

AVANCES EN LA ESPECTROSCOPIA OPTICA

por el

ILMO. SR. D. EUSEBIO BERNABÉU MARTÍNEZ

Excmo. Sr. Presidente,
Excelentísimos e Ilustrísimos señores Académicos,
Señoras, señores:

Me resulta sumamente grato tener la oportunidad de incorporarme como miembro numerario de esta docta Corporación. Y ello porque sé de las buenas cualidades humanas y labor científica de los que constituyen hoy esta Academia y de los que les han precedido. Deseo, y en ello va mi empeño, hacerme acreedor de tan nobles atributos.

Mi pensamiento, en estos momentos, va hacia todos aquellos que a lo largo de mi camino han conformado mi actitud ante la vida y contribuido a mi realización. De ellos quiero mencionar a mis padres, a mis profesores y en particular a mi maestro Excmo. Sr. D. Justiniano Casas, de quien me honro en ser discípulo, y cuya honestidad, quehacer científico, entrega universitaria y empuje son para mí continua guía. Gracias por todo lo que me habeis dado, pero no por ello deseo consideréis concluida esta tarea. Guardo una especial dedicación para Alicia, con quien tengo la suerte de compartir la existencia y en la que nos une unos mismos anhelos.

Una obra científica rara vez es patrimonio de una sola persona sino que conlleva el aporte de todo un equipo, por ello en la labor que he podido desarrollar hasta ahora quiero destacar la participación de todos mis colaboradores y de estos, especialmente, a mis primeros discípulos hoy profesores Corbalán y Rebolledo, quienes tuvieron la osadía de vincularse a mi tarea investigadora cuando ésta era casi tan sólo un proyecto. Para todos ellos mi reconocimiento a su labor.

Ilustrísimos Académicos, podeis estar seguros que la elección que habeis hecho de mí persona para ser miembro de esta Academia constituye para mí un verdadero estímulo y que pienso sabré hacer honor a la confianza que habeis depositado en mí. Por ello, deseo manifestar mi voluntad de mantener y acrecentar en mí un espíritu de entrega y trabajo como el que siempre ha regido en esta Corporación.

Y con esto paso a mi disertación sobre el tema *Avances en la espectroscopia óptica*.

1. INTRODUCCION

La espectroscopia óptica tiene su origen en la conocida experiencia de I. Newton¹ en la que mediante un prisma obtuvo la dispersión de la luz solar. Posteriormente fueron muchos y significativos los avances realizados², pero en esencia lo que hoy convenimos llamar espectroscopia convencional utiliza de hecho sistemas con el mismo esquema fundamental que utilizara Newton: una fuente de luz, un medio dispersor y un detector. La sustitución o mejora de los elementos constituyentes de los sistemas espectroscópicos, la extensión o ampliación de su dominio espectral, fue haciendo que la espectroscopia óptica se diversificase dando origen a diferentes denominaciones según sus características peculiares, por ejemplo las que hoy conocemos como espectroscopia de emisión, de absorción, de fluorescencia, de prismas, de red, interferencial visible, ultravioleta, infrarroja, Raman, etc. Paralelamente a este desarrollo el uso de la espectroscopia fue ensanchándose, pudiéndose hoy asegurar que la espectroscopia óptica es la parte de la óptica que más generosamente a contribuido a la física y a las ciencias en general. Así, de los estudios primarios de los espectros atómicos nacería la física atómica y en gran medida fué y es un estímulo para el desarrollo de la mecánica cuántica; los químicos encontraron pronto su utilidad en la identificación de elementos y compuestos, y posteriormente en el análisis estructural de los mismos; la física molecular, la astrofísica, la física de la materia condensada, y otras muchas parcelas de la física y de la ciencia han hallado en la espectroscopia óptica potentes herramientas de trabajo, en muchos casos irremplazables. Hasta tal punto, que hoy resultaría extraño encontrar una entidad que realizara investigación científica, control industrial o asistencia médica, que no disponga en alguno de sus departamentos o secciones de algún instrumento espectroscópico.

En los últimos veinte años la espectroscopia óptica se ha salido del marco convencional a que antes he aludido para buscar nuevos métodos espectroscópicos, basados en los propios fenómenos de interacción de la luz con la materia y en el análisis de la naturaleza de la radiación. Es con esta nueva metodología con la que se ha llegado a la realización de láseres, nuevas fuentes de luz que han motivado una profunda revolución en la investigación en óptica y cuyas aplicaciones se ha hecho sentir en muy diferentes áreas de las ciencias de la naturaleza y de la industria.

El estudio de los procesos de interacción de la radiación con la materia, la aparición del laser y el análisis de la naturaleza de la luz decantó en una nueva parcela de la óptica: la óptica cuántica, en cuyo seno conviene incluir hoy a la espectroscopia óptica.

Es mi propósito en este discurso dar cuenta de los avances que la espectroscopia óptica ha tenido en estas dos últimas décadas, su situación actual y los posibles derroteros futuros. Para ello daré cuenta de los principales métodos ópticos actualmente en uso, junto con los principios que los informan, señalado también aquellos resultados que por su relevancia conceptual o aplicada he considerado oportunos.

El objetivo en la mejora de los sistemas espectroscópicos ha sido siempre conseguir un poder resolutivo espectral más elevado en un intervalo espec

tral libre lo más amplio posible, cuyos valores límites teóricos podían considerarse como alcanzados para sistemas de tipo convencional. Por eso las investigaciones de estos últimos tiempos vienen marcadas por el signo de idear métodos que reduzcan u obvien los efectos limitadores de la espectroscopia convencional, y que pueden concretarse en dos:

- el ensanchamiento Doppler de las líneas espectrales y
- la función instrumental de transferencia espectral.

2. DETECCION OPTICA DE RESONANCIAS HERTZIANAS. BOMBEO OPTICO

La idea de aminorar el primero de estos efectos fué el principal acicate del desarrollo de la espectroscopia de radiofrecuencias (RF), ya que en el rango óptico ($\nu_0 \sim 10^{15}$ Hz) el ensanchamiento Doppler viene a ser del orden del GHz ($\delta\nu \sim 10^9$ Hz), mientras que para bajas frecuencias (\sim GHz) es pequeño, y a menudo despreciable, frente a otros ensanchamientos debidos a la anchura natural o a procesos relajantes.

Si bien históricamente la primera transición de radiofrecuencia fué observada por Cleeton y Willians en 1934 al encontrar la banda de inversión del NH_3 en los 1.25 cm, serían Rabi y Ramsey los que con sus experiencias de resonancias en haces moleculares sentarían una buena base para esta nueva espectroscopia, que encontró su época dorada con la aplicación, al término de la segunda guerra mundial, de las técnicas del radar y que condujo al nacimiento de las espectroscopias de resonancia paramagnética electrónica EPR de la mano de Zavoisky en Kazan y la de resonancia magnética nuclear, simultáneamente concebidas por Purcell, Towe y Pound en Harvard, y Bloch y col. en Stanford.

En este estadio, A. Kastler y J. Brossel³ sugieren un método para extender las resonancias de radiofrecuencias a los estados excitados de los átomos, en los que por una excitación óptica de dirección y polarización convenientes se alcanza una población selectiva en sus niveles Zeeman o de estructura hiperfina. Esto a su vez da lugar a una polarización de las líneas ópticas emitidas junto a una anisotropía espacial de la emisión de luz, que se despolarizan, haciéndose isotropa la emisión de luz cuando tienen lugar transiciones de radiofrecuencia entre los niveles del estado excitado, por lo que estas resonancias pueden detectarse por análisis de la polarización o de la isotropía de la emisión de luz. Algo más tarde, A. Kastler⁴, ahondando en el ciclo de excitación + estado excitado + desexcitación + estado fundamental (o metaestable), introduce la posibilidad de generar *orientación* (polarización) o *alineamiento* (anisotropía) en una asamblea de átomos, por transferencia del momento angular transportado por un haz de luz polarizada resonante. Con este proceso, que hoy conocemos por *bombeo óptico*, pueden obtenerse en equilibrio dinámico distribuciones de poblaciones atómicas diferentes de la de equilibrio térmico. La observación de las características de la luz absorbida o reemitida por la asamblea atómica bombeada ópticamente permite en las décadas de los sesenta y setenta la puesta en marcha de muchas líneas nuevas de investigación

* $\delta\nu/\nu_0 = .78 \times 10^{-6} \sqrt{T/M}$, (en K y u a m, respectivamente).

sobre estructura atómica, fenómenos de colisión interatómica e interacción entre átomos y el campo de radiación.

El desarrollo de las ideas de Kastler condujo a que la aún naciente espectroscopia de radiofrecuencias encontrase en la óptica su más sensible y sencillo método de detección. Pero esto que en sí ya es mucho, se vió complementado por una serie de experiencias -algunas calificadas de cruciales como las de "light shift"⁵- que si no señalan el nacimiento de la óptica cuántica, sí denotan su mayoría de edad como ciencia. Conceptualmente hablando, la idea de inversión de población y de bombeo óptico conformaron también un aporte necesario hacia la realización del primer láser⁶. Todo ello, junto a una entrega científica y conducta universitaria ejemplares, condujo a que la Academia sueca concediese al Prof. Kastler el Premio Nobel de Física en 1966.

