niveaus van een atoom met een nauwbandige bron zijn er over het algemeen twee oorzaken die aanleiding geven tot spectrale verbreding. De eerste is de verstoring van de fase van het geïnduceerde dipoolmoment door bijvoorbeeld botsingen (breedte γ_C MHz) of de eindige levensduur van de niveaus (γ_N). In verdunde gassen overheerst γ_N , voor de Na-D-lijnen is zij ≈ 10 MHz. Deze verbreding wordt de homogene lijnbreedte genoemd.

De tweede oorzaak is een verschuiving van de resonantiefrequentie in vaste stoffen, bijvoorbeeld door onregelmatige kristalvelden en in gassen door de snelheid van het atoom. In het laatste geval spreken we van Doppler-verschuiving. Zij is gelijk aan $\Delta\nu = +v/\lambda$ waarin λ de golflengte van het licht en v de snelheidscomponent in de richting van de lichtvoortplanting is (tegengestelde richting geeft $\Delta\nu = -v/\lambda$).

Metten we nu met normale lineaire methoden de absorptie of emissie van een gas dan is het profiel de convolutie van de natuurlijke lijnvorm en het Doppler-profiel ten gevolge van de snelheidsverdeling van de atomen. In een gascel is deze de normale Maxwell-Boltzmann-verdeling. De resulterende Doppler-breedte is in de meeste gevallen vele malen de natuurlijke lijnbreedte. Voor de Na-D-lijnen is zij 1750 MHz bij 500 °K. Deze breedte is dus bij normale lineaire spectroscopie de beperkende factor. Zij kan geëlimineerd worden door gebruik te maken van atoom- of molecuulbundels, of van niet-lineaire spectroscopische

methodes met lasers. In niet-lineaire spectroscopie gebruiken we twee lichtbundels, al of niet van dezelfde frequentie.

In dubbelresonantiemethodes wordt één bundel, meestal een intense, gebruikt om een bepaalde groep atomen, bijvoorbeeld een bepaalde snelheidsgroep v , te exciteren. De andere bundel wordt gebruikt om de zo in deze atomen opgewekte dipolen af te tasten. Juist door het gebruik van lasers met hun grote helderheid en smalle bandbreedte zijn deze methodes mogelijk geworden.

Deze niet-lineaire methodes beperken zich uiteraard niet alleen tot absorptiemetingen. Zij kunnen ook bij emissie en verstrooiing (Rayleigh, Raman) toegepast worden.

Interactie straling/materie

In de lasers beschikken wij over een intense bron met een smalle frequentiebreedte. Het optische veld kan daardoor vaak klassiek beschreven worden. De beschrijvingswijze van de interactie van elektromagnetische straling met materie nabij resonantie-absorpties neemt zodoende een vorm aan die analoog is aan die in de kernspin-resonantie. Bloch-vergelijkingen met relaxatietermen worden gebruikt en zaken als verzadiging, vrije inductie, echo's, nutatie en adiabatische doorgang worden op de in kernspin-resonantie gebruikelijke methode beschreven. Enige verschillen zijn de spontane emissie, de lichtvoortplanting en diffractie-effecten en verder de onmogelijkheid om begrippen als spintemperatuur in te voeren.

Door de mogelijkheid een laserbundel te

*Dit artikel geeft de inhoud weer van de voordracht van dr. Bølger op 17 december 1976, tijdens het symposium over "Moderne lasertechnieken in de chemie". Het verscheen eveneens in het bijvoegsel van het Chemisch Weekblad van februari van dit jaar.

