

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Poslijediplomski studij prirodnih znanosti
Fizika

Ticijana Ban

**Laserska fotoasocijacija i fotodisocijacija
alkalijskih molekula**

Disertacija

Predložena fizičkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
doktora prirodnih znanosti

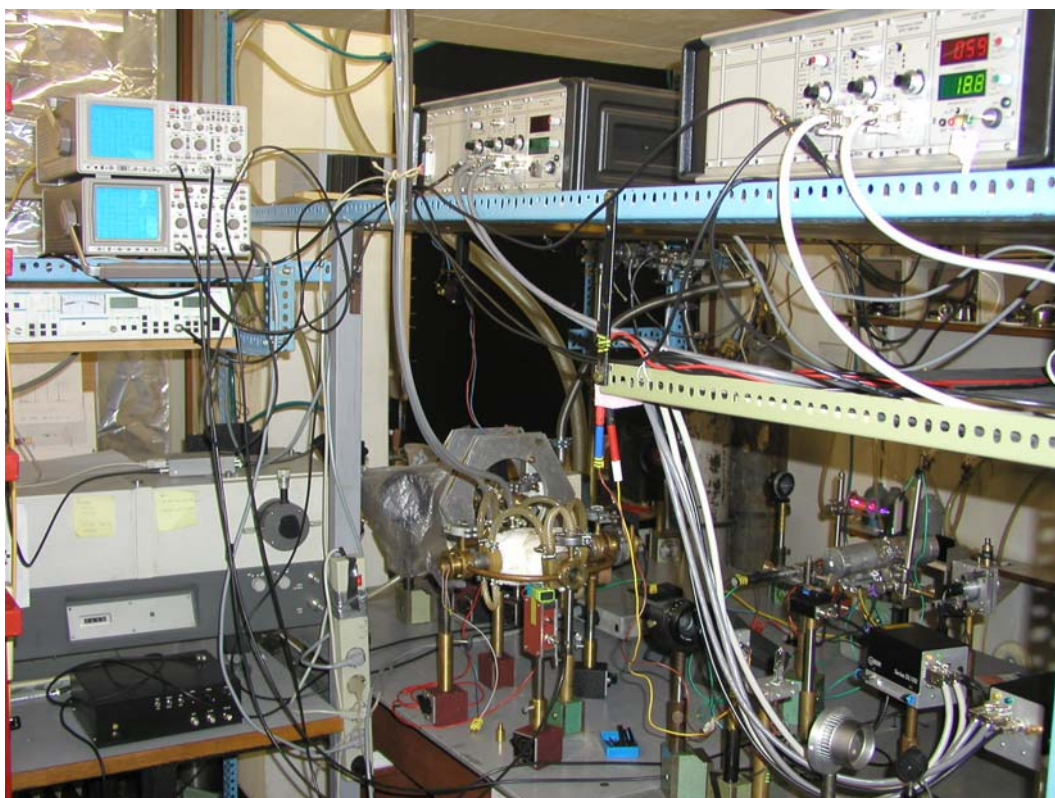
Zagreb, 2003.

Ova disertacija izrađena je u potpunosti na Institutu za fiziku, Zagreb, u Laboratoriju za lasersko hlađenje molekula.

Voditelj rada: dr. sc. Goran Pichler, znanstveni savjetnik

Rad ima: 146 stranica
100 slika
11 tablica
121 bibliografskih podataka

Ključne riječi: fotoasocijacija, fotodisocijacija, pare alkalija (kalij, rubidij, cezij), molekularni sateliti, molekulske vrpce, laserom inducirana fluorescencija (LIF), eksitacijska spektroskopija, rezonantno pobuđenje, optičko pumpanje, hiperfina struktura, diodni laseri, toplovodna peč.



Laboratorij za lasersko hlađenje molekula.

I will found my enjoyments on the affections of the heart, the visions of the imagination, and the spectacle of nature.

Etienne Luis Malus

Rođen 23.07.1775. u Parizu, otkrio polarizaciju svjetlosti.

Zahvaljujem

voditelju rada dr. Goranu Pichleru na svim idejama i raspravama, na razumijevanju, pruženoj znanstvenoj slobodi i povjerenju. Zahvaljujem ostalim članovima naše male grupe: dipl. inž. Damiru Aumileru na strpljivom, nesebičnom pomaganju oko većine eksperimenata i na svim mnogobrojnim diskusijama. Dr. Hrvoju Skenderoviću zahvaljujem na pomoći oko rješavanja tehničkih problema i interpretaciji dobivenih rezultata.

Zahvaljujem dr. Robertu Beucu na beskrajnoj pomoći oko razumijevanja teorije atomskih i molekulskih sudara, na svim odgovorima, objašnjenjima i ljudskosti.

Zahvaljujem dr. Vlasi Horvatić na velikoj susretljivosti, na spremnosti i volji da pomogne u stvarima koje se ne mogu pronaći u literaturi.

Dr. Čedomilu Vadli zahvaljujem na posudbi uređaja za mjerenje valne duljine. Dr. Đuri Dropcu zahvaljujem na pomoći oko Helmholtzovih zavojnica.

Zahvaljujem dr. Ireni Labazan na prijateljskoj podršci tijekom svih godina provedenih na Institutu za fiziku.

Zahvaljujem našim mehaničarima i električarima i svim ostalim ljudima na Institutu za fiziku na srdačnosti i susretljivosti.

Dr. Damiru Veži zahvaljujem na vremenu koje je posvetio čitanju ove disertacije.

Vrlo je teško uskladiti znanost i obitelj, zato svojoj obitelji zahvaljujem na podršci i razumijevanju svih onih trenutka koji su umjesto njima otišli na izradu ove disertacije.

Sadržaj

I Uvod	1
1. Ionski sateliti alkalijskih molekula	3
1.1. Eksperimentalni postav	4
1.2. Rezultati mjerenja	6
1.3. Poluklasične teorijske simulacije	14
1.3.1. Asimptotska metoda	15
1.3.2. Dugodosežni alkalijski potencijali i dipolni momenti prijelaza	24
1.3.3. Teorijske simulacije opaženih ionskih satelita	30
1.4. Ionski sateliti u fizici ultrahladnih molekula	34
2. Procesi stvaranja Rb₂ difuznih vrpca pobudom atoma rubidija	36
2.1. Eksperimentalni postav	37
2.1.1. Sistem za generiranje pare rubidija	38
2.1.2. Sistem za pobuđivanje pare rubidija	41
2.1.3. Sistem za detekciju i zapisivanje signala	42
2.2. Apsorpcijska mjerenja	43
2.3. Laserom inducirana floescencija	47
2.3.1. Rezonantna $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ pobuda atoma rubidija	47
2.3.2. Rezonantna $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ pobuda atoma rubidija	53
2.4. Diskusija	60
2.4.1. Mehanizmi naseljavanja Rb ₂ $2^3\Pi_g$ stanja	66

3. Fotodisocijacija Rb₂ molekula laserom ugođenim u krilo	
atomske rezonancije	76
3.1. Eksperimentalni postav	77
3.2. Rezultati mjerenja	80
3.3. Diskusija	90
4. Fotodisocijacija Rb₂ molekula optičkom orijentacijom Rb atoma	93
4.1. Optičko pumpanje atoma rubidija	95
4.1.1. Principi optičkog pumpanja	95
4.1.2. Hiperfina struktura atoma	98
4.1.3. Eksperimentalni postav	104
4.1.4. Hiperfina prijelazi Rb D2 linije	108
4.1.5. Hiperfina prijelazi Rb D1 linije	122
4.2. Pomak kemijske ravnoteže u 2Rb ↔ Rb ₂ sistemu	124
II Zaključak	134
III Literatura	136
IV Sažetak	141
V Summary	143
VI Popis radova	145
VII Životopis	146

I Uvod

Fizikalni i kemijski sudarni procesi između atoma i molekula u metalnim parama određeni su termodinamičkim uvjetima pare. Mogućnost kontroliranja navedenih procesa pomoću lasera vodi nas do područja tzv. nove laserske fizike i kemije. Za određene eksperimentalne uvjete, interakcija lasera s reaktantima ili produktima određenog procesa uzrokuje promjene fizikalnih i kemijskih veličina karakterističnih za termodinamičku ravnotežu. Ovaj rad obuhvaća istraživanja laserom vođenih procesa u parama alkalija. Pri tome su od posebne važnosti eksperimentalni uvjeti pri kojima se utjecajem lasera na pare alkalija uzrokuje stvaranje (laserska fotoasocijacija) ili razaranje (laserska fotodisocijacija) molekula alkalija.