Quiero señalar ahora las aportaciones conceptuales, desde mi punto de vista las más importantes, que han tenido lugar en estos últimos años en la investigación en bombeo óptico. De ellas, la principal -en cuanto marca la pauta de todas las posteriores- son los trabajos de J.P. Barrat y C. Cohen-Tannoudji⁷, quienes realizan una teoría cuántica del bombeo óptico, en la que el campo de radiación óptico es tratado cuánticamente, mientras que el campo de radiofrecuencia lo es clásicamente. Introducen, asimismo, la noción de polarización "coherente" capaz de generar "coherencia hertziana" entre los subniveles magnéticos de los átomos. Como estas experiencias tienen lugar con ensamblajes atómicos, el formalismo mecanocuántico de la matriz densidad es el adecuado y en él encuentra clara expresión el concepto de coherencia atómica. Es dentro de esta temática donde se encuentra uno de nuestros primeros trabajos⁸ en el que fijamos las condiciones de reparto espectral que debe tener un haz de luz para generar "coherencias hiperfinas" en una asamblea atómica. Posteriormente, y con un tratamiento y lenguaje equivalente se han aplicado a los procesos de interacción de luz coherente (en el estricto sentido de la óptica) con la materia dando origen a una rica y variada fenomenología⁹ en gran parte aún sin explicar, e incluso sin estudiar.

En cualquiera de los tres casos señalados, la "coherencia" (en la polarización, en la repartición espectral, o en la propiamente óptica) del campo de radiación se transfiere por medio del proceso de interacción al sistema atómico, generando en él una coherencia atómica, que resulta ser una superposición coherente de estados atómicos. Estas coherencias atómicas, al igual que las propiamente ópticas del campo de radiación, se manifiestan en fenómenos interferenciales de los que buena muestra son las variaciones de la intensidad de luz transmitida o de fluorescencia en función de la frecuencia del campo de radiofrecuencia.

Ahora bien, para conseguir una superposición coherente de estados atómicos en fase en toda la asamblea no es siempre preciso, caso de la coherencia hertziana por ejemplo, la aplicación de un campo de radiofrecuencia; existen casos en los que algunos subniveles atómicos de un estado excitado bajo la perturbación de un campo estático externo (habitualmente magnético) presentan para ciertos valores de éste un mismo valor en su energía. En estas condiciones, si estos subniveles son excitados coherentemente por un mismo proceso de inte-

racción con un haz de luz de polarización adecuada, se obtiene una superposición coherente entre esos subniveles atómicos, y los fenómenos interferenciales se manifiestan en la intensidad de luz de fluorescencia, que varía en torno a esos ciertos valores del campo externo. El hecho de que en un diagrama de energía-campo estático algunos subniveles se corten en determinados puntos hace que se conozca este método espectroscópico como de *cruzamientos de niveles*. Método que en realidad consiste en una extensión realizada por F.D. Colegrove y otros¹⁰ del fenómeno de variación de la fluorescencia en torno a un valor nulo del campo externo, observado hace bastantes años por W. Hanle¹¹. Este método de los cruzamientos de niveles ha sido aplicado a diferentes estados de gran cantidad de elementos atómicos y sistemas moleculares. De la medida de los puntos de cruzamientos y por ajuste teoría-experiencia pueden determinarse con mucha precisión ($\sim 10^{-8}$) constantes de estructura atómica y molecular. De las formas de las señales pueden obtenerse vidas medias, tiempo de colisión de mecanismos relajantes, etc. con errores del orden del 1%. En esta línea nos planteamos conceptualmente la posibilidad de detectar cruzamientos de niveles en estado fundamental, llegando a la conclusión de que estos eran detectables por un proceso de absorción o de fluorescencia¹², resultados a los que simultáneamente también llegó C. Cohen-Tannoudji y col.¹³. En el plano experimental también hemos contribuido con nuestros trabajos¹⁴, y actualmente estamos desarrollando un método en el que la excitación coherente es producida por una descarga capacitiva de radiofrecuencia¹⁵.

La imposibilidad de cruzarse subniveles de igual tercera componente del momento magnético angular total se debe a una perturbación estructural que acopla dichos subniveles. Esto lleva consigo, en ciertas condiciones experimentales, también a una variación de la intensidad de luz de fluorescencia en torno, en este caso del punto de anticruzamiento. Este efecto fué puesto de manifiesto accidentalmente en 1963 por T.G. Eck, L.L. Foldy y H. Wieder¹⁶ en el curso de una experiencia de cruzamientos de niveles, pero una explicación bastante realista no se ha tenido hasta la dada hace pocos años por D.H. Levy¹⁷. Los *anticruzamientos de niveles* constituyen hoy un método espectroscópico aplicable en muchos casos en que no lo son el de cruzamiento de niveles, y en otros es complementario del de cruzamiento de niveles o del doble resonancia. Recientemente se ha extendido su aplicación a los llamados anticruzamientos de orden superior¹⁸, y por nosotros a situaciones de anticruzamientos de más de dos subniveles, anticruzamientos múltiples¹⁹.

Otro orden de experiencias de bombeo óptico son las de transiciones múltiples, iniciadas por J.M. Winter²⁰, que en estos últimos diez años han sido motivo de fuerte controversia respecto a la validez de las diferentes teorías para explicarlas, discusión que fue zanjada con las experiencias de E. Arimondo, R. Corbalán y G. Moruzzi²¹ y que apuntan en la línea de la teoría de C. Cohen-Tannoudji y S. Haroche²² del átomo vestido. Es ésta una teoría completa que trata paralelamente los fotones ópticos y de radiofrecuencia, lo que permite la interpretación simultánea de los dos mencionados tipos de resonancias y obtener sus posiciones, intensidades, ensanchamientos, variaciones radiativas (light shifts), y modulaciones que aparecen en la señal óptica detectada. Bajo esta concepción, un átomo acoplado con el campo de radiofrecuencia,

suficientemente intenso para no tratarlo como una perturbación, constituye un todo que es el átomo vestido de fotones de radiofrecuencia, siendo éste el sistema con el que interaccionan los fotones ópticos. El sistema átomo vestido presenta muy particulares nuevos efectos: su factor de Landé puede hacerse variar respecto del átomo desnudo, e incluso hacer que sea nulo, lo que introduce fuertes modificaciones en el efecto Hanle y la aparición de un efecto equivalente al de Autler-Townes²³.

En resumen, los métodos ópticos de la espectroscopia de radiofrecuencias han suministrado y suministran muy fructíferos resultados sobre la estructura de núcleos, átomos, iones y moléculas, así como son una poderosa herramienta para el estudio de colisiones interatómicas y de la física de superficies²⁴. Particularmente, el estudio de colisiones de alcalinos con gases nobles^{25,26} y moléculas sencillas²⁷ es uno de los temas que con más ahínco nos hemos dedicado y de los que hemos obtenido valiosas informaciones sobre coeficientes de difusión, secciones eficaces de desorientación electrónicas y nuclear, de intercambio de spin y de formación molecular. Recientemente, preocupados por la extracción de información sobre las colisiones interatómicas con el alcalino en estado excitado²⁸ hemos llevado a cabo con J. Pelayo, una delicada experiencia sobre la orientación de un vapor atómico en campo magnético intermedio y con la necesaria participación de bombeo óptico con luz blanca²⁹.

Quiero resaltar aquí, que si bien la investigación en este campo no es costosa, sí conlleva inexorablemente una tecnología delicada y minuciosa que cada grupo de trabajo se ve necesitado de desarrollar y hacerla propia. Por ello hemos dedicado obligada atención al desarrollo de un buen número de técnicas experimentales, de métodos de cálculo y diseño de instrumentos, equipos e instalaciones. De ellos me parece oportuno mencionar, quizá porque sean unos de los últimos frutos, el estudio sobre la influencia de la estructura y dimensiones del haz detector en la observación de transitorios de relajación de los efectos debidos a la difusión³⁰, lo que no ha liberado de no pocas incertidumbres e imprecisiones en la interpretación de resultados experimentales; y también aún más reciente el método dinámico de determinación de elementos de matrices de Müeller por análisis de Fourier³¹, que esperamos permita entre otras cosas el estudio de las propiedades de polarización óptica de medios bombeados ópticamente.

Respecto a aplicaciones, aparte de las propiamente físicas ya expresadas, son significativas³² las de determinación de momentos magnéticos nucleares y de las propiedades de anisotropía de radiación γ , la realización de sistemas de modulación en láseres de sólidos, y también el seguimiento de concentraciones de radicales libres en reacciones químicas por bombeo óptico hace posible el estudio de la cinética de reacciones complejas y permite determinar la energía de activación y valores de las constantes de equilibrio. Igualmente existen aplicaciones tecnológicas, fundamentalmente metrológicas, que se basan en el bombeo óptico. Tal es caso de construcción de magnetómetros de precisión de 10^{-7} en medidas relativas y 10^{-6} en medidas absolutas. Magnetómetros que se han aplicado en la medida de las variaciones locales y temporales del campo magnético terrestre, y del campo magnético en la Luna y en la alta atmósfera. En esta línea resulta espectacular las medidas de C. Cohen-Tannoud

ji y J. Dupont-Roc³³ en muy pequeños campos magnéticos, del orden 10^{-9} G, que les ha permitido detectar el campo magnético producido por la orientación nuclear de átomos de ^3He , e incluso obtener el primer magnetograma del cerebro humano. Los relojes atómicos por bombeo óptico constituyen asimismo hoy la más precisa ($\sim 10^{-12}$) y absoluta técnica de medida de tiempo, cuya realización industrial está basada principalmente en los trabajos de M. Arditi³⁴. En esta misma línea, los recientes trabajos de M. Arditi y J.L. Piqué³⁵ han hecho posible la realización de un reloj atómico que funciona con un haz de átomos de cesio en la transición "0-0" y es excitado por un haz luminoso proveniente de un laser continuo y sintonizable de GaAs.

3. ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUCION

Los sistemas dispersivos espectrales tienen en los dispositivos interferenciales de orden interferencial elevado el límite del poder resolutivo espectral. De ellos el interferómetro Fabry-Perot es el que en disposición de espectrómetro de medida directa alcanza mayor resolución, con una luminosidad elevada. Sin embargo, en el análisis de perfiles espectrales de líneas ópticas, principalmente de estructura hiperfina, la influencia de la función instrumental de transferencia espectral es marcadamente significativa. Ello justifica la necesaria preocupación de los espectroscopistas hacia el estudio de la función instrumental de los espectrómetros Fabry-Perot. En esta línea son de mencionar los trabajos de P. Jacquinot y su escuela³⁶. También nosotros para las determinaciones de los coeficientes de absorción de líneas espectrales perturbadas por gases³⁷ y en análisis de perfiles espectrales generados por plasmas³⁸ nos hemos visto obligados a acometer trabajos en este sentido. Concretamente, J.M. Alvarez³⁹ concluye que disponer un espectrómetro Fabry-Perot en condiciones tal que su función instrumental sea una función de Voigt resuelve fácilmente los problemas de deconvolución del perfil espectral, y más comodamente si se utiliza una aproximación analítica suficientemente buena de la función de Voigt, como la por él introducida.

Los avances técnicos, principalmente en el tallado de soportes, la elaboración de multicapas de dieléctricos y sistemas mecánicos de montura han hecho posible la reducción de la anchura de la función instrumental³⁶; también muy decisivo ha sido la utilización de dispositivos piezoeléctricos de barrido, que han superado con creces a los mecánicos de presión y magnetoestricción, obteniéndose barridos espectrales en 10 mseg.⁴⁰, así como la realización de dispositivos de estabilidad por realimentación⁴¹ y de estabilización espectral⁴². No obstante, uno de los más serios problemas de la espectrometría Fabry-Perot radica en su moderado contraste ($< 10^4$), por lo que la posibilidad de detectar pequeñas señales en presencia de grandes señales (caso de líneas satélites, pías de líneas, componentes Raman y Brillouin, etc.) es limitada. No hace mucho, J.R. Sandercock⁴³ de la RCA ha sugerido el uso del montaje multipaso que permite alcanzar contrastes superiores a 10^8 , por lo que el montaje en multipaso constituye un futuro cierto de la espectrometría Fabry-Perot.

Conceptualmente, el considerar al interferómetro Fabry-Perot como un resonador óptico abierto condujo a A.L. Schawlow y C.H. Townes⁴⁴ primero, y a

A.G. Fox y T. Lee⁴⁵ algo más tarde, a sentar las bases del estudio de formatos de resonadores ópticos, entre los que destaca el resonador confocal o Fabry-Perot esférico de P. Connes⁴⁶, dispositivo de reducida sensibilidad a desajustes angulares, que lo ha hecho popular en la construcción de láseres. Quizá hoy la preocupación más seria de esta área está en el desarrollo de cavidades resonantes para láseres de ultravioleta lejano y rayos X, y de láseres de colorantes (dye lasers), pues son un esperanzado futuro unos, y constituyen los otros la piedra angular de la espectroscopia contemporánea de muy alta resolución. Concretamente la realización de dispositivos de barrido espectral sintonizado y de estabilidad en frecuencia de la radiación emitida son una obsesión de los fabricantes. En esta misma línea nosotros acabamos de analizar los efectos que la desintonización de un selector intracavitario produce sobre la localización de los máximos de intensidad transmitida y de los modos de una cavidad resonante⁴⁷.

No obstante, los espectrómetros como los que acabamos de considerar presentan dos serios inconvenientes derivados de su alto poder resolutivo espectral que obliga de una parte a intervalos ópticos elevados, que conllevan intervalos espectrales pequeños, lo que a su vez implica el fraccionamiento de espectros con monocromadores o selectores espectrales previos, y de otra a trabajar con una función instrumental estrecha que imponen el uso de diafragmas selectores de muy pequeño diámetro (10^2 a 10μ) con lo que la irradiancia en el detector es baja. En estas condiciones, el ruido del detector puede ser significativo, siendo más acusado en el infrarrojo. Ello ha estimulado en estos últimos veinte años a la realización de nuevos instrumentos basados en la idea de detectar simultáneamente un número elevado de elementos espectrales (ventaja *multiplex* de Fellgett⁴⁸) y la posibilidad de analizar intervalos espectrales grandes (ventaja de Jacquinot³⁶). Ambas ventajas se hacen posibles si cada elemento espectral es modulado de forma distinta -*modulación selectiva*-, y todos ellos son detectados a la vez por un sólo detector. La información sobre el espectro queda así codificada y registrada en una señal que hay que analizar con ayuda, en cada tipo de instrumento, de una determinada transformación matemática -*espectroscopia por transformadas*-.

La ventaja *multiplex* se traduce en una ganancia de sensibilidad tal que el cociente señal/ruido se vé incrementado en un factor en el mejor de los casos \sqrt{N} , siendo N el número de elementos observados simultáneamente. Esto es manifiesto en el caso de los detectores de infrarrojo que tienen sensibilidad relativamente débil, debido a limitaciones fundamentales y no simplemente técnicas. También recientemente se ha mostrado las ventajas que supone la extensión de la espectroscopia *multiplex* a las regiones del visible y ultravioleta en las que el ruido es de origen fotónico y no inherente al detector⁴⁹.

La modulación selectiva de los diferentes elementos espectrales puede realizarse con diferentes procedimientos, unos de los cuales afectan a la modulación en amplitud, como los de trama hiperbólica de A. Girard⁵⁰, y otros que actúan con modulación de frecuencia de los cuales el más generalizado es el que utiliza el interferómetro de Michelson como instrumento base. Todos estos instrumentos tienen como fin obtener un registro -*interferograma*-, que está relacionado con el espectro a obtener por una transformada de Fourier. Operación

matemática que puede hacerse numéricamente por ordenador, o en algunos casos por medios analógicos electrónicos u ópticos, si bien en estos últimos casos la resolución no es buena ($\sim 50 \text{ \AA}$). A estos espectrómetros se les conoce como de *transformada de Fourier*, y tienen la interesante propiedad de que la función instrumental viene impuesta por las limitaciones instrumentales (ej: diferencia de brazos de Michelson) y por la operación de muestreo del interferograma, por lo que la función instrumental puede ser fijada o programada de antemano, pudiendo aplicar diferentes técnicas de cálculo numérico de suavizado y apodizado sobre un interferograma ya registrado.

No hace mucho, que J.A. Decker y M. Harwit⁵¹, e independientemente, R.N. Ibbett et al.⁵², han sugerido otro método de codificar un espectro, en que la ventaja multiplex es también manifiesta. Este nuevo método consiste, en situar en el plano focal de un espectrómetro cualquiera dado una serie de rendijas o selectores múltiples de geometría adecuada, ligada al intervalo espectral del diafragma de apertura de salida del aparato. De la señal registrada, así codificada, puede extraerse el espectro haciendo uso de la matemática combinatoria mediante la *transformada de Hadamard*, motivo éste por el que a estos espectrómetros se les asocia este nombre. Las ventajas de la espectroscopia transformada de Hadamard comparada con la de transformada de Fourier se deben no sólo a su menor sensibilidad a las vibraciones mecánicas, sino también a la producción de resultados en forma que facilita el tratamiento de datos numéricos por ordenador y sobre todo la conservación del esquema e instalación tradicionales de la espectroscopia convencional, que la hacen adaptable a cualquier espectrómetro de red ó prisma, por ejemplo. Personalmente, soy de la opinión que la espectroscopia por transformada de Hadamard tiene un futuro claro, que particularmente considero adecuado para el desarrollo de espectrómetros específicos para la identificación y medida de abundancia de elementos, radicales, o complejos predeterminados⁵³.

Conviene finalmente, en este apartado de la espectroscopia de alta resolución, hacer un balance comparativo entre la espectrometría Fabry-Perot y la más generalizada de la de transformadas que es la que utiliza un interferómetro de Michelson como modulador de amplitud selectiva. Así, el dispositivo que utilizan en el Laboratorio Aimé-Cotton permite registrar 150.000 puntos del interferograma por hora llegándose a una resolución límite de $\sim 20 \text{ mk}$ de espectros de intervalo espectral libre 1 a $3 \mu\text{m}$, lo que conduce a un registro en papel de $1/2 \text{ Km}$, con más de 10^6 puntos significativos⁵⁴. Con ello vemos que la resolución es comparable a la de un espectrómetro Fabry-Perot pero en un intervalo espectral mucho más amplio, por lo que este último queda reducido al estudio particular de líneas bien aisladas, en las que la evitación de órdenes interferenciales esté asegurada, siendo asimismo ventaja importante que la espectroscopia por transformada de Fourier mediante interferómetro de Michelson precisa únicamente como patrón de referencia una sola línea espectral, lo que facilita grandemente el tarado del instrumento, mientras que en un espectrómetro Fabry-Perot es necesario tres para cada rango espectral escogido.