Eigenschappen van afstembare lasers ($1 \text{ cm}^{-1} = 30 \text{ GHz}$)

Type	Golflengte-gebied	Resolutie	Output
continue kleurstof laser	700-540 nm	0,2-10 MHz	80 mW
gepulste kleurstof laser	900-380 nm	30 MHz	100 kW
optische parametrische versterker	1- 11 μm	1 GHz	moelijk afstembaar
halfgeleider diode laser (PbSnTe, PbSSe, PbCdS etc.)	1- 34 μm	50 kHz	1 mW
spin flip Raman laser	5- 6 μm 9- 14 μm	1 MHz 300 MHz	1 W CW 1 kW gepulst
met lineaire methoden: verschil frequenties van twee lasers	I.R.	}	CW - 1 mW, gepulst meer
tweede harmonische of som frequenties	U V ($\frac{1}{2}\lambda$ kleurstof lasers)		

focuseren op microndiameters kan men met een bescheiden laser reeds grote elektrische veldsterkten bereiken. Wanneer de interactie met het atoom μE sterker wordt dan de energie-afstand tot een resonantie $h(\nu_L - \nu_a)$, waarin ν_L de laser-frequentie en ν_a de atomaire resonantie-frequentie is, worden niet-lineaire processen belangrijk resonanties verbreden of verschuiven (optisch Stark-effect) en meer-fotonprocessen spelen een rol.

Enige lasereigenschappen

De eigenschappen van lasers die in het volgende vooral een rol spelen zijn de brillantie en spectrale breedte. Ook de bandbreedte waarover afgestemd kan worden is van belang. Zoals gewoonlijk zijn deze eigenschappen complementair. Een laser met een breedte van 10 MHz is met uiterste moeite gelijkmatig af te stemmen over 30 GHz (1 cm^{-1}).

Voor de gepulste kleurstoflasers bestrijken een groot gebied en hebben een groot vermogen (bijvoorbeeld 50 kW, 30 MHz). De continue kleurstoflaser werkt in het geelgroen tot rood met bandbreedtes van 200 kHz tot 20 MHz (50 mW) afhankelijk van de uitvoering.

Het ultraviolette gebied kan bereikt worden door 2e harmonische generatie vanuit het zichtbare. In het niet-lineaire kristallen hangt de polarisatie namelijk niet lineair af

van het optisch-elektrische veld. Zodoende kan men hierin een lichtfrequentie ν in 2ν omzetten. Het vermogen in het U.V.-gebied is meestal een factor 100 lager. Voor het infrarood bestaan in smalle gebieden (rond 5 μ en 10 μ golflengte) efficiënte hogervermogen-lasers en spin flip Raman-lasers. De rest van het I.R.-gebied (tot $\approx 25 \mu$) wordt door laagvermogen halfgeleider-lasers afgedekt. Zij hebben vaak een zeer smalle bandbreedte (≈ 50 kHz) en kunnen afgestemd worden met de excitatiestroom. Het zou te ver voeren hier een uiteenzetting te geven over de werking van deze verschillende types laser. Hiervoor wordt verwezen naar de uitgebreide literatuur (1, 2) en naar een artikel van Frankena (3).

Lineaire spectroscopie

Hoewel in het voorgaande steeds lovend gesproken werd over de laser dient toch vermeld te worden dat de conventionele methoden met tralie, Fabry-Perot en Fourier-transform een grote rol blijven spelen. Wanneer geen extreem oplossend vermogen of gevoeligheid wordt verlangd, verdienen zij nog steeds de voorkeur door het bedieningsgemak en het grote golflengtebereik.

Lineaire absorptiemetingen met lasers zijn relatief eenvoudig. Bij gassen meet men het Doppler-profiel dat in het I.R.-relatief