Fotoasocijacija atoma kalija, rubidija i cezija u pobuđena, vezana molekulska stanja energijski smještena u okolini drugog rezonantnog dubleta atoma obrađena je u prvom poglavlju ovog rada. U eksperimentalnim se spektrima, kao posljedica fotoasocijacije opažaju dodatne strukture u plavim krilima linija drugog rezonantnog dubleta atoma kalija, rubidija i cezija. Opažene strukture se, zbog svoje prirode ionsko-kovalentne interakcije, nazivaju ionski sateliti. Pobuđena molekulska stanja koja uzrokuju nastajanje ionskih satelita smještena su na međunuklearnim udaljenostima većim od 30 Bohra, pa se zbog toga nazivaju dugodosežna molekulska stanja. Ona nastaju kao posljedica izbjegnutog presijecanja kovalentnih potencijalnih krivulja i ionske potencijalne krivulje najniže energije, zbog čega posjeduju vrlo izraženi ionski karakter. Fotoasocijacija se opažala na termičkim energijama, apsorpcijom bijele nekoherentne svjetlosti. Rb_2 i Cs_2 ionski sateliti identificirani su pomoću poznatih ab initio potencijalnih krivulja. Napravljene su teorijske simulacije opaženih satelita. U tu svrhu primjenjujući asimptotsku metodu izračunate su potencijalne krivulje molekulskih stanja odgovornih za opažanje ionskih satelita i pripadajuće molekulske jakosti oscilatora, do sada nepoznate u literaturi. Teorijske simulacije pokazuju vrlo dobro slaganje s opaženim eksperimentalnim spektrima. Diskutirano je o važnosti ionskih satelita u području fizike ultradladnih atoma i molekula.

Ostala poglavlja obrađuju procese laserom vođenih reakcija u parama rubidija. Rubidij je uz cezij jedan od najzanimljivijih alkalijskih elemenata. Velika spin-orbitna interakcija uzrokuje

miješanje molekulskih stanja različite simetrije što komplicira opažene eksperimentalne spektre molekula rubidija. Teorijsko razmatranje molekula rubidija u vidu ab initio potencijalnih krivulja veoma je zahtjevno, stoga je opažene eksperimentalne spektre moguće vrlo rijetko kvantitativno obraditi putem teorijskih simulacija.

U drugom se poglavlju razmatraju procesi vezani uz stvaranje Rb_2 molekula u $2^3\Pi_g$ stanju laserskim, rezonantnim pobuđenjem atoma rubidija. Radijativnom emisijom iz $2^3\Pi_g$ stanja u osnovno, tripletno Rb_2 stanje, u eksperimentalnim se spektrima opažaju difuzne vrpce. Difuzne vrpce predmet su istraživanja već dugi niz godina. One su veoma zanimljive s gledišta laserske akcije u alkalijima, a u posljednje vrijeme, na području ultrahladne fizike koriste se kao međukorak u detekciji ultrahladnih molekula. U literaturi, postoji nekoliko radova u kojima se opaža emisija difuznih vrpce natrija i kalija rezonantnim pobuđenjem atoma, međutim procesi povezani uz naseljavanje $2^3\Pi_g$ stanja putem pobuđenja atoma nisu nikada do kraja razjašnjeni. Emisija difuznih vrpce rezonantnim pobuđenjem Rb atoma do sada nije bila opažena.

Istraživanje laserske fotodisocijacije Rb_2 molekula prikazano je u trećem i četvrtom poglavlju rada. U trećem poglavlju Rb_2 molekule razaraju se laserom ugođenim u krilo atomske rezonancije, dok se u četvrtom poglavlju fotodisocijacija Rb_2 molekula postiže optičkom orijentacijom atoma rubidija.

Metoda fotodisocijacije molekula putem lasera ugođenog u krilo rezonancije primjenjena je jedino na pare cezija s velikom efikasnosti disocijacije Cs_2 molekula. Daljnje primjene ove metode nisu poznate.

Metoda fotodisocijacije molekula optičkom orijentacijom atoma do sada je primjenjena za stvaranje atomske pare litija, natrija, kalija i cezija. U ovom radu primjenom navedene metode pokušala se opaziti fotodisocijacija Rb_2 molekula, odnosno pomak kemijske ravnoteže u $2\text{Rb} \leftrightarrow \text{Rb}_2$ sistemu u smjeru smanjenja koncentracije dimera rubidija. Optička orijentacija Rb atoma postiže se optičkim pumpanjem rezonantnih D1 i D2 prijelaza. Istražuje se efikasnost optičkog pumpanja Rb D1 i D2 rezonantnih prijelaza laserom linearne i cirkularne polarizacije za različite temperature pare rubidija, iznose tlaka plemenitog plina u toplovodnoj peći. i jakosti vanjskog magnetskog polja.

1. Ionski sateliti alkalijskih molekula

Lasersko hlađenje atoma [1,2,3] otvorilo je puno novih područja istraživanja u atomskoj i molekularnoj fizici proteklog desetljeća. Atomi se danas, u magneto optičkim stupicama (MOT) mogu hladiti na temperature ispod $100 \mu\text{K}$ s gustoćama čestica od $(10^{10}\text{-}10^{12} \text{ atoma/cm}^3)$. Ovakvi skupovi ultrahladnih atoma omogućavaju vrlo precizna mjerenja frekvencija, stvaranje Bose-Einsteinovog kondenzata (BEC), proučavanje ultrahladnih sudara. Interpretacija eksperimenata s ultrahladnim sudarima, te izračunavanje udarnog presjeka zahtjeva teorijske modele sudara na ultrahladnim temperaturama. Pri takvim temperaturama, odnosno malim brzinama atoma sudarni procesi su uvjetovani oblikom potencijalnih krivulja na velikim međunuklearnim udaljenostima (engl. long-range potential curves). Zbog toga je potrebno izračunati molekulske potencijale i vjerojatnosti optičkih prijelaza na velikim međunuklearnim udaljenostima s velikom točnošću.