4. ESPECTROSCOPIA LASER

Se entiende por espectroscopia laser al conjunto métodos y equipos de investigación espectroscópica en los que específicamente se utilizan las propiedades características de la luz laser. El aprovechamiento de estas propiedades ha permitido en este último decenio ampliar considerablemente las posibilidades de la espectroscopia, y fundamentalmente en estos últimos cinco años debido a la aparición de láseres sintonizables en un amplio margen de longitudes de onda, de los que los láseres de colorantes son los más versátiles⁵⁵. La principal ventaja de estos nuevos métodos radica en la eliminación de las limitaciones impuestas por el ensanchamiento Doppler de las líneas espectrales, y también por cuanto no requieren utilizar espectrómetros. La función instrumental queda reducida a la del perfil espectral de la emisión laser, de anchura $\sim 10^{-3}$ Hz, si bien en la práctica otros efectos como vibraciones o expansiones térmicas de la cavidad promueven inestabilidades y fluctuaciones del perfil espectral que configuran un perfil espectral efectivo de anchura $\sim 10^2$ Hz (láseres de gas), \sim MHz para los láseres de potencia y los láseres de colorantes*)⁵⁶. Con todo, la resolución final es muy superior a la de otro tipo de espectroscopias por lo que a estos métodos se les conoce como de espectroscopia subDoppler o de muy alta resolución.

Seguidamente daré cuenta de diferentes métodos, los más característicos, de la espectroscopia laser.

Espectroscopia laser de haces atómicos y de iones

Si se tiene un vapor o un gas atómico sobre el que incide un haz de luz laser resonante, su absorción o reemisión se ve influida por efecto Doppler, ligado a la velocidad del movimiento de los átomos, que en equilibrio térmico se ajusta bien a la distribución maxweliana, obteniéndose ensanchamientos \sim GHz; sin embargo, si se incide transversalmente sobre un haz de átomos o de iones con una velocidad seleccionada y preestablecida, al hacer un barrido espectral con el haz de luz laser se obtiene, por absorción o bien por fluorescencia, en la dirección transversal del haz atómico, el espectro respectivo desprovisto en gran parte del efecto Doppler, siendo generalmente más favorable el cociente señal ruido en medidas de fluorescencia.

Las ventajas de esta experimentación con haces atómicos es que en un medio material de esta índole, las colisiones interatómicas son poco probables y los átomos puede considerarse aislados, a la vez que el ensanchamiento Doppler queda reducido al transversal relativista y al residual de la divergencia del haz. Este método ha sido puesto en marcha por el grupo de Hannover⁵⁷.

Para haces iónicos resulta más adecuada una excitación longitudinal de haz iónico por un haz laser estabilizado en frecuencia. La detección se realiza por fluorescencia resonante en dirección transversal y el barrido espectral

*) Generalmente las mayores potencias conllevan mayores anchuras. En los láseres pulsantes, la anchura viene fijada por la relación de incertidumbre $(\Delta\nu)\tau \gtrsim 1$, en la que τ es la duración del pulso.

tiene lugar por variación de la velocidad de los iones, fácilmente controlable por los potenciales reguladores de la cámara de aceleración. Este método fue ideado por S.L. Kaufman⁵⁸ y desarrollado en los grupos de investigación que dirigen E.W. Otten en Mainz⁵⁹ y H. Hühnermann y M. Elbel⁶⁰ en Marburg, entre los que hay que incluir el reciente trabajo de J.C. Amaré⁶¹ sobre los iones ^{35}Cl y ^{37}Cl . La particularidad de este tipo de experiencias es su extremada precisión y sobre todo el que abre el camino en el rango óptico a experiencias tipo Ramsey⁶² y de nutación óptica⁶³ en iones; experiencias éstas que se insertan en una más amplia y novedosa fenomenología cuya explicación responde a las llamadas ecuaciones ópticas de Bloch⁶⁴.

Absorción saturada

Cuando un haz intenso de luz resonante atraviesa un medio material (vapor o gas atómico o molecular), produce en los átomos en estado fundamental una transferencia de una parte de ellos al estado excitado. Cuando la fracción de átomos transferida al excitado es elevada el fenómeno de la emisión inducida juega, en tal caso, un papel importante y la luz absorbida no es ya directamente proporcional a la intensidad de luz incidente, sino que aparecen no linealidades, llegándose incluso a igualar las poblaciones de los estados fundamental y excitado si el haz es suficientemente intenso. En tal caso se dice que la transición está saturada y el medio se presenta como transparente. Ahora bien, si el haz intenso incidente es un haz laser monomodo, teniendo en cuenta el efecto Doppler sólo una "clase" de átomos con una velocidad concreta serán excitados. Esta transferencia atómica crea en el perfil espectral de absorción un agujero (agujero de Bennet), que puede detectarse mediante otro haz de luz de menor intensidad (haz detector) que atraviesa el medio, por ejemplo en sentido inverso. En estas condiciones si los dos haces de luz proceden del mismo laser y se da un barrido en frecuencia, el hueco o la depresión sólo se detectará cuando los dos haces de luz actúen sobre la misma "clase" de átomos, que serán los de velocidad perpendicular a la dirección de los haces de luz. Este hueco (depresión de Lamb) permite una espectroscopia sin efecto Doppler, que si bien constituye un método simple, tiene como contrapartida el crítico alineamiento colineal de los dos haces que puede, caso de mal ajuste, llevar a señales parásitas no siempre de fácil interpretación y confundibles con la resultante de otras circunstancias experimentales.

Diversas variantes de este método, basado en los iniciales trabajos de W.E. Lamb y A. Javan⁶⁴, han sido desarrolladas con el propósito de conseguir señales de buena calidad y principalmente de eliminar el fondo Doppler. Tales son la *espectroscopia de fluorescencia saturada*, muy propia para medios moleculares⁶⁵; la *fluorescencia intermodulada*⁶⁶, que extiende la anterior a muestras poco fluorescentes; la *espectroscopia de dispersión saturada*, basada en los procesos de interacción no lineal⁶⁷; y más recientemente la *espectroscopia de polarización laser*, que alcanza muy alta sensibilidad por análisis de pequeñas variaciones en la polarización de la luz y en la anisotropía del medio. Esta última variante desarrollada por T.W. Hänsch y col.⁶⁸ está muy conectada

con los trabajos sobre bombeo óptico con laser⁶⁹, de los que sobresalen los de M. Ducloy⁷⁰ sobre efecto Hanle con luz laser.

Aparte del propio interés espectroscópico, la absorción saturada ha servido también en estos últimos cinco años de estímulo al desarrollo de nuevos patrones moleculares de frecuencia, tiempo y longitud que buscan la estabilización de láseres moleculares que operan en el infrarrojo⁷¹.

Espectroscopia de 2 fotones

Este método no lineal de espectroscopia sin ensanchamiento Doppler, propuesto por I.S. Vasilenko et al.⁷² del Instituto de Física de Siberia, se basa en la absorción simultánea de dos fotones de igual frecuencia propagándose en sentido inverso. En tal caso, si el doble de la frecuencia de la radiación laser coincide con la asociada a la transición del estado fundamental a un estado excitado de igual paridad, la teoría de perturbaciones de segundo orden dá posibilidad a la absorción de 2 fotones. La anchura de la señal resultante, obtenida por análisis de la fluorescencia a otro nivel del sistema, viene limitada por la anchura natural, por el efecto Doppler de segundo orden, efectos colisionales, "light shifts", y principalmente por el tiempo finito de interacción de los haces laser con el sistema. No obstante, en 1974 se obtenían resonancias a dos fotones en átomos de sodio con señales muy estrechas utilizando láseres de colorantes en tres grupos de trabajo diferentes: Paris, Harvard y Stanford⁷³. Una de las más interesantes experiencias realizadas con este método ha sido la excitación de la transición 1S - 2S del hidrógeno por un haz de luz coherente de 2430 Å de longitud de onda, obtenido por doblado de frecuencia de la 4860 Å emitida por un laser de colorante⁷⁴.

En cierta medida es muy posible, que el rápido progreso de la espectroscopia de dos fotones llegue a aventajar a la espectroscopia de saturación. Pues en el método que nos ocupa todos los átomos del estado fundamental entran en juego, independientemente de su velocidad, mientras que el de absorción saturada es selectivo; además, en la espectroscopia a 2 fotones el alineamiento de los dos haces no es tan crítico como en absorción saturada.

Recientemente, se ha aportado una ingeniosa solución para la reducción de la principal causa de ensanchamiento en este tipo de espectroscopia⁷⁵. Sencillamente, se ha propuesto utilizar un haz atómico o molecular que se le sitúa dentro de un campo de radiación estacionario (cavidad resonante), de forma que los átomos o moléculas se ven sometidos consecutivamente al campo de radiación de resonancia de 2 fotones dos veces, obteniendo un resultado de estrechamiento de la señal que alcanza a ~ 1 kHz. Esta fenomenología es equivalente a la que se utiliza en espectroscopia de microondas en haces moleculares (resonancias Ramsey) y también a las llamadas "franjas Ramsey"⁶² observables con láseres pulsantes, utilizando secuencialmente dos pulsos de fase coherente, en los que la resolución espectral es sólo limitada por la separación entre los dos pulsos y no por la duración del pulso.