Overzicht besproken spectroscopische methoden

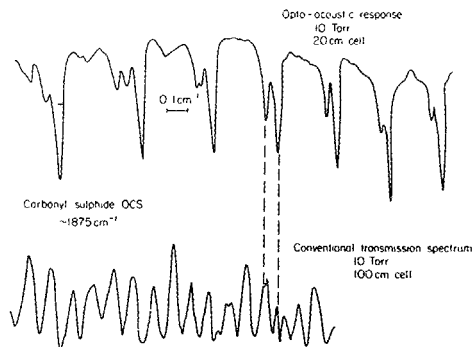
Methoden	Aard	Voor- en nadelen	Toepassing	
Conventionele methoden		bedieningsgemak, groot spectraal bereik resolutie $10 \text{ GHz} = 0,3 \text{ cm}^{-1}$		
Lineaire laser spectroscopie		resolutie volle materiaalbreedte gevoeligheid intracavity opto-acoustisch	αL tot 10^{-8}	
niet-lineaire spectroscopie				
snelheidsselectie	Saturated Absorption Spectroscopie	2 antiparallele bundels één afstembare laser	resolutie homogene lijnbreedte nadeel verzadigingsverbreding	hyperfijn structuren
	Polarization Induced Spectroscopie	1 circulair en 1 lineair gepolariseerde bundel antiparallel (zelfde γ_L)	resolutie homogene lijnbreedte gevoelig	stabilisatie lasers
	Fluor Line Narrowing	één laser één spectrometer	eventueel met P.I.S. (gevoeliger), ontrafelen van molecuulspectra, resolutie homogene lijnbreedte	molecuulspectra
	Absorption Line Narrowing	twee lasers met verschillende frequenties γ_L		
	Two Step Excitation			
	Two Photon Spectroscopie	1 of 2 lasers in gasen, 2 antiparallele bundels	resolutie homogene lijnbreedte, kan gevoelig zijn	verboden overgangen, hyperfijn structuren in gasen, botsings-effecten

De meeste methoden zijn gepulst te gebruiken van relaxatie-effecten en dergelijke.

smal kan zijn (30 MHz voor CO_2 op 10μ). Door de variatie van de laserenergie bij verstemming moet een dubbel bundel opstelling gebruikt worden.

Als voorbeeld toont figuur 3' spectra van de ν_3 -band van SF_6 gemeten met een PbSnTe diode laser. Het bovenste spectrum is gecalibreerd door superheterodyne-detectie met de nauwkeurig bekende P(14) CO_2 laserlijn. De pieken zijn reële absorpties en geen ruis (zie ook

Fig. 1. Verbeterde detectie. Spectra van OCS gemeten met foto-akoestische detectie (boven) geven veel meer details dan met conventionele transmissie (onder).



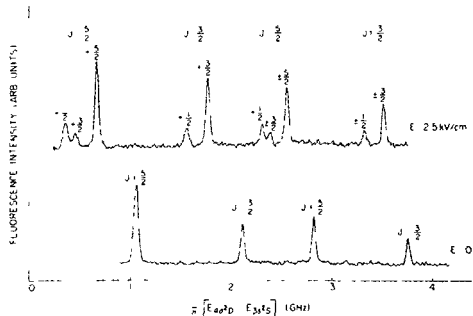


Fig. 2. Twee-fotonenspectra van de 3S-4S overgang in natrium onder zonder, boven met elektrisch veld. Niet alleen de Stark-splitsing maar ook de absolute verschuiving wordt gemeten.

$p=0$ trace).

De gevoeligheid voor absorptie kan orders van grootte verbeterd worden door het preparaat in de laser interferometer te plaatsen. Net boven de drempelwaarde voor laserwerking is de output zeer gevoelig voor kleine variaties in de verliezen van de interferometer. De ruis van het lichtversterkende laser medium is de beperkende factor. Voor verdere details zij verwezen naar het werk van Dönszelmann et al. (4). Absorpties met een factor $\alpha 1$ tot 10^{-6} kunnen gemeten worden.

Een principeel andere detectiemethode die deze gevoeligheden haalt is de **fotoakoestische**. Hierbij wordt de druk modulatie in een gas gemeten veroorzaakt door de absorptie. Niet een kleine afname van de transmissie van een sterke bundel. De variaties in de laser energie worden voor een deel onderdrukt door verzadiging van de absorptie. Een indruk van de verbetering van de fotoakoestische methode ten opzichte van een directe transmissiemeting krijgt men uit figuur 1. De spectrale details zijn veel beter opgelost en de signaal/ruisverhouding aanmerkelijk gunstiger.