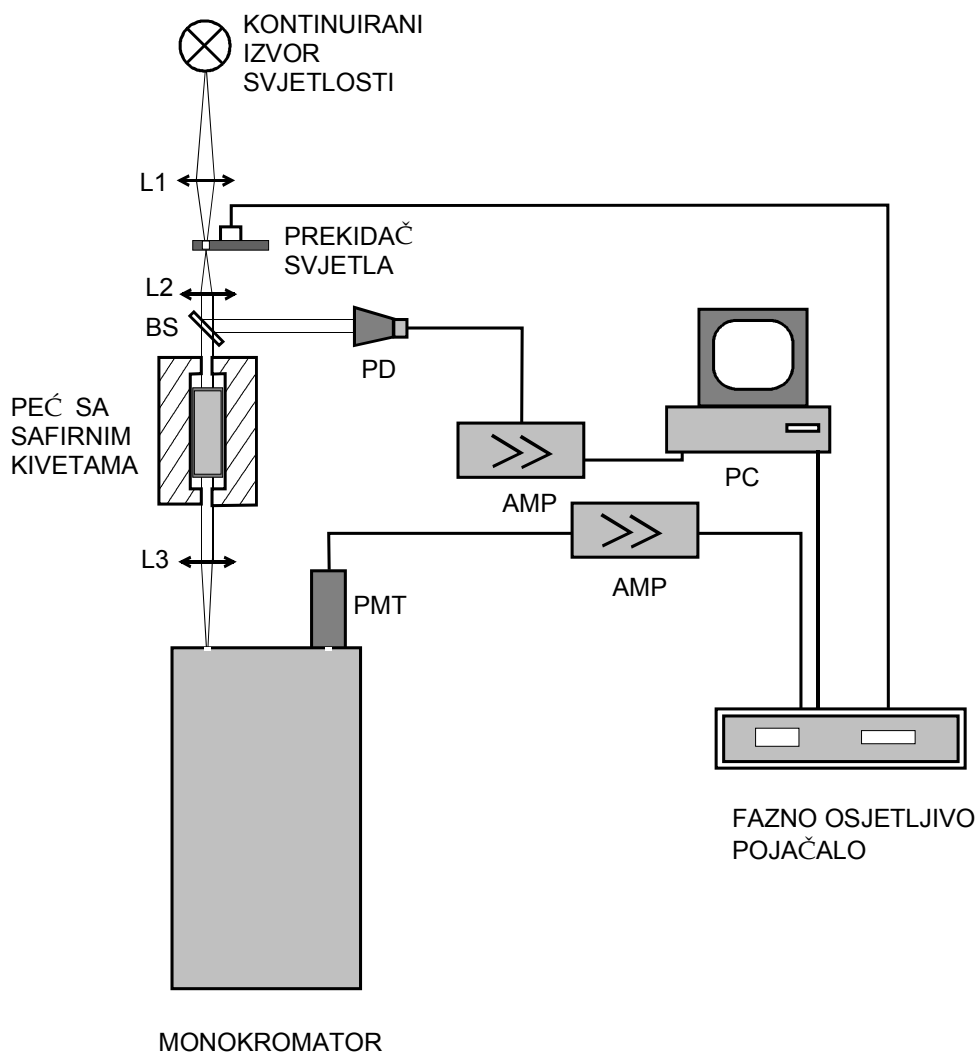
Eksperimentalno istraživanje dugodosežnih molekularskih potencijala povezano je s istraživanjem struktura u krilima atomskih linija. Takve strukture interpretirane su pomoću ekstrema u diferentnom potencijalu [4,5,6] određenog molekularskog prijelaza na velikim međunuklearnim udaljenostima i nazivamo ih molekularskim satelitima. Molekularski sateliti smješteni u krilima prvog rezonantnog dubleta alkalija opaženi su u nizu eksperimenata, te su interpretirani pomoću vrlo točnih teorijskih potencijalnih krivulja [7,8,9]. Međutim, već u krilima linija drugog rezonantnog dubleta opažaju se sateliti koje je teško interpretirati zbog veoma složenih struktura potencijalnih krivulja.

Cilj ovog eksperimenta bio je opažanje satelita u krilima linija drugog rezonantnog dubleta kalija, rubidija i cezija [10], te njihova teorijska interpretacija. Potencijalne krivulje izračunate su asimptotskom metodom i uspoređene su s najnovijim ab initio potencijalnim krivuljama. Zbog ionsko-kovalentnog karaktera interakcije govorimo o ionskim satelitima.

Sudar dva atoma uz istovremenu apsorpciju fotona u vezano molekularsko stanje naziva se fotoasocijacija. U zadnjih nekoliko godina razvila se tehnika stvaranja ultrahladnih molekula fotoasocijacijom ultrahladnih atoma. Tako stvorene molekule su translacijski i vibracijski hladne, što otvara niz novih eksperimenata za razumijevanje osnovnih svojstava i dinamike atomskih i molekularskih sudara. Na kraju ovog poglavlja diskutira se o važnosti ionskih satelita u stvaranju ultrahladnih molekula fotoasocijacijom ultrahladnih atoma.

1.1. Eksperimentalni postav

Za istraživanje ionskih satelita napravila su se apsorpcijska mjerenja, s eksperimentalnim postavom prikazanim na slici 1.1.



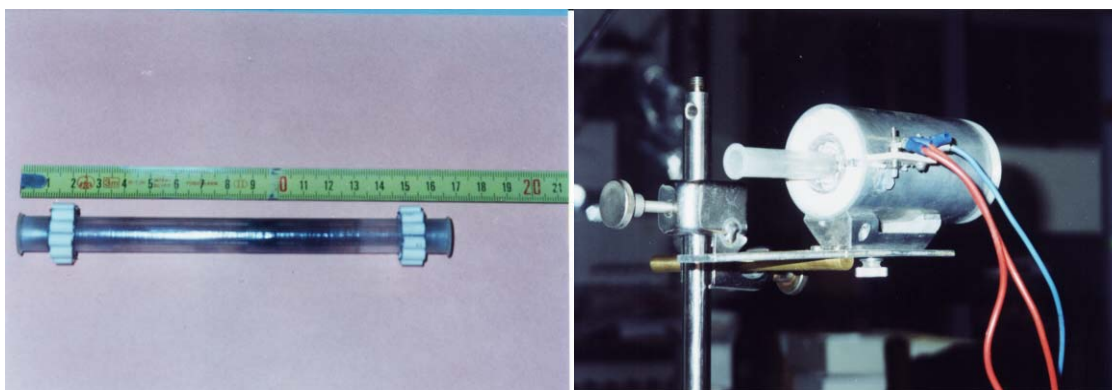
Slika 1.1. Eksperimentalni postav korišten za opažanje K_2 , Rb_2 i Cs_2 ionskih satelita. L1, L2, L3 – leće, PMT – fotomultiplikator, AMP – pojačala, BS – djeljitelj snopa, PD – fotodioda.

Pare alkalijskih metala generirane su u cilindričnim safirnim kivetama (ASC) [11]. Kivete imaju unutrašnji promjer 10 mm, vanjski 13 mm, a duljine su im od 120 do 160 mm. Pod vakuumom od 10^{-3} Torr kivete su napunjene alkalijskim metalima. Prednost safirnih kiveta u odnosu na staklene je mogućnost grijanja na visoke temperature (oko 1073 K). Posebnu važnost

ima kiveta napunjena cezijem [12,13,14,15]. Zbog ogranične količine cezija ($m \approx 6$ g) u kiveti, kada se para zagrije na temperature veće od 695 K sav cezij ispari, te daljnjim zagrijavanjem dolazi do termičkog razaranja molekula, odnosno efekta pregrijavanja. U pregrijanoj pari cezija smanjuje se apsorpcija uzrokovana vezano-vezanim molekulskim prijelazima, pa se fenomeni povezani sa slobodno-vezanim i slobodno-slobodnim prijelazima opažaju jasnije i izražajnije. Ovakvi uvjeti pregrijane pare omogućuju kvalitetno opažanje raznih molekulskih satelita.

Peć u kojoj su se grijale safirne kivete sastoji se od tri dijela. Dva vanjska dijela potpuno su identična i sastoje se od kvarcne cijevi duljine oko 100 mm oko koje je namotana žica načinjena od legure nikla. Kvarcne su cijevi termički izolirane vatrostalnom ciglom. Središnji dio peći sastoji se od aluminijskog prstena debljine 5 mm s produžetkom oko kojeg je namotan grijač tipa Thermocoax. Na slici 1.2. prikazane su fotografije kivete napunjene cezijem i vanjskog dijela peći u kojoj su se grijale kivete. Ovakvom izvedbom peći omogućeno je grijanje pomoću tri nezavisna grijača. Da bi se prozori kiveta održali čistim tijekom cijelog mjerenja, temperatura u središtu peći namještala se je za nekoliko stupnjeva nižom od temperatura u vanjskim dijelovima peći. Tlak para atoma i molekula alkalija unutar kivete određen je najnižom (tj. središnjom) temperaturom. Pri velikim temperaturnim razlikama između vanjskih i središnjeg dijela peći moguće je postići efekte pregrijane pare čak i u kivetama napunjenim kalijem i rubidijem.