Espectroscopia de partículas atrapadas. Enfriamiento por radiación laser

Es bien conocido desde hace años⁷⁶ que un haz atómico puede sufrir deflexión al ser iluminado por un haz de luz resonante transversal a la dirección del haz atómico: la absorción de un fotón conlleva la transferencia de su momento lineal al átomo, y éste si reemite por emisión estimulada cancela el momento lineal ganado con el retroceso por emisión del fotón; sin embargo, si la emisión es espontánea el retroceso tiene lugar con igual probabilidad en todas las direcciones y globalmente se dice que el haz atómico se va "enfriando" en la dirección en que el haz de luz incide sobre él, puesto que se llega a anular prácticamente la velocidad de los átomos en esa dirección, lo que equivale a temperaturas del orden de 10^{-3} K⁷⁷.

Por otro lado, el atrapamiento de iones atómicos y moleculares por campo electromagnético es un método aplicado en la espectroscopia de microondas de alta resolución⁷⁸, que recientemente se ha pretendido extender al rango óptico para su aplicación a átomos y moléculas neutras⁷⁹. Las partículas neutras sometidas en campo intenso de ondas estacionarias (cavidad Fabry-Perot) serían en tal caso impulsadas hacia las regiones neutrales del campo de ondas estacionarias, obteniéndose un atrapamiento de estas partículas. No obstante, las inhomogeneidades del campo de radiación, y las colisiones interatómicas de las partículas atrapadas dificultan la realización de esta técnica, aún no lograda experimentalmente⁸⁰. Por el contrario, las técnicas de enfriamiento de haces atómicos sí que han sido utilizadas en la separación de isótopos con laser⁸¹, si bien en esto los métodos fotoquímicos⁸² parecen ser más eficientes que los enteramente físicos.

Espectroscopia de resolución temporal

El planteamiento de este método espectroscópico es conseguir introducir coherencia atómica entre dos niveles que se diferencian en muy poca energía (\lesssim radiofrecuencias), haciendo uso del carácter pulsante de la excitación luminosa generada por láseres sintonizables pulsantes (Q-Switching, mode-locking). La anchura espectral de la luz laser queda determinada, en virtud de la relación de intidumbre, por la inversa de la duración temporal del pulso. Si la diferencia de energías entre los niveles de interés es inferior a la anchura espectral de la radiación laser de frecuencia adecuada, podrán excitarse coherentemente ambos estados; es decir la excitación no "distingue" entre ellos y se produce un estado superposición lineal de los dos que se diferencian en poca energía. Sin embargo, la evolución temporal de este estado de superposición da origen a fenómenos interferenciales de carácter temporal que se traducen en una modulación de la intensidad de luz de fluorescencia. Modulación que recibe el nombre de "batidos cuánticos" cuyo periodo es fácil de medir, lo que permite la determinación precisa del intervalo de energía de los niveles de interés.

Este método posee un poder resolutivo que básicamente está limitado, como en los de doble resonancia y de cruzamientos de niveles, por la anchura natu-

ral de las líneas atómicas ó moleculares; es decir, por la vida media de los niveles excitados considerados, que deberá ser al menos un orden de magnitud superior al del periodo del batido.

Los batidos cuánticos están siendo aplicados desde hace unos cinco años a la determinación de estructuras finas e hiperfinas de átomos y moléculas⁸³, factores de Landé⁸⁴, rotovibrónicos de iones⁸⁵, y mas particularmente al estudio de estados atómicos de Rydberg muy excitados, próximos al nivel de ionización⁸⁶. También medidas de efecto Stark, polarizabilidad atómica y colisiones interatómicas, fundamentalmente de estados muy elevados, están siendo investigados gracias a este método.

Espectroscopia de difusión de luz laser

Es bien sabido que las técnicas espectroscópicas de difusión Raman o Brillouin han sido valiosas por la gran cantidad de conocimientos estructurales de la materia⁸⁷ que han aportado. Los efectos Raman o Brillouin espontáneos, promovidos por excitaciones luminosas procedentes de una fuente de luz (fuentes incoherentes, generalmente de Hg - "lámpara de Toronto") son fenómenos poco intensos respecto a la difusión Rayleigh, lo que presenta serios problemas de contraste y resolución. La aplicación de los láseres a la espectroscopia de difusión Raman iniciada por S.P.S. Porto⁸⁸, condujo al renacimiento y desarrollo considerable de estas espectrometrías gracias a la coexistencia de fuentes de luz intensas y de detectores fotoeléctricos excelentes. Particularmente, la monocromaticidad de la luz laser ha sido decisiva en la aplicación de la difusión Raman a gases, y al propio desarrollo de la de Brillouin en la que las bandas están del orden de 10^3 veces más próximas a la banda Rayleigh que en el Raman. A estas indudables ventajas técnicas hay que añadir el descubrimiento de los efectos Raman y Brillouin estimulados por G. Eckhardt et al.⁸⁹ y R.Y. Chiao, C.H. Townes y B.P. Stoicheff⁹⁰ respectivamente, al utilizar como fuentes excitadoras láseres de gran potencia. En el plano de la aplicación no puede ignorarse la notoria incidencia de la microsonda a efecto Raman, diseñada recientemente por M. Delhaye⁹¹, que asocia las ventajas de espectrometrías multicanal y la microscopía óptica, permitiendo un amplio rango de aplicabilidad de interés para el estudio de inclusiones fluídas en minerales, estudios de fases en inclusiones, control de materiales y polución industrial, y microanálisis biológico. Para un óptico la microsonda Raman es uno de los más bellos ejemplos de síntesis de las diferentes parcelas de la óptica para obtener como fruto un instrumento capaz de dar el espectro Raman de muestras del orden 10^{-12} cm³ correspondientes a masas de 10^{-6} a 10^{-12} gr dentro de la repartición a escala microscópica de los diferentes constituyentes de una muestra heterogénea, o la obtención de imágenes de la distribución de componentes minoritarios en la muestra.

La difusión Rayleigh ha tenido un aprovechamiento, desde el punto de vista espectroscópico, más reciente. La razón principal estriba en que el ensanchamiento que produce la difusión Rayleigh sobre el espectro de la fuente es muy pequeño, hasta del orden de 1 Hz. Ensanchamiento que resulta imposible de



medir con las técnicas interferenciales más refinadas que consiguen resolver como máximo del orden de 1 MHz en el rango óptico. Sin embargo, la técnica de cuenta y correlación de fotones, que opera sobre la medida de la intensidad fluctuante del haz de luz de interés, permite hoy resolver el rango de 1 a 10^8 Hz en el que la difusión Rayleigh se manifiesta. A este tipo de espectroscopia se le conoce hoy como *espectroscopia de fluctuación de intensidad* y fue iniciada por A.T. Forrester en 1961⁹², si bien gran parte de la interpretación de los datos deducidos del análisis de las fotocorrientes registradas no han sido consideradas⁹³. Hoy la medida de estas propiedades puede hacerse por diversos métodos, siendo los más utilizados el homodino y el heterodino, que permiten, unos la medida del módulo del grado de coherencia temporal de primer orden de la luz difundida, y los otros suministran además información sobre la fase, siendo la técnica más utilizada la de medida directa de la correlación mediante cuenta de fotones.

Respecto a las aplicaciones, de manera general se puede decir que cualquier variación de una magnitud que origine una fluctuación en la constante dieléctrica de un medio se puede estudiar mediante estos métodos, si el espectro de luz difundida es suficientemente estrecho. Así se puede estudiar la forma y tamaño de macromoléculas, movibilidades de las mismas y evoluciones estructurales, lo que es de aplicación al estudio de polímeros sintéticos, proteínas, bacterias, virus, así como se pueden analizar las influencias de la temperatura, el pH, la composición química del medio, las perturbaciones que producen la presencia de otros organismos, etc.⁹⁴. La velocimetría Doppler⁹⁵, es un caso particularmente interesante de este tipo de experiencias, de extenso ámbito de aplicación en física de fluidos, meteorología, física de plasmas, etc. Una de las aplicaciones más espectaculares ha sido la medida de la velocidad del flujo protoplasmático en células vegetales y animales, lo que posibilita el estudio del mecanismo de transporte de sustancias alimenticias, por ejemplo, en el interior de las células. Otra aplicación interesante es la medida de la velocidad de la sangre en los vasos sanguíneos de la retina.

También la espectroscopia de fluctuación de intensidad puede ser útil en el análisis de moléculas pequeñas y átomos, como recientemente han mostrado A. Rebolledo y colaboradores⁹⁶. Concretamente, la aplicación de las técnicas de fluctuación de intensidad a una experiencia convencional de cruzamiento de niveles lleva a una considerable mejora en la precisión de las medidas de vidas medias y constantes estructuras y también, por ejemplo, pueden aplicarse a problemas de difusión de vapores en gases.