Niet-lineaire spectroscopie

Door een groot atomen met dezelfde Doppler-verschuiving te selecteren kan de homogene breedte van deze groep gemeten worden. In de 'Saturated Absorption Spectroscopy' (S.A.S.) wordt de absorptie-

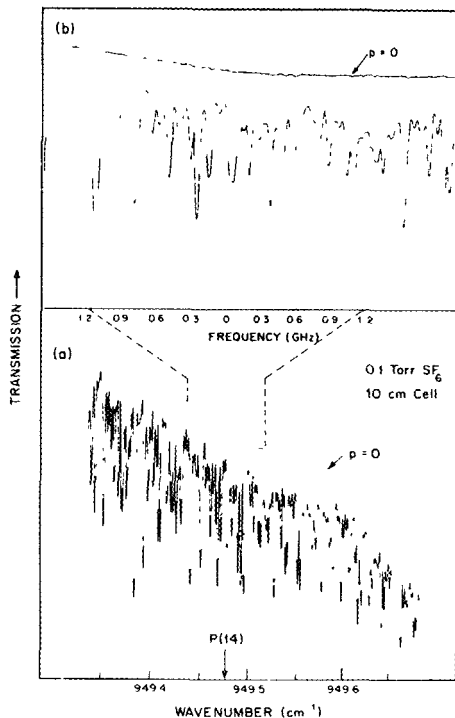


Fig. 3. Absorptiespectra in de ν_3 band van SF_6 nabij $10,5 \mu$ gemeten met een diodelaser. Het bovenste spectrum is gecalibreerd door superheterodyne-detectie met de nauwkeurig berekende P(14) CO_2 laserlijn.

cel door twee tegengesteld gerichte bundels van dezelfde frequentie ν_L belicht. Is $\nu_L \neq \nu_a$, de onverschoven atomaire resonantie, dan is voor de ene bundel de snelheidsgroep die voldoet aan $\nu_L = \nu_a + v/\lambda$ in resonantie, terwijl voor de andere bundel geldt $\nu_L = \nu_a - v/\lambda$. Beide bundels zien verschillende snelheidsgroepen tenzij $v = 0$ oftewel $\nu_L = \nu_a$. Indien nu één der bundels zo sterk is dat de absorptie verzadigd wordt, dus wanneer meer overgangen geïnduceerd worden dan er terug relaxeren, zal de andere bundel een verminderde absorptie ondergaan als hij dezelfde atoomgroep aanpakt. Dus voor $\nu_L = \nu_a$. De resolutie die bereikt kan worden is de homogene lijnbreedte plus een breedte veroorzaakt door het verzadigde optische pad.

In figuur 4 ziet men een opstelling voor dit soort metingen. Uiteraard moeten de twee bundels elkaar in de cel overlappen. De breedte van de absorptiedip in het getoonde spectrum van waterdamp is in dit experiment hoofdzakelijk door de laser bepaald.

De kampioenen in resolutie zijn thans Barger en Hall (5) die een resolutie bereikten van 300 Hz en zo voor de $C^{12}H_4$ hyperfijn-lijnen bij $3.3 \mu m$ de terugstoot doublet van het foton van 2163 Hz konden oplossen (figuur 5) (5).

Deze methode kan weer aanmerkelijk gevoeliger gemaakt worden ($\approx 10^4$ maal) door niet de intensiteitsvariaties maar de polarisatie van de aftastbundel te meten. Als de sterke bundel circulair gepolariseerd is, dan zal door absorptie het medium ook circulair anisotroop worden. De lineaire polarisatie van een aftastbundel ondervindt dan een rotatie die dispersieachtig van vorm is. Dit verschijnsel wordt 'Polarization Induced Spectroscopy' (P.I.S.) genoemd. Bij gekruiste polarisatoren wordt het gedetecteerde signaal door het medium gegenereerd en varieert kwadratisch met het aantal deeltjes. Parasitaire dubbele breking in de celvensters beperkt de gevoeligheid. Variaties van S.A.S. en P.I.S. treden op wanneer het systeem meerdere niveaus heeft waartussen overgangen geïnduceerd kunnen worden. De methoden hebben vooral hun nut bewezen bij het ontrafelen van complexe molecuulspectra met vele vibronische niveaus (6, 7, 8). Een relatief sterke nauwbandige laser exciteert slechts een bepaalde snelheidsgroep vanuit multiplet 1 naar multiplet 2 zoals aangegeven in figuur 6. Zijn de relaxaties hierin langzaam dan zal de fluorescentie naar niveau 3, of naar de grondtoestand slechts vanuit dit ene niveau vertrekken en een aanmerkelijk eenvoudiger spectrum hebben. Dit wordt 'Fluorescence Line Narrowing' genoemd en wordt veel in vaste stof-spectroscopie gebruikt.