Kao izvor kontinuirane svjetlosti korištene su halogena žarulja za mjerenja s parama kalija i rubidija, te plava svjetleća dioda (Nichia LED, NLPB500) za mjerenja s parom cezija. Svjetlost koja je prošla kroz tople pare alkalija spektralno se razlučuje 1.5 m monokromatorom (Jobin Yvon THR) opremljenim holografskom rešetkom (1200 ureza po mm). Svjetlost se detektira pomoću Hamamatsu R936 fotomultiplikatora, nakon čega se signal vodi na fazno-osjetljivo pojačalo (Stanford Research SR510) i pohranjuje na računalu.



Slika 1.2. Fotografije safirne kivete napunjene cezijem i vanjskog dijela peći upotrebljavane za grijanje kivete.

1.2. Rezultati mjerenja

Iz izmjerenih apsorpcijskih spektara koeficijent apsorpcije izračunat je upotrebom Lambert-Beerovog zakona [16]:

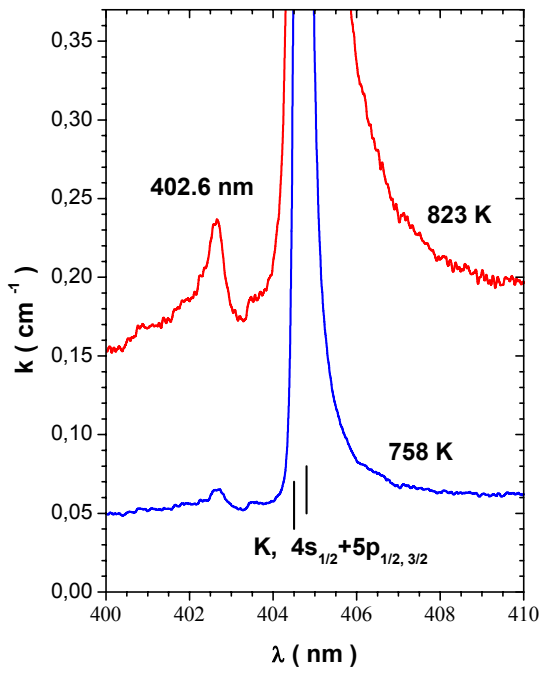
$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-k(\lambda) \cdot L}. \quad (1.1)$$

$I(\lambda)$ je intenzitet svjetlosti nakon prolaska kroz vruću paru alkalija, $I_0(\lambda)$ je intenzitet svjetlosti nakon prolaska kroz kivetu na sobnoj temperaturi, $k(\lambda)$ je koeficijent apsorpcije, a L je duljina stupca para određena duljinom kivete. Koeficijenti apsorpcije izmjereni u krilima drugog rezonantnog dubleta kalija ($4s+5p$), rubidija ($5s+6p$) i cezija ($6s+7p$) prikazani su na slikama 1.3, 1.4. i 1.5. U plavim krilima K $4s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$, Rb $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ i Cs $6s_{1/2} \rightarrow 7p_{3/2}$ apsorpcijskih linija opažaju se ionski sateliti smješteni na 402.6 nm, 418.7 nm i 454.3 nm.

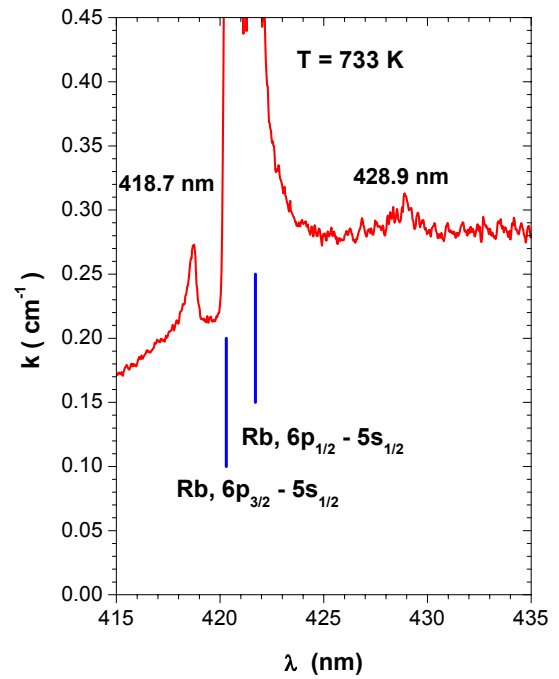
Sateliti su superponirani na kontinuiranu pozadinu koja nastaje kao rezultat apsorpcije u ostala dugodosežna stanja s $4s+5p$, $5s+6p$, $6s+7p$ molekulskim asimptotama. Satelit opažen u plavom krilu Cs $6s_{1/2} \rightarrow 7p_{3/2}$ linije (455.5 nm) posjeduje složenu strukturu s vrhom relativno velikog koeficijenta apsorpcije ($k_{\text{vrha}} \approx 0.25 \text{ cm}^{-1}$ za $T=968 \text{ K}$, $N_{\text{Cs}}=8.19 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). U plavom krilu Cs $6s_{1/2} \rightarrow 7p_{1/2}$ apsorpcijske linije (459.3 nm) opaža se ionski satelit s vrhom približno na 459.1 nm. Koeficijenti apsorpcije opaženih ionskih satelita cezija ne pokazuju ovisnost o temperaturi u (695-973) K temperaturnom intervalu. Ovakvo ponašanje potvrđuje pretpostavku o fotoasocijaciji kao glavnom mehanizmu nastajanja ionskih satelita.

Kalij i rubidij imaju manju spin-orbitnu interakciju nego cezij. Zbog visokih temperatura, odnosno velikih koncentracija atoma u osnovnom stanju, rezonantne linije drugog dubleta kalija i rubidija nisu dovoljno razlučene da bi se mogli opaziti ionski sateliti u plavim krilima K $4s_{1/2} \rightarrow 5p_{1/2}$ i Rb $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{1/2}$ apsorpcijskih linija.

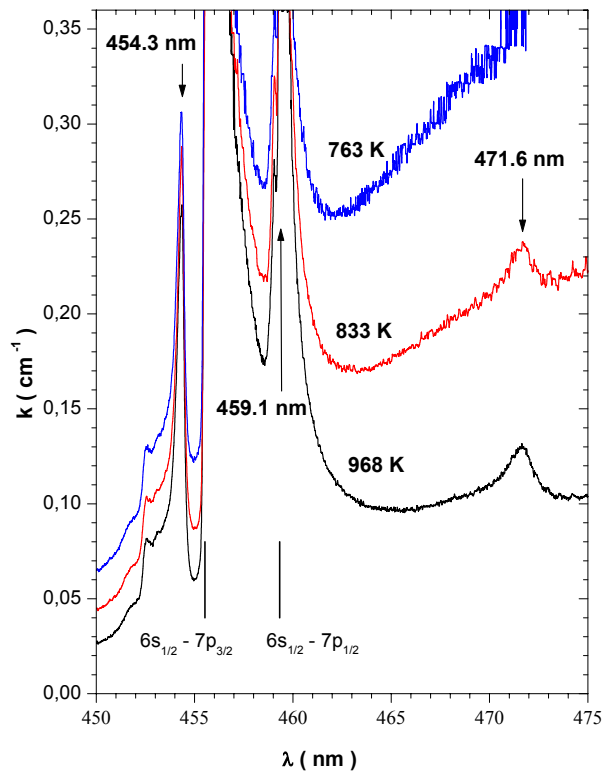
Daleko, u crvenim krilima Rb $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{1/2}$ i Cs $6s_{1/2} \rightarrow 7p_{1/2}$ apsorpcijskih linija opažaju se relativno široke vrpce s vrhovima na 428.9 nm i 471.6 nm. Koeficijenti apsorpcije ovih vrpca, u mjerenom temperaturnom intervalu pokazuju značajnu temperaturnu ovisnost. Na slici 1.5. vidi se da opaženi satelit s vrhom na 471.6 nm ima najveći koeficijent apsorpcije na 968 K. Sa slike su također jasno vidljivi efekti pregrijane pare cezija. Zbog termičkog razaranja molekula, porastom temperature smanjuje se koeficijent apsorpcije koji je povezan s vezano-slobodnim i vezano-vezanim prijelazima.