5. OTRAS ESPECTROSCOPIAS

No puedo dejar de mencionar también a la espectroscopia de fotoelectrones, como una técnica espectroscópica de alta resolución que se ha mostrado importante para la elucidación de la estructura electrónica de las moléculas. Fundamentalmente, su contribución ha permitido abrir brecha en la constatación experimental de propiedades de los orbitales moleculares que la espectroscopia convencional es incapaz de desvelar⁹⁷. Su principio se basa en la medida de la energía cinética de electrones arrancados a un orbital molecular

del sistema en estudio por irradiación generalmente de luz ultravioleta. Habitualmente las fuentes de luz han sido descargas luminiscentes en gases apropiados, desgraciadamente la deseable monocromaticidad y sintonización de los láseres de colorantes no han sido aún extendibles a la región del ultravioleta lejano y rayos X blandos. Sin embargo, a partir de los primeros trabajos en 1963 del National Bureau Standard de Washington en que modificó su sincrotón de 180 MeV para uso como fuente de luz⁹⁸ han sido varios los centros provistos de sincrotrones los que han ido reconvirtiendo o compatibilizando sus actuaciones en el empleo de la radiación sincrotón como fuente de luz de longitud de onda corta ($\sim 1.000 - 10 \text{ \AA}$). La radiación sincrotrón generada por los electrones fuertemente acelerados tiene unas propiedades muy específicas que la hacen una fuente de luz singular: su espectro es continuo, es altamente direccional y polarizada (en teoría al 100%*) y muy incoherente. Estas propiedades han hecho que la radiación sincrotrón se ha utilizado como fuente de radiación en procesos fotoelectrónicos como el ESCA, espectroscopía Auger, y en general a otras muchas experiencias con átomos, moléculas y sólidos, así como a buen número de aplicaciones ópticas, biológicas y médicas⁹⁹. Ahora bien, el uso de los sincrotrones queda reducido, debido a sus costosas instalaciones y mantenimiento, a unos pocos centros de investigación; tan sólo ocho tienen previsto su funcionamiento en Europa para 1982 y unos 15 entre todos los continentes, lo que ha obligado a la comunidad científica internacional a sentar unas bases de colaboración y de interdependencia sobre estos servicios¹⁰⁰.

6. UNA PROSPECTIVA DE LA OPTICA CUANTICA

Hemos podido apreciar los diversos métodos espectroscópicos que, aprovechando las diferentes características de la luz, se han ido desarrollando en estos últimos años. Y también las muy variadas aplicaciones a que han dado lugar en la física, las otras ciencias de la naturaleza y la técnica. El futuro parece estar fijado por un desarrollo aún más generalizado de la espectroscopia laser en la línea de los láseres sintonizables y de la generación de pulsos ultracortos.

Quiero ahora fijarme en aspectos que en adelante pueden tener una relevante transcendencia, y en los que la espectroscopia laser y los procesos de interacción de la luz laser con la materia son su fundamento. Me estoy refiriendo a la fusión termonuclear inducida por laser y a los fenómenos cooperativos en óptica.

Los estudios teóricos y experimentales de la interacción de luz laser con diversos tipos de materiales, han mostrado la posibilidad de generar plasmas con temperaturas suficientemente altas como para provocar reacciones termonucleares de fusión en los sistemas deuterio-tritio¹⁰¹: los trabajos apuntan hacia la obtención de una fuerte compresión del medio producida por una súbita vaporización de la superficie del material fusionable por incidencia de un pulso de

*) Esto es particularmente interesante porque no existen polarizadores eficientes por debajo de los 1000 \AA .

luz laser. La forma del pulso laser, la geometría de la irradiación, tamaño y geometría del medio son problemas críticos de investigación actual, en los que la óptica ocupa un papel importante. De todos ellos uno de los problemas más cruciales es la obtención de pulsos laser de gran intensidad de pico, que permiten conseguir irradiancias de 10^{19} w/cm², pero esto último se ve dificultado por la alta reflectividad de medio comprimido (10.000 veces más denso que en condiciones normales). En este sentido pensamos que el desarrollo de leyes de la óptica para pulsos ultracortos (10^{-12} seg) de luz es una tarea por hacer y de la que posiblemente ha de salir soluciones que fijen las condiciones ópticas más favorables para la fusión con laser.

La interacción de dos pulsos de luz laser coherentes e intensos con un medio resonante permite, en ciertas condiciones, disponer a éste en un estado cooperativo, en el que el medio se comporta como un único sistema cuántico. En estas circunstancias, la emisión espontánea de este sistema cooperativo resulta ser muy intensa ($\propto N^2$, siendo N el número de átomos) y coherente. A este proceso radiativo se le conoce por *superradiancia* y fué ya considerado por vez primera por R.H. Dicke¹⁰², siendo motivo de continuos trabajos en estos últimos años¹⁰³. Pues bien, el paso del estado habitual al cooperativo en la materia, y el de emisión incoherente a coherente en el proceso inicial de la radiación laser, constituyen verdaderos cambios de estado que pueden identificarse como transiciones de fase de segundo orden¹⁰⁴. A este campo se le conoce hoy como de *biestabilidad óptica* y presenta aspectos en gran medida fascinantes por el numeroso potencial aplicativo que de ello se vislumbra¹⁰⁵. Acaso es posible que en un futuro no lejano se recurra al almacenamiento de energía en los estados metaestables que se forman en los sistemas cooperativos para desarrollar nuevos sistemas acumuladores de energía. Y desde luego, la cibernética habrá de utilizar dispositivos lógicos basados en sistemas ópticos biestables¹⁰⁶.

En otro plano más conceptual hay en estos momentos tres temas que acaparan el interés de los físicos y en los que la espectroscopia óptica es la llamada a dar la respuesta.

Uno de ellos es la constatación de la violación de la paridad en las transiciones electrónicas, lo que se busca poner en evidencia por dicroísmo circular (absorción diferente para σ_+ , σ_-) y por rotación óptica (índice de refracción diferente para σ_+ , σ_-). Experiencias estas que con diferentes elementos (Bi, Cs y Tl) están siendo llevadas a cabo en estos momentos por diversos grupos de trabajo (Oxford, Seattle, Novosibirsk, Paris y Berkeley)¹⁰⁷.

Otro lo constituye las incipientes experiencias de interacción de la luz laser con un sólo átomo, de la que se esperan dilucidar problemas básicos de la interacción luz-materia, como la repartición entre emisión espontánea y estimulada hoy cuestionada¹⁰⁸.

También, el efecto de *antirreagrupamiento* de fotones en la luz laser en contradicción con el de *reagrupamiento* descubierto por Hanbury-Brown y Twiss en la luz procedente de fuentes convencionales es un tema que recientemente ha comenzado a estudiarse y que cuestiona la propia naturaleza del campo de radiación y los procesos de interacción luz-materia¹⁰⁹.

Cierto es que el papel de la óptica se promete trascendente para la hu-

manidad, pero su aportación concreta a la presente crisis energética no parece vislumbrarse a corto plazo. Sin embargo, un área importante de la actual civilización en que la utilización de láseres se antoja más inmediata es la de las comunicaciones y transferencia de la información por medios ópticos. Es indudable que la investigación de nuevos materiales para medios de transmisión por fibras ópticas y en circuitos ópticos integrados ha de acaparar buena parte de los esfuerzos en esta década de los ochenta, pero también el desarrollo de nuevos láseres y de sistemas de codificación han de jugar un papel importante, y a los que la óptica en general y la espectroscopia laser en particular habrán de responder.

7. CONCLUSION

La amplia temática de la que acabo de dar cuenta viene a señalar que la espectroscopia óptica de hoy y del mañana es una parcela importante de la óptica en la que se precisan numerosos y variados conocimientos de otras áreas de la física y en la que concurre el manejo de casi todas las partes de la óptica. Los espectroscopistas del presente y del futuro no pueden ser exclusivos manejadores expertos de espectrómetros, ni tan sólo diseñadores de instrumentos espectroscópicos. La moderna espectroscopia óptica se concibe como una ciencia básica que va a la aventura de nuevas experiencias, que descansan en la naturaleza misma de los fenómenos de la interacción entre la radiación y la materia y en el aprovechamiento de las diferentes características de la luz: reparto espectral, polarización, coherencia, distribución estadística.

Es de estas investigaciones fundamentales de donde cabe esperar el desarrollo de nuevas fuentes de luz de características cada vez más peculiares, y la obtención de nuevos métodos que permitan entresacar mayor y mejor información de la estructura de la materia.

Fruto también de estas investigaciones serán nuevas técnicas espectroscópicas que llevadas a su realización y comercialización han de servir de instrumento de utilidad a diferentes ciencias de la naturaleza y a la técnica.

He dicho.