Meten we de absorptie c.q. geïnduceerde emissie van niveaus 2 naar 3 met een tweede afstembare laser dan meten we deze overgangen weer met de homogene lijnbreedte. Immers slechts atomen uit één snelheidspakket werden naar niveaus

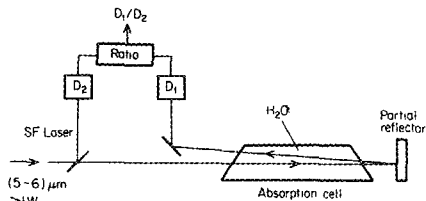
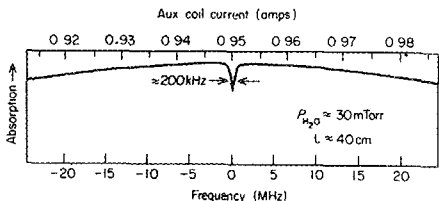


Fig. 4. Opstelling voor S.A.S. (Saturated Absorption Spectroscopy) en hiermee gemeten waterdampspectrum. Het brede verloop van de absorptie is het normale Dopplerprofiel.

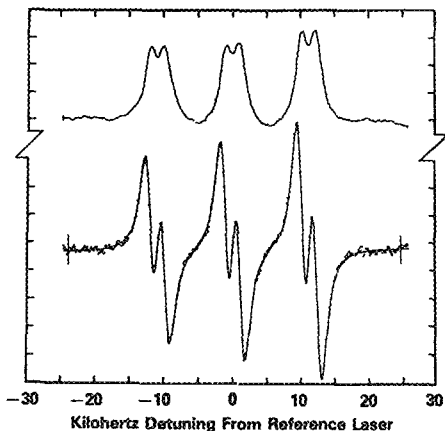


Fig. 5. Saturated Absorption Spectrum (afgeleide onder) van de drie hoofdhyperfijn-lijnen van $12 CH_4$. De recoil doublet is duidelijk aanwezig.

2 geëxciteerd. Deze metingen worden tweestap-excitatie (figuur 7b) of absorptielijnversmalling (A.L.N., figuur 7a, c) genoemd. De verbreding van de resonanties hangt er nog vanaf of beide lasers parallel of antiparallel zijn. Zonder verzadiging meten we met parallelle lasers de breedte $\gamma_1 + \gamma_2$ en met antiparallelle bundels $\gamma_1 + \gamma_2 + 2\gamma_3$. Figuur 8 toont deze effecten voor de situatie als in

figuur 7a.

Evenals bij P.I.S. kan met voordeel een polarisatie-identificatie aan de overgangen gegeven worden door één laser circulair te polariseren en van de andere laser de draaiing van de lineaire polarisatie te meten.

Twee-fotonenspectroscopie

De situatie wordt anders als in figuur 7 het niveau 2 niet-resonant is maar zijn rol virtueel meespeelt. Is $\nu_{L1} \neq \nu_2 - \nu_1$, maar in de situatie van figuur 7a wel