Slika 1.3. Koeficijent apsorpcije pare kalija.



Slika 1.4. Koeficijent apsorpcije pare rubidija.



Slika 1.5. Koeficijent apsorpcije pare cezija.

Za identifikaciju opaženih ionskih satelita rubidija i cezija u okolini drugog rezonantnog dubleta upotrebljavale su se ab initio potencijalne krivulje izračunate s uključenom spin-orbitnom interakcijom. Za K_2 molekule ne postoje izračunate ab initio potencijalne krivulje s uključenom spin-orbitnom interakcijom, opaženi su sateliti identificirani po analogiji s rubidijem i cezijem. U tablici 1.1. prikazana je povezanost dugodosežnih potencijala (vezanje po Hundovom slučaju c) [17]) relevantnih za interpretaciju opaženih satelita s odgovarajućim molekulskim asimptotama i kratkodosežnim potencijalima (vezanje po Hundovom slučaju a) [17]).

Simetrija kratkodosežnih molekulskih stanja	Simetrija dugodosežnih molekulskih stanja	Molekulska asimptota
$1(X) 1\Sigma_g^+$	$(1) 0_g^+$	$ns_{1/2} + ns_{1/2}$
$1(a) 3\Sigma_u^+$	$(1) 1_u, (1) 0_u^-$	$ns_{1/2} + ns_{1/2}$
$3\Pi_g$	$(8) 0_g^+$	$ns_{1/2} + (n+1)p_{3/2}$
$1\Sigma_g^+$	$(9) 0_g^+$	$np_{1/2} + np_{1/2}$
$3\Pi_u$	$(7) 0_u^+$	$ns_{1/2} + (n+1)p_{3/2}$
$1\Sigma_u^+$	$(8) 0_u^+$	$ns_{1/2} + nd_{3/2}$
$1\Sigma_u^+$	$(9) 0_u^+$	$ns_{1/2} + nd_{5/2}$

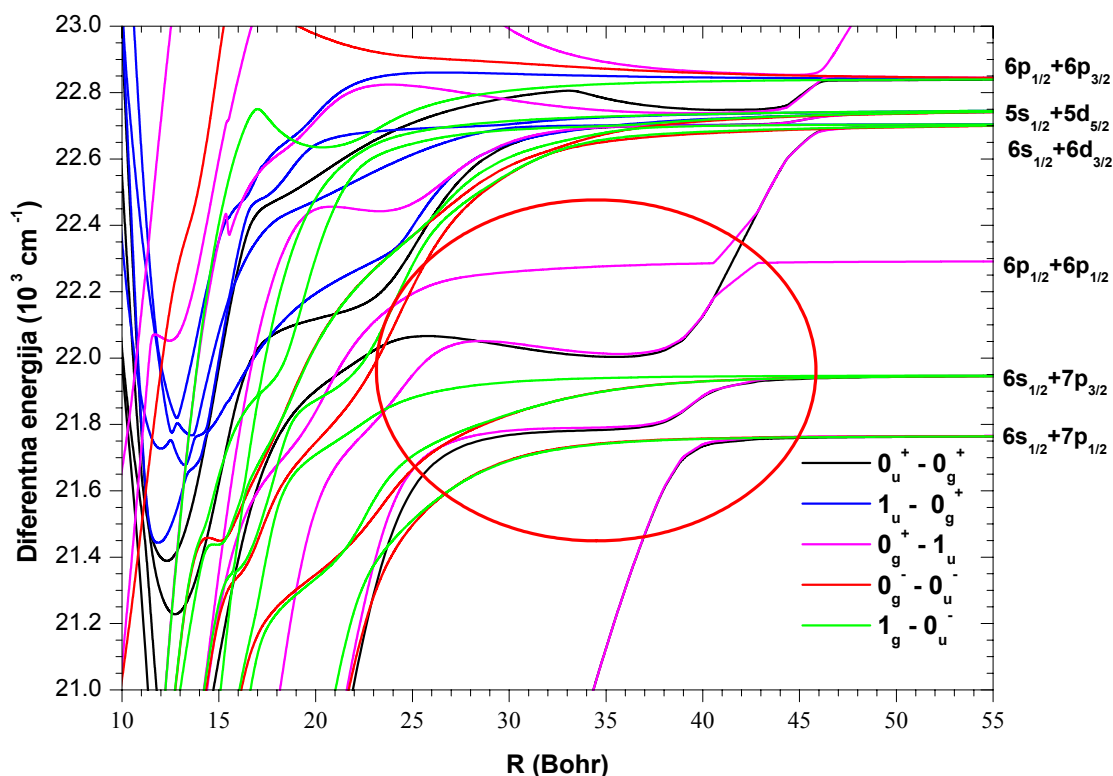
Tablica 1.1. Korespondencija kratkodosežnih i dugodosežnih molekulskih stanja s molekulskim asimptotama, relevantnih za indentifikaciju opaženih satelita u krilima drugog rezonantnog dubleta. n je glavni kvantni broj ($n=4,5,6$ za K, Rb i Cs).

Molekulske asimptote izračunatih ab initio Cs_2 potencijalnih krivulja [18] imaju veću energiju od onih određenih eksperimentalno [19]. Razlika između teorijski izračunatih i eksperimentalnih asimptota u području energija bliskim energijama drugog rezonantnog prijelaza prikazana je u tablici 1.2. Kovalentna molekulska stanja relevantna za identifikaciju opaženih Cs_2 ionskih satelita povezana su u dijabatskoj bazi s $6s_{1/2}+7p_{3/2}$ molekulskom asimptotom. Da bi se postiglo slaganje ekstrema u diferentnim potencijalima i eksperimentalno određenih položaja ionskih satelita bilo je nužno pomaknuti izračunate ab initio potencijale za 72.4 cm^{-1} prema nižim energijama. Ovaj pomak jednak je odstupanju teorijske i eksperimentalne enegije $6s_{1/2}+7p_{3/2}$ molekulske asimptote.

Molekulska asimptota	Razlika teorije i eksperimenta (cm ⁻¹)
$6s_{1/2} + 7p_{1/2}$	70.98
$6s_{1/2} + 7p_{3/2}$	72.40
$6s_{1/2} + 6p_{1/2}$	7.10
$6s_{1/2} + 6d_{3/2}$	186.90

Tablica 1.2. Razlika teorijskih [18] i eksperimentalnih [19] energija Cs₂ molekulskih asimptota smještenih u okolini drugog rezonantnog dubleta.

Na slici 1.6. prikazane su diferentne energije Cs₂ dugodosežnih ab initio potencijala smještenih u okolini drugog rezonantnog dubleta i potencijala osnovnih stanja (0_g^+ , 1_u , 0_u^-), pomaknute za 70.98 cm⁻¹. Diferentni potencijali različite simetrije pobuđenog stanja prikazani su različitim bojama. Elipsom je označeno područje energija u kojem se eksperimentalno opažaju ionski sateliti.