BIBLIOGRAFIA

- 1) I. Newton: Phil. Trans. n^o 80, 3075 (1672).
"Opticks". London, 1703. Edición Dover Press, New York (1952) (con comentarios de E.T. Whittaker, I.B. Cohen). Edición española Alfaguara, Madrid (1977).
- 2) D. Williams: "Methods of Experimental Physics". Spectroscopy. vol. 13 A. Acad. Press. New York, 1976.
- 3) J. Brossel, A. Kastler: C.R. Acad. Sci. 229, 1213 (1949).
J. Brossel, F. Bitter: Phys. Rev. 86, 308 (1952).
- 4) A. Kastler: J. Phys. Rad. 11, 255 (1950).
- 5) M. Arditì, T.R. Carver: Phys. Rev. 124, 800 (1961).
C. Cohen-Tannoudji: Thesis Doctoral. A, n^o 3999. Universidad de Paris. (1962). Ann. de Phys. 7, 423 y 469 (1962).
- 6) T.H. Maiman: Phys. Rev. Lett. 4, 564 (1960).
- 7) J.P. Barrat, C. Cohen-Tannoudji: J. Phys. Rad. 22, 329 y 443 (1961).
- 8) E. Bernabeu: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 23, 29 (1968).
- 9) L. Allen, J.H. Eberly: Optical resonance and two-level atoms. John Wiley. New York (1975).
- 10) F.D. Colegrove, P.A. Franken, R.P. Lewis, R.H. Sands: Phys. Rev. Lett., 3, 40 (1959).
- 11) W. Hanle: Z. Physik, 30, 93 (1924).
- 12) M.A. Rebolledo: Tesis de Licenciatura. Universidad de Zaragoza (1970).
E. Bernabeu, M.A. Rebolledo: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 24, 37 (1969); 25, 73 (1970).
- 13) C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, S. Haroche, F. Lalöe: J. Phys. Apl. 5, 95 (1970).
- 14) M.A. Rebolledo: Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza (1973).
M.A. Rebolledo, E. Bernabeu: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 28, 467 (1973).
- 15) J. Guallar: Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, en realización.
- 16) T.G. Eck, L.L. Foldy y H. Wieder: Phys. Rev. Lett. 10, 239 (1963).
- 17) D.H. Levy: J. Chem. Phys. 56, 5493 (1972).
- 18) M. Glass-Manjean, J.P. Descoubes: J. Phys. B 11, 413 (1978).
M. Glass-Manjean, L. Julien, T. Dohnalik: J. Phys. B 11, 421 (1978).
- 19) A. Cavero: Tesis de Licenciatura. Universidad de Zaragoza (1978).
E. Bernabeu, A. Cavero: Spectr. Lett. 12, 7 (1979).
- 20) J.M. Winter: Ann. Phys. (Paris) 4, 745 (1959).
- 21) E. Arimondo, R. Corbalán: J. Phys. B 7, 2368 (1974).
E. Arimondo, G. Moruzzi, M. Krainska: Phys. Lett. 69A, 326 (1979).
- 22) C. Cohen-Tannoudji, S. Haroche: J. Phys. 30, 125, 153 (1969).
S. Haroche: Tesis doctoral. Universidad de Paris (1971).
Ann. Phys. 6, 189, 327 (1971).
- 23) S.H. Autler, C.H. Townes: Phys. Rev. 100, 703 (1955).
I.M. Beterov, V.P. Chebotaiev: Progress in quantum electronics, vol. 3, editors. J.H. Sanders, S. Stenholm, Pergamon Press, Oxford (1974).
A. Shabert, R. Keil, P.E. Toschek: Appl. Phys. 6, 181 (1975).
- 24) M.A. Bouchiat: Tesis doctoral. Universidad de Paris (1964).
Publ. Scient. Techn. Ministère de l'Aire, N.T. 146, (1965).

- 25) R. Corbalán: Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza (1972).
R. Corbalán, E. Bernabeu: Optics Comm., 10, 81 (1974).
- 26) J.C. Amaré: Tesis de Licenciatura. Universidad de Zaragoza (1974).
E. Bernabeu, J.C. Amaré, R. Corbalán: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 32, 63 (1977).
- 27) J. Pelayo: Tesis de Licenciatura. Universidad de Zaragoza (1976).
E. Bernabeu, J. Pelayo, J.C. Amaré: Ann. Fis. 73, 101 (1977).
- 28) J.C. Amaré: Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza (1977).
- 29) J. Pelayo: Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza (1980).
- 30) J. Tornos: Tesis de Licenciatura. Universidad de Zaragoza (1978).
E. Bernabeu y J. Tornos: Phys. Rev., pendiente de publicación.
- 31) J.J. Gil: Tesis de Licenciatura. Universidad de Zaragoza (1979).
E. Bernabeu, J.J. Gil: Optics Comm., sometido a publicación.
- 32) I.I. Agabiceanu, I.M. Popescu: Optical methods of radiofrequency spectroscopy. Adam Hilger, London (1975). Ref. cap. 6.
- 33) C. Cohen-Tannoudji y J. Dupond-Roc: Phys. Rev. A5, 968 (1972).
A. Kastler: Nucl. Instr. Meth. 110, 259 (1973).
- 34) M. Arditi: Ann. Phys. 5, 973 (1960).
M. Arditi, T.R. Carver: Proc. IEEE, 51, 190 (1963).
- 35) M. Arditi, J.L. Picqué: J. Phys. B: 8, L331 (1975).
M. Arditi, J.L. Picqué: Optics Comm. 15, 317 (1975).
- 36) P. Jacquinet: Rep. Prog. Phys. 23, 268 (1960).
R. Chabbal: Tesis doctoral. Universidad de Paris (1958). Rev. Optique, 37, 49, 336, 501 (1958).
- 37) E. Bernabeu, F. García-Peralta, J.M. Alvarez: J. Opt. Soc. Am. 67, 24 (1977).
E. Bernabeu, J.M. Alvarez: Phys. Rev. A, 21, n° 11 (1980). Can. J. Phys. 58, 1649 (1980).
- 38) I. Negueruela. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza (1975).
E. Bernabeu, I. Negueruela: Opt. P. Apl. 10, 41 (1977); An. Fis. 13, 241 (1980).
- 39) J.M. Alvarez: Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza (1977).
J.M. Alvarez, E. Bernabeu: Opt. P. Apl. 11, 99 (1978).
E. Bernabeu, J.M. Alvarez: Opt. P. Apl. 12, 113 (1979).
- 40) J.F. James, R.S. Steruberg: The design of optical spectrometers. Chapman and Hall. London (1969) a) p. 106. b) p. 128.
- 41) J.R. Sandercock: Opt. Com. 2, 73 (1970).
R.C. McLaren, G.I.A. Stegeman: Apl. Optics. 12, 1396 (1973).
- 42) J.M. Alvarez: Tesis de Licenciatura. Universidad de Zaragoza (1975).
E. Bernabeu, J.M. Alvarez: JAI (1975). Afin. 32, 411 (1975).
- 43) J.R. Sandercock: Opt. Com. 2, 76 (1970).
Light Scattering in Solides, ed. Balkanski ed. Flammarion, Paris (1971) p.9.
- 44) A.L. Schawlow, C.H. Townes: Phys. Rev. 112, 1940 (1958).
- 45) A.G. Fox, T. Li: Bell Syst. Tech. J. 40, 453 (1961).
- 46) P. Connes: J. Phys. Rad., 19, 262 (1958).
G.A. Boyd, J.P. Gordon: Bell Syst. Tech. J. 40, 489 (1961).
- 47) F. Moreno: Tesis de Licenciatura. Universidad de Zaragoza (1979).
E. Bernabeu, F. Moreno, J.C. Amaré, J.M. Alvarez: J. Opt. Soc. Am. 71, n°5 (1981).

- E. Bernabeu, J.C. Amaré, J.M. Alvarez, F. Moreno: *Apl. Optics*, pendiente de publicación.
- 48) P. Fellgett: *J. Phys. Rad.* 19, 187 (1958).
- 49) S. Gerstenkorn, P. Luc: *Nouv. Rev. Optique*, 7, 149 (1976).
- 50) A. Girard: *Appl. Opt.* 2, 79 (1963); *J. Phys. (Fr.)*, 24, 159 (1963).
- 51) J.A. Decker, Jr., M.O. Harwit: *Appl. Opt.* 7, 2205 (1968).
- 52) R.N. Ibbett, D. Aspinall, J.F. Grainger: *Appl. Opt.* 7, 1089 (1968).
- 53) E. Bernabeu: *Opt. P. Apl.* 13, n° 3 (1980).
- 54) P. Jacquinet: *Opt. Pur. Apl.* 5, 159 (1979).
- 55) F.P. Schaffer: "Dy Lasers". Springer, New York (1977).
- 56) O. Svelto: *Principles of Lasers*. Heyden, London (1976).
D.C. O'Shea, N.R. Callen, W.T. Rhodes: *Introduction to Lasers and their applications*. Addison-Wesley. Ontario (1977).
- 57) W. Lange, J. Luther, B. Nottbeck, H.W. Schröder: *Opt. Comm.*, 8, 157 (1973).
- 58) S.L. Kaufman: *Optics Comm.* 19, 399 (1976).
- 59) K.R. Anton, S.L. Kaufman, W. Klempf, G. Moruzzi, R. Neugart, E.W. Otten, B. Schinzler: *Phys. Rev. Lett.* 40, 642 (1978).
- 60) M. Elbel, C. Hohle, H. Huhnermann, Th. Meier, B. Vettin: *Optics Comm.* 19, 412 (1976).
Th. Meier, H. Huhnermann, H. Wagner: *Optics Comm.* 20, 397 (1977).
- 61) A. Eichhorn, M. Elbel, W. Kamke, J.C. Amaré: *Optics Comm.* 31, 306 (1979).
- 62) N.F. Ramsey: "Molecular Beams". Clarendon Press. Oxford (1969).
M.M. Salour, C. Cohen-Tannoudji: *Phys. Rev. Letts.* 38, 757 (1977).
- 63) G.B. Hocker, C.L. Tang: *Phys. Rev. Lett.* 21, 591 (1969).
R.G. Brewer, R.L. Shoemaker: *Phys. Rev. Lett.* 27, 631 (1971); *Phys. Rev.* A6, 2001 (1972).
- 64) A. Szoke, A. Javan: *Phys. Rev. Lett.* 10, 521 (1963).
W.E. Lamb, Jr.: *Phys. Rev.* A134, 1429 (1964).
- 65) C. Freed, A. Javan: *Appl. Phys. Lett.* 17, 53 (1970).
- 66) M.S. Sorem, A.L. Schawlow: *Optics Comm.* 5, 148 (1972).
- 67) C. Bordé, G. Camy, B. Decomps, L. Poitthier: *Colloques Internationaux CNRS* n° 217. Paris (1974) p. 231.
R. Vilaseca, R. Corbalán: *Opt. Pur. Apl.* 10, 249 (1977).
- 68) C. Wieman, T.W. Hansch: *Phys. Rev. Lett.* 36, 1170 (1976).
- 69) C. Cohen-Tannoudji: "Optical pumping with lasers". *Atomic Physics 4* (Ed. G. zu Pulitz et al.). Plenum Press. New York (1975).
- 70) M. Ducloy: *Phys. Rev. A* 8, 1844 (1973), 9, 1319 (1974).
- 71) F. Hartmann: *Colloques Internationaux CNRS* n° 217. Paris (1974) p. 195.
P. Cerez, A. Brillet, F. Hartmann: *IEEE Trans. Instr. Meas.*, IM23, 526 (1974).
C. Audoin: *Intern. School. "Enrico Fermi"*. Varenna (1976).
- 72) L.S. Vasilenko, V.P. Chebotaev, A.V. Schrhaev: *JETP Lett.* 12, 113 (1970).
- 73) B. Cagnac, G. Grynberg, F. Birabeu: *J. Phys. (Paris)* 34, 845 (1973).
F. Birabeu, B. Cagnac, G. Grynber: *Phys. Rev. Lett.* 32, 643 (1974).
M.D. Levenson, N. Bloembergen: *Phys. Rev. Lett.* 32, 645 (1974).
T.W. Hansch, G. Meisel, A.L. Schawlow: *Optics Comm.* 11, 50 (1974).