$\nu_{L1} - \nu_{L2} = \nu_3 - \nu_1$ dan spreken we van het Raman-effect. In de situatie figuur 7b krijgen we een resonantie als $\nu_{L1} + \nu_{L2} = \nu_3 + \nu_1$ die we twee-fotonen-resonantie noemen. Doordat niveau 2

niet resonant is neemt het twee-fotonen-matrixelement omgekeerd evenredig met de verstemming van het tussen-niveau af. Uiteraard moeten beide niveaus dezelfde pariteit hebben. Door de grote interesse die met lasers bereikbaar is, zijn deze dipool verbonden overgangen goed te meten en vele resultaten in vloeistoffen en vaste stoffen zijn gepubliceerd. In gassen heeft deze methode een extra charme. Beschouwen we weer de situatie waarin een gascel door twee antiparallelle bundels beschenen wordt. Een atoom met snelheid v ziet ten opzichte van de ene laser de frequentie $\nu_{L1} - v/\lambda_1$ en ten opzichte van de andere $\nu_{L2} + v/\lambda_2$,

voor twee-fotonenresonantie geldt $\nu_3 - \nu_1 = \nu_{L1} + \nu_{L2} + v(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)$, hetgeen voor $\nu_{L1} = \nu_{L2}$ onafhankelijk van de snelheid is. Er is geen Doppler-verbreding en alle atomen dragen bij tot het signaal. Met deze methoden zijn hyperfijn-structuren van Na, Stark-effecten, Zeeman-effecten, botsingsverbredingen en verschuivingen enzovoorts gemeten, zie figuur 2. Hansch et al.(9) hebben in waterstof de frequentie van de 1S naar 2S twee-fotonenovergang vergeleken met de Lyman-lijn (factor 2). Dit heeft een nauwkeuriger waarde (factor 10) van de Rydberg-constante opgeleverd. Ook de Lamb-verschuivingen van waterstof en deuterium zijn nauwkeurig bepaald.

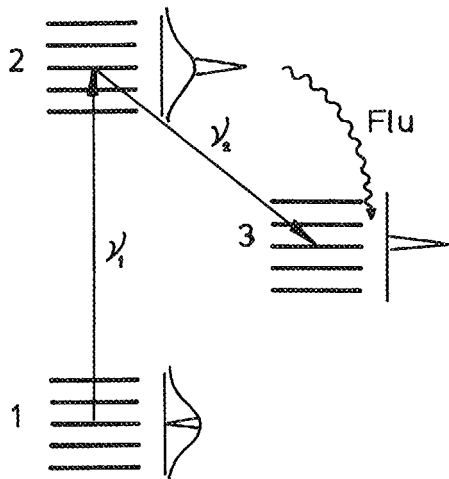


Fig. 6 Beïnvloeding van niveaubezettingen met een sterk laser ν_1 bij een complexe verdeling van niveaus. Op ν_2 meet men fluorescentie of geïnduceerde emissie vanuit één enkel niveau in multiplet 2. De smalle dip is de groep atomen met een snelheid $v = 0$.

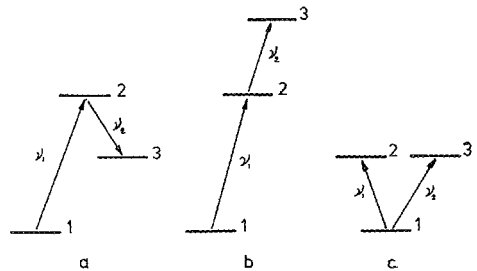


Fig 7. Mogelijke ligging van energieniveaus bij meerbundelexperimenten a) absorptie geïnduceerde emissie, b) tweestaps-absorptie, c) tweemaal absorptie vanuit hetzelfde niveau.

Coherente spectroscopie

Met coherente effecten als foton-echo's en vrije inductie is het mogelijk relaxatie-effecten te meten en fourier-transformspectroscopie te doen. Voor deze methoden zij verwezen naar de literatuur (1).