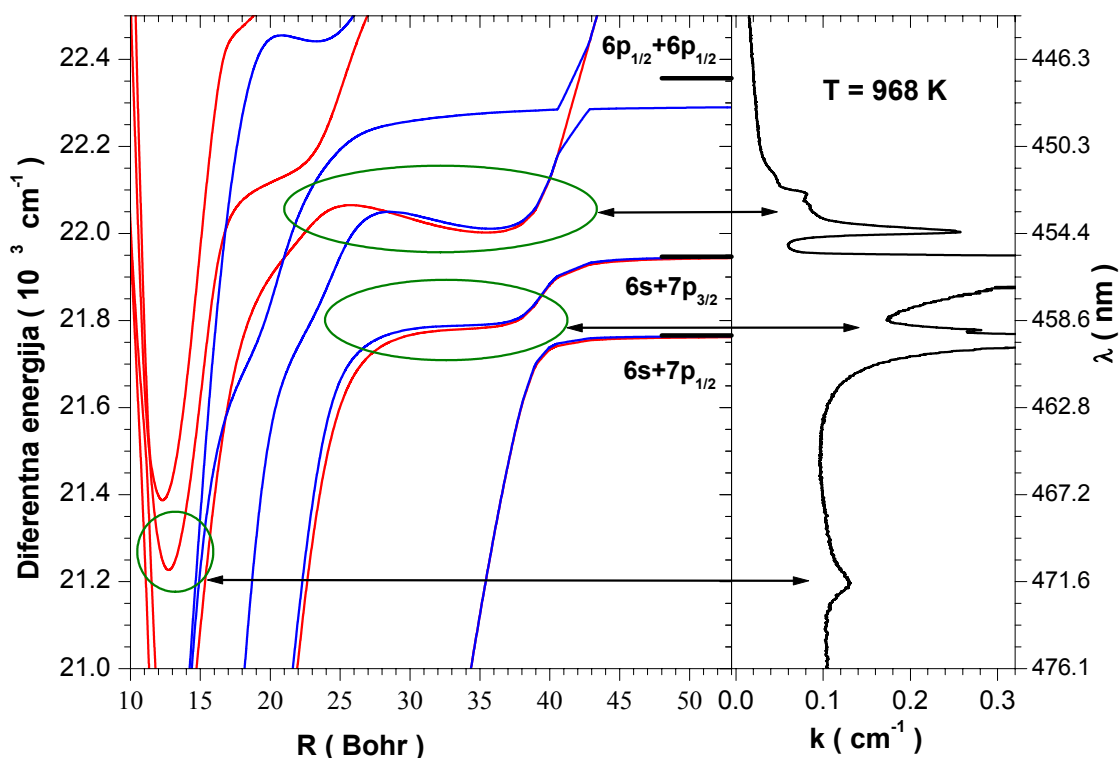


Slika 1.6. Diferentne energije Cs₂ dugodosežnih, adijabatskih ab initio potencijala [18] izračunatih s uključenom spin-orbitnom interakcijom u energijskom području drugog rezonantnog dubleta, pomaknute za 70.98 cm⁻¹ prema nižim energijama.

Na lijevoj strani slike 1.7. prikazani su pomaknuti Cs_2 $(n)0_u^+-(1)0_g^+$ i $(n)0_g^+-(1)1_u$ diferentni potencijali koji se nalaze u mjerenom području energija. n označava redni broj pobuđenog stanja određene simetrije. Potencijalne krivulje osnovnih Cs_2 $(1)0_g^+$ $(1(X) \ ^1\Sigma_g^+)$ i $(1)1_u$, $(1)0_u^-$ $(1(a) \ ^3\Sigma_u^+)$ molekulskih stanja su u području međunuklearnih udaljenosti većih od 15 Bohra gotovo ravne, stoga diferentni potencijali na dugodosežnom području međunuklearnih udaljenosti prikazuju izravno oblik potencijala pobuđenog stanja. Osnovno 0_u^- stanje može se pobuđivati u viša stanja 1_g i 0_g^- simetrije, međutim kako navedena stanja ne sudjeluju u stvaranju opaženih ionskih satelita ona su u daljnjim razmatranjima zanemarena. Na desnoj strani slike 1.7, radi jasnije interpretacije, ponovo je prikazan koeficijent apsorpcije pare cezija izmjeren u području oko drugog rezonantnog dubleta za temperaturu pare od 968 K. Iz slike se može zaključiti da su za stvaranje satelita u plavom krilu Cs 455.5 nm linije odgovorni ekstremi u $(9)0_g^+-(1)1_u$ i $(8)0_u^+-(1)0_g^+$ diferentnim potencijalima. Molekulski satelit u plavom krilu Cs 459.3 nm linije nastaje zbog infleksije u $(8)0_g^+-(1)1_u$ i $(7)0_u^+-(1)0_g^+$ diferentnim potencijalima. Korespondencija između ekstrema diferentnih potencijala i opaženih satelita prikazana je na slici strelicama.

Ekstremi u prikazanim diferentnim potencijalima posljedica su izbjegnutog presijecanja [20] između Cs_2 adijabatskih kovalentnih potencijalnih krivulja i ionskih potencijalnih krivulja s Cs^+Cs^- asimptotom [17]. Dva osnovna Cs^+Cs^- ionska stanja s najnižom Cs^+Cs^- molekulskom asimptotom posjeduju $^1\Sigma_g^+(0_g^+)$ i $^1\Sigma_u^+(0_u^+)$ simetriju i u dijabatskoj bazi sijeku na velikim međunuklearnim udaljenostima Cs_2 kovalentne potencijale. U adijabatskoj bazi stanja iste simetrije ne smiju se presijecati, interakcija s ionskim potencijalima uzrokuje na međunuklearnim udaljenostima oko 36 Bohra minimume u Cs_2 $(9)0_g^+$ i $(8)0_u^+$ kovalentnim potencijalima. Zbog iste interakcije $(8)0_g^+$ i $(7)0_u^+$ kovalentna stanja posjeduju infleksiju na međunuklearnim udaljenostima oko 33 Bohra. Opaženi molekulski sateliti u plavim krilima Cs 455.5 nm i 459.3 nm linija rezultat su fotoasocijacije dva atoma cezija u opisane dugodosežne minimume i područja infleksije.