- 74) T.W. Hansch: "Tunable lasers and applications" (Ed. A. Mooradian et al.). Springer. Berlin (1976) p. 326.
T.W. Hansch: Phys. Today 30, 34 (1977).
- 75) E.V. Baklanov, B. Yu. Dubetzkii, V.P. Chebotayev: Appl. Phys. 9, 171 (1976).
- 76) R. Frisch: Z. Phys. 86, 42 (1933).
- 77) V.S. Letokhov, V.P. Chebotayev: Europhys. news. 9, 10 (1978).
D.J. Wineland, R.E. Drullinger, F.L. Walls: Phys. Rev. Lett. 40, 1639 (1978).
W. Neuhauser, M. Hohenstatt, P. Toschek, H. Dehmelt: Phys. Rev. Lett., 41, 233 (1978).
- 78) R. Novick, E.D. Commins: Phys. Rev. 111, 822 (1958).
H.A. Schnessler, E.N. Fortson, H.G. Dehmelt: Phys. Rev. 187, 5 (1969).
- 79) V.S. Letokhov, B.D. Pavlik: Appl. Phys. 9, 229 (1976).
V. Letokhov, V. Minogin, B. Pavlik: Optics & Comm. 19, 72 (1976).
A. Ashkin: Phys. Rev. Lett. 40, 729 (1978).
- 80) K. Shimoda: High-Resolution laser Spectroscopy (ed. K. Shimoda) Springer-Verlag. Berlin (1976).
- 81) A. Ashkin: Phys. Rev. Lett. 24, 156 (1970); 25, 1321 (1970).
- 82) V.S. Letokhov: Principles of laser isotope separation (ed. R. Balian, S. Haroche, S. Liberman) North Holland, Amsterdam (1977).
- 83) S. Haroche, M. Gross, M. Silverman: Phys. Rev. Lett. 33, 1063 (1974).
C. Fabre, M. Gross, S. Haroche: Opt. Comm. 13, 393 (1975).
- 84) P.S. Schenck, H.S. Pilloff: Bull. Am. Phys. Soc. 20, 678 (1975).
R. Wallenstein, J.A. Paisner, A.L. Schawlow: Phys. Rev. Letters, 32, 1333 (1974).
- 85) J.G. Pruett, R.N. Zare: J. Chem. Phys. 62, 2050 (1975).
K.R. German: J. Chem. Phys. 62, 2584 (1975).
- 86) C. Fabre, S. Haroche: Opt. Comm. 15, 254 (1975).
G. Allessandretti, F. Chiarini, G. Gorini, F. Petrucci: Opt. Comm. 20, 289 (1977).
C. Fabre, P. Goy, S. Haroche: J. Phys. B10, L183 (1977).
- 87) G. Herzberg: "Molecular-Spectra and Molecular Structure". Van Nostrand. Princeton, N.J. (1961).
I.L. Fabelinskii: "Molecular Scattering of Light". Plenum, New York (1968).
- 88) S.P.S. Porto, D.L. Wood: J. Opt. Soc. Am. 52, 251 (1962).
R.C.C. Leite, S.P.S. Porto: J. Opt. Soc. Am. 54, 981 (1964).
- 89) G. Eckhardt, R.W. Hellwarth, F.J. Mellung, S.E. Schwarz, D. Weiner, E.J. Woodbury: Phys. Rev. Lett. 9, 455 (1962).
- 90) R.Y. Chiao, C.H. Townes, B.P. Stoicheff: Phys. Rev. Lett. 12, 592 (1964).
- 91) M. Delhaye, P. Dhamelincourt: J. Raman Spectr. 3, 33 (1975).
- 92) A.T. Forrester: J. Opt. Soc. Am. 51, 253 (1961).
- 93) H.Z. Cummins, H.L. Swinney: "Light beating spectroscopy". Progr. Optics. Vol. VIII (Ed. E. Wolf). North Holland (1970).
- 94) B. Chy: Laser light scattering. Academic Press. New York (1974).
- 95) H.Z. Cummins, E.R. Pike: "Photon correlation spectroscopy and velocimetry". Plenum Press. New York (1977).

- 96) M.A. Rebolledo, J.J. Sanz: *Apl. Optics*, 19, 2533 (1980).
M.A. Rebolledo: *Spectr. Lett.* 13, 537 (1980).
- 97) W.C. Price: "Photoelectron spectroscopy in the study of molecular orbitals". *Very high resolution spectroscopy* (Ed. R.A. Smith).
Academic Press. New York (1976).
- 98) K. Codling, R.P. Madden: *J. Appl. Phys.* 36, 380 (1965).
- 99) K. Codling: *Rep. Prog. Phys.* 36, 541 (1973).
Phys. Script. 9, 247 (1974).
- 100) Y. Farge, H.L. Hagedoorn, E.E. Koch, C. Kunz, I.H. Munro, H. Schmied:
"Synchrotron radiation. A perspective view for Europe".
European Science Foundation. Report n° 5.5. (1977).
- 101) K.A. Brueckner: "Laser induced fusion". *Laser induced fusion and X-ray laser studies* (Ed. S.F. Jacobs, M.O. Scully, M. Sargent III, C.D. Cantrell).
Addison-Wesley. Reading (1976).
- 102) R.H. Dicke: *Phys. Rev.* 93, 99 (1954).
- 103) J.H. Eberly: *Am. J. Phys.* 40, 1374 (1972).
S. Stenholm: *Phys. Reports.* 6, 1 (1973).
M. Orszag: *J. Phys. A.* 12, 2205 (1979).
- 104) V. Degiorgio: *Phys. Today*, n° 9, 42 (1976).
- 105) A. Szöke, V. Danen, J. Goldhard, N.A. Kurmit: *Appl. Phys. Lett.* 15, 376 (1969).
J.W. Austin, L.G. Deshazer: *J. Opt. Soc. Am.* 61, 650 (1971).
R. Bonifacio, L. Lugiato: *Optics Comm.* 19, 172 (1976); *Phys. Rev.* A18, 1129 (1978).
F.A. Hopf, P. Meystre: *Optics Comm.* 33, 225 (1980).
- 106) S.D. Smith: *Europhys. news.* 11, 10 (1980).
- 107) M.A. Bouchiat, L. Pottier: *Phys. Lett.* 62B, 327 (1976).
S. Chu, E.D. Commins, R. Conti: *Phys. Lett.* 60A, 96 (1977); *Phys. Rev. Lett.* 42, 343 (1979).
M.A. Bouchiat, M. Poirier, C. Bouchiat: *J. Phys. (Fr.)* 40, 1127 (1979).
L. Barkov, M. Zolotarev: *Phys. Lett.* 85B, 308 (1979).
- 108) A. Kastler: *Physica*, 69, 330 (1973).
E. Bernabeu, J.C. Amaré: *Atti. Fond. G. Ronchi.* 33, 229 (1978).
- 109) H. Gibbs: *Phys. Rev.* A8, 446 (1973).
J.F. Clauser: *Phys. Rev.* D9, 853 (1974).
H.J. Kimble, M. Dagenais, L. Mandel: *Phys. Rev. Lett.* 39, 691 (1977).
E. Jakeman, E.R. Pike, P.N. Pusey, J.M. Vaughan: *J. Phys.* A11, L121 (1978).
C. Cohen-Tannoudji: *Europhys. news.* 11, 4 (1980).