Raman-spectroscopie

Algemeen bekend zal zijn de renaissance in de Raman-spectroscopie door excitatie met een laser in plaats van een incoherente lichtbron. Een beperking blijft de

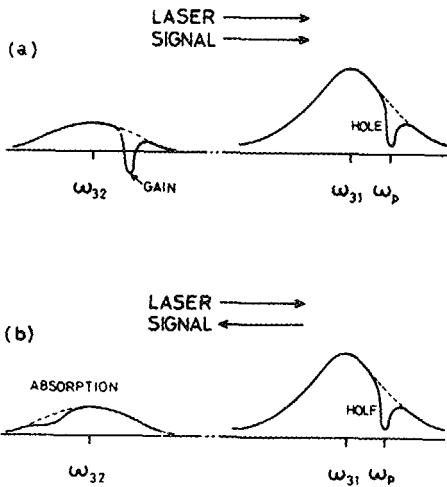


Fig. 8. Absorptie lijnprofielen (links) onder invloed van een sterke bundel op frequentie voor het 3-niveau systeem van figuur 7a. a) pomp en signaal parallel, b) pomp en signaal anti-parallel

fluorescentie van het preparaat en de resolutie. Verbeteringen worden verkregen door met twee lasers te werken, de ene op de Raman verschoven frequentie ($\nu_L - \nu_R$) van de andere (ν_L). Eén methode meet de polarisatie-rotatie op de Stokes-lijn ten gevolge van circulair gepolariseerde excitatie zoals bij P.I.S. Door het goed gecollimeerd zijn van de aftastbundel detecteert men weinig fluorescentie en strooilicht. Men kan een grote resolutie bereiken, veel resultaten zijn echter nog niet gepubliceerd. In een andere methode (CARS) genereert men de antistokes-lijn via een hogere orde Raman-effect waarbij tweemaal een laserfrequentie ν_L en eenmaal een laser op de Stokes-frequentie $\nu_L - \nu_R$ wordt gebruikt zodat $\nu_L - (\nu_L - \nu_R) + \nu_L = \nu_L + \nu_R$. Het effect is kwadratisch in de Raman-susceptibiliteit χ_R en deeltjesaantal. Hierdoor zijn lage concentraties moeilijk te meten en spelen interferentie-effecten ten gevolge van de χ_R van een oplosmiddel een rol. Door detectie op de anti-Stokes-golflengte wordt fluorescentie licht (langgolvi-ger) geëlimineerd.

Slot

Een aantal zaken is in het voorgaande niet aan de orde gekomen. Te weten de absolute frequentie-calibratie van enige I.R.-laserlijnen (103), "beam foil"-technieken en dergelijke. Zonder uitpuittend te zijn hebben we geprobeerd de algemene gedachtenlijn achter de moderne laserspectroscopie te doen overkomen.

Voor bepaalde problemen is nog geen oplossing gevonden. Zo blijft het goed meten van grote absorpties ($\alpha_1 > 5$) moeilijk. Verder is intens I.R.- en U.V.-licht, afstembaar over een redelijk gebied: in een groot gedeelte van het spectrum niet voorhanden. Voor Raman-metingen zou men grotere gevoeligheden wensen. Het totaalbeeld dat men van deze nieuwe spectroscopische technieken krijgt is dat wezenlijk nieuwe dimensies zijn toegevoegd aan de conventionele methodes.

LITERATUUR

1. Laser spectroscopy of Atoms and Molecules ed. H.Walther (1976) Springer-Verlag.
2. Laser Spectroscopy: R.G.Brewer, A.Mooradian 1973, Plenum press.
3. H.J.Frankena, Ned. Tijdschrift voor Nat. 42 (1976), 83.
4. Dönszelmann A., Neyzenr J., Benschop H., Physica C 38 (1976) 389.
5. Hall J.L., Borde L.J., Uehara K., Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 1339.
6. Hänsch T.W., Levenson M.D., Schawlow A.L., Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 946.
7. Sorem M.S., Schawlow A.L., Opt. Comm. 5 (1972) 148
8. Kaminsky E.M.E., Hawkins R.T., Kowalski F.V., Schawlow A.L., Phys. Rev. 36 (1976) 671.
9. Hänsch T.W., Lee S.A., Wallenstein R. and Wieman C., Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 307.
10. Sokoloff D.R., Sanchez A., Osgood R.M., Javan A., Appl. Phys. Lett. 17 (1970) 257.