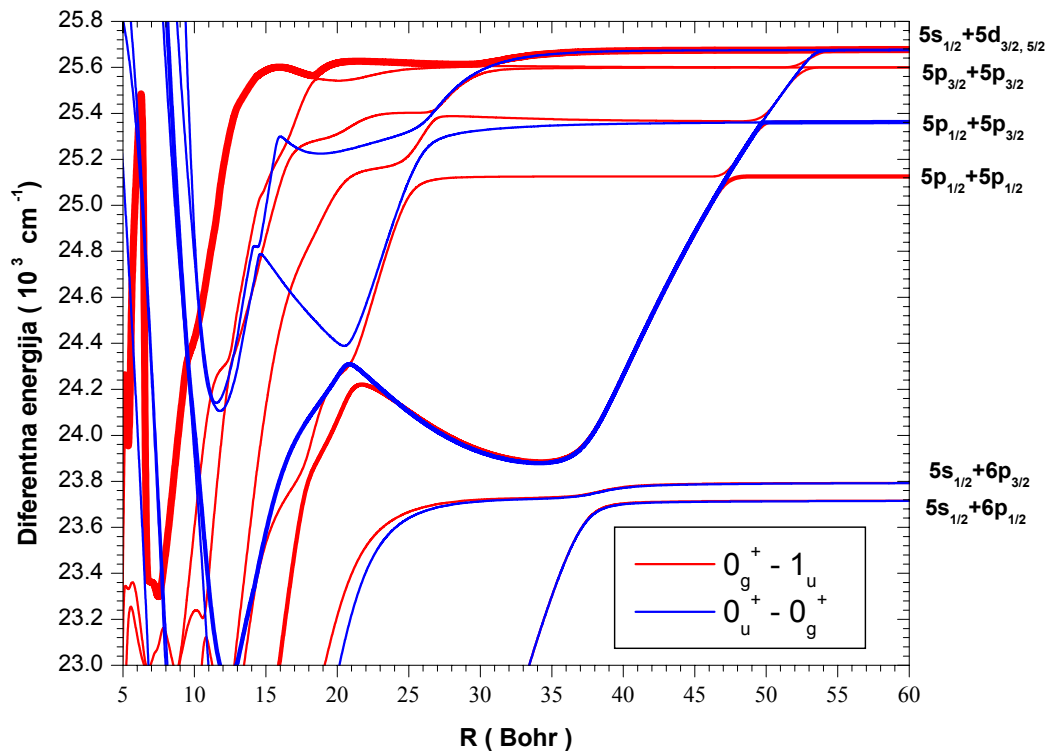
Treći opaženi satelit s vrhom približno na 471.6 nm nastaje zbog minimuma u $(9)0_u^+-(1)0_g^+$ diferentnom potencijalu smještenom na području međunuklearnih udaljenosti oko 13 Bohra. Na tim međunuklearnim udaljenostima energija osnovnog $(1)0_g^+$ stanja manja je od energije disocijacije ($6s+6s$ asimptota) za oko 500 cm^{-1} , što zajedno sa malom temperaturnom ovisnošću opaženog satelita ukazuje na fotoasocijaciju kao glavni mehanizam stvaranja.



Slika 1.7. Diferentni Cs_2 potencijali relevantni za identifikaciju opaženih molekularnih satelita prikazanih na desnoj strani slike. Elipsama i strelicama prikazana je korespondencija između ekstrema u diferentnim potencijalima i opaženih satelita.

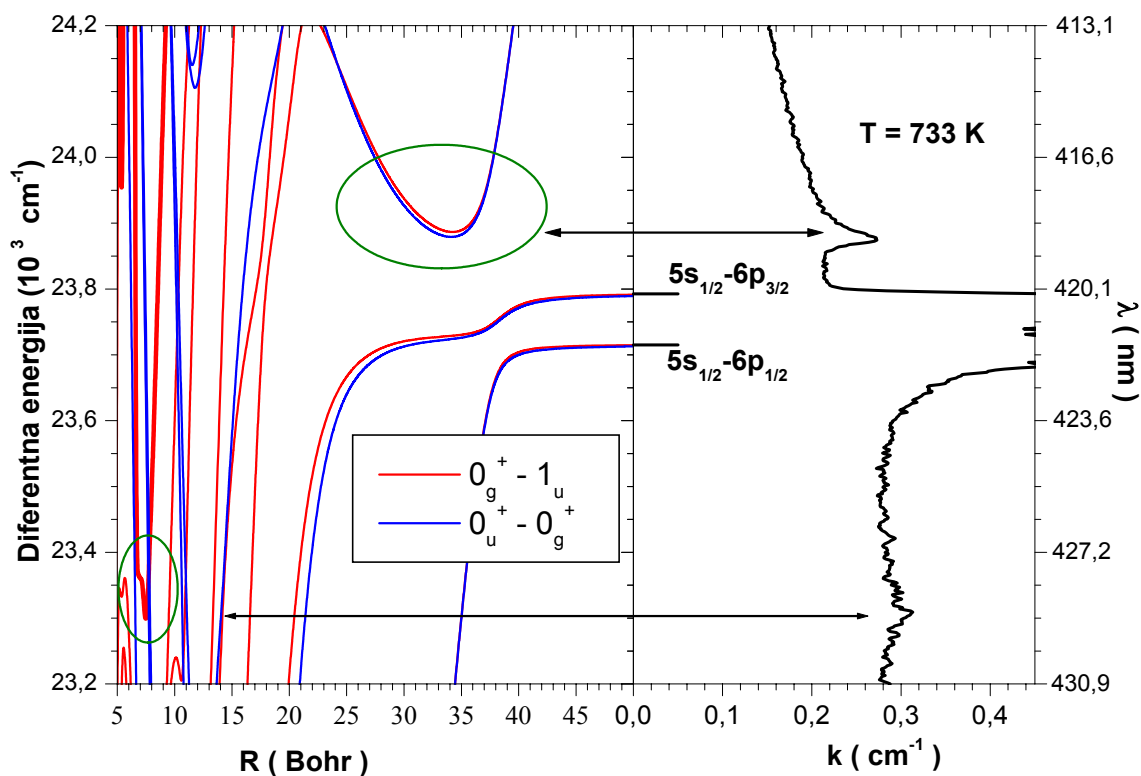
Diferentne energije dugodosežnih, adijabatskih Rb_2 ab initio potencijalnih krivulja izračunatih s uključenom spin-orbitnom interakcijom [18], 0_g^+ i 0_g^- simetrije, smještenih u okolici drugog rezonantnog dubleta rubidija prikazane su na slici 1.8. Da bi se dobilo slaganje s eksperimentalno određenim energijama $5s_{1/2} + 6p_{1/2,3/2}$ molekularskih asimptota [19], prikazane krivulje pomaknute su za 32.92 cm^{-1} prema nižim energijama. Na slici 1.9. s lijeve strane, prikazani su Rb_2 $(n)0_u^+ - (1)0_g^+$ i $(n)0_g^+ - (1)1_u$ diferentni potencijali koji se nalaze u mjerenoj području energija. n označava redni broj pobuđenog stanja određene simetrije, gdje n ide od jedan za najniža stanja određene simetrije. Na desnoj strani slike ponovljen je izmjereni koeficijent apsorpcije pare rubidija, u okolini drugog rezonantnog dubleta. Elipsama i strelicama označena je korespondencija između ekstrema u diferentnom potencijalu i opaženih satelita. Za stvaranje ionskog satelita s vrhom na 418.7 nm odgovorni su minimumi u Rb_2 $(9)0_g^+ - (1)1_u$ i $(8)0_u^+ - (1)0_g^+$ diferentnim potencijalima. Minimumi su smješteni na međunuklearnoj udaljenosti od 34 Bohra, a posljedica su izbjegnuto presijecanja Rb_2 kovalentnih i ionskih potencijala ($\text{Rb}^+ + \text{Rb}^-$ asimptota) iste simetrije.

Opažen ionski satelit rezultat je fotoasocijacije dva atoma rubidija u duboke (oko 417 cm^{-1}) potencijalne jame $(9)0_g^+$ i $(8)0_u^+$ molekulskih stanja.



Slika 1.8. Diferentne energije dugodosežnih, adijabatskih Rb_2 ab initio potencijala izračunatih s uključenom spin-orbit interakcijom [18] u energijskom području drugog rezonantnog dubleta pomaknute za 32.92 cm^{-1} prema nižim energijama.

U dalekom crvenom krilu $\text{Rb } 5s_{1/2} \rightarrow 6p_{1/2}$ apsorpcijske linije opaža se relativno široka vrpca, malog koeficijenta apsorpcije s vrhom na 428.9 nm . Pretpostavljamo da je minimum u $\text{Rb}_2 (14)0_g^+ - (1)1_u^-$ diferentnom potencijalu odgovoran za nastanak opaženog satelita. Minimum je smješten na međunuklearnoj udaljenosti od 7.3 Bohra. Osnovno $1(a) {}^3\Sigma_u^+ (1_u, 0_u^-)$ stanje ima malu energiju vezanja (oko 250 cm^{-1} [21]). Na 7.3 Bohra tripletno osnovno stanje posjeduje samo slobodna stanja. 428.9 nm satelit nastaje procesom fotoasocijacije dva atoma rubidija u potencijalnu jamu $(14)0_g^+$ stanja.



Slika 1.9. Diferentni Rb_2 potencijali relevantni za identifikaciju opaženih molekularnih satelita prikazanih na desnoj strani slike. Elipsama i strelicama prikazana je korespondencija između ekstrema u diferentnim potencijalima i opaženih satelita.

Povezanost opaženih satelita i ekstrema u diferentnim potencijalima slijedi teorijski iz klasične, kvazistatičke teorije širenja spektralnih linija. Koeficijent apsorpcije $k(\omega)$ dvoatomske molekule na frekvenciji $\omega(R) = \frac{1}{\hbar}(V_1(R) - V_2(R))$, gdje su R međunuklearna udaljenost, $V_1(R)$, $V_2(R)$ potencijali pobuđenog (gornjeg) i osnovnog (donjeg) stanja može se izraziti slijedećom ovisnošću:

$$k(\omega) \propto R^2(\omega) D^2(R(\omega)) \left(\frac{d\omega}{dR} \right)^{-1} e^{-\frac{\Delta V_2(R(\omega))}{kT}}. \quad (1.2)$$

$D(\omega)$ je funkcija dipolnog momenta prijelaza, $\Delta V_2(\omega) = [V_2(R = \infty) - V_2(R(\omega))]$, a $e^{-\frac{\Delta V_2(R(\omega))}{kT}}$ je Boltzmanov faktor. Iz relacije je vidljivo da ako frekvencija apsorbirane svjetlosti (proporcionalno diferentnoj energiji) kao funkcija međunuklearne udaljenosti ima ekstrem, koeficijent apsorpcije

ima singularitet, tj. postaje beskonačan. U realnom spektru, u blizini klasičnog singulariteta, pojavljuje se izraziti maksimum u intenzitetu apsorbirane svjetlosti. Maksimume u realnom spektru koeficijenta apsorpcije nazivamo sateliti ako se radi o prijelazima na velikim međunuklearnim udaljenostima ($R \gg 20$ Bohr) ili vrpce za prijelaze na malim međunuklearnim udaljenostima.

1.3. Poluklasične teorijske simulacije

U teorijskim simulacijama opaženih K_2 , Rb_2 i Cs_2 ionskih satelita koristili smo poluklasične teorijske simulacije razvijene u okviru koherentne kvazistatičke aproksimacije [22,23,24,25]. Reducirani linearni koeficijent apsorpcije na frekvenciji optičkog prijelaza ω i pri temperaturi pare T može se u okviru navedene aproksimacije prikazati relacijom:

$$k(\omega, T) \propto \left\langle \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dt D(t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left[\int_{-\infty}^t dt' \Delta V(t') - \omega t \right] \right] \right]^2 \right\rangle_{b,E}. \quad (1.3)$$

$\Delta V(t)$ je krivulja diferentnog potencijala, a $D(t)$ je funkcija dipolnog momenta prijelaza. Integracija po vremenu provodi se koristeći aproksimaciju klasične putanje definirane udarnim parametrom b i asimptomskom energijom E . Konačna vrijednost koeficijenta apsorpcije dobije se sumacijom po udarnim parametrima b do nekog maksimalnog udarnog parametra b_{max} i usrednjavanjem po relativnoj kinetičkoj energiji sudara za temperaturu T .

U dosadašnjoj literaturi ne postoje funkcije dipolnih momenata prijelaza za K_2 , Rb_2 i Cs_2 elektronske prijelaze kojima nastaju opaženi ionski sateliti. U okviru ovog rada izračunate su dugodosežne potencijalne krivulje s uključenom spin-orbitnom interakcijom i pripadajuće funkcije dipolnih momenata prijelaza. Njihovim uvrštavanjem u relaciju 1.3. izračunate su teorijske simulacije opaženih ionskih satelita smještenih u krilima drugih rezonantnih dubleta atoma kalija, rubidija i cezija.

1.3.1. Asimptotska metoda

U prvom redu računa smetnje hamiltonijan dva izolirana atoma A i B može se napisati kao suma hamiltonijana pojedinih atoma i njihove spin-orbitne interakcije:

$$H = H_A + H_B + V_{soA} + V_{soB}. \quad (1.4)$$

Uvođenjem interakcije između atoma efektivni hamiltonijan postaje

$$H_{ef} = H + V_{int}, \quad (1.5)$$

gdje V_{int} sadržava elektrostatsku interakciju V_{el} , interakciju izmjene V_{iz} i ionsku interakciju V_{io} .

Potencijalne krivulje s $ns+(n+1)p$ molekulskom asimptotom odgovorne za nastajanje opaženih ionskih satelita, za međunuklearne udaljenosti veće od 20 Bohra izračunate su pomoću asimptotske metode. Usporedbom potencijalnih krivulja izračunatih kvantno mehanički i asimptotskom metodom pokazano je da ova relativno jednostavna metoda daje vrlo dobre rezultate za međunuklearne udaljenosti $R > 2(1/\alpha_B - 1/\alpha_A)$, gdje su parametri $\alpha_{A,B} = \sqrt{2I_{A,B}}$ povezani s energijama ionizacije atoma A u osnovnom stanju i atoma B u pobuđenom stanju (međunuklearna udaljenost veća od približno 20 Bohra).

Na malim međunuklearnim udaljenostima, projekcije ukupne elektronske orbitalne kutne količine gibanja \vec{L} i ukupne spinske kutne količine gibanja \vec{S} su dobri kvantni brojevi. Molekulska stanja označavaju se kao: $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$ - Hundov slučaj a) vezanje [17], gdje je S projekcija ukupne spinske kutne količine gibanja na međunuklearnu os, Λ projekcija ukupne elektronske orbitalne kutne količine gibanja na međunuklearnu os i Ω projekcija ukupne kutne količine gibanja \vec{J} na međunuklearnu os. Interakcija dva atoma sastoji se od elektostatske interakcije i interakcije izmjene. Na velikim međunuklearnim udaljenostima interakcija između dva atoma slabi i postaje usporediva sa spin-orbitnim cijepanjem $ns+mp$ asimptota. Zbog toga, Λ i S više nisu dobri kvantni brojevi, već se molekulska stanja karakteriziraju pomoću Ω -Hundov slučaj c) vezanje [17]. Energije spin-orbitne interakcije za slučaj drugog rezonantnog dubleta atoma kalija, rubidija i cezija prikazane su u tablici 1.3. Veza između molekulskih stanja na malim međunuklearnim udaljenostima i dugodosežnih molekulskih stanja za $ns_{1/2}+(n+1)p_{1/2,3/2}$ molekulske asimptote ($n=4,5,6$ za K, Rb, Cs) prikazana je u tablici 1.4.

	Molekulska asimptota	Spin-orbit interakcija (cm ⁻¹)
K	4s + 5p	18.76
Rb	5s + 6p	77.50
Cs	6s + 7p	181.01

Tablica 1.3. Energije spin-orbitne interakcije za slučaj drugog rezonantnog dubleta atoma kalija, rubidija i cezija.

Asimptota	Hundov slučaj c)	Hundov slučaj a)
$ns_{1/2} + (n+1) p_{1/2}$	0_g^+	$1\Sigma_g^+$
	0_g^-	$3\Sigma_g^+$
	1_g	$1\Sigma_g^+$
	0_u^+	$3\Pi_u$
	0_u^-	$3\Pi_u$
	1_u	$3\Pi_u$
$ns_{1/2} + (n+1) p_{3/2}$	0_g^+	$3\Pi_g$
	0_g^-	$3\Pi_g$
	1_g	$1\Pi_g, 3\Pi_g$
	2_g	$3\Pi_g$
	0_u^+	$1\Sigma_u^+$
	0_u^-	$3\Sigma_u^+$
	1_u	$1\Pi_u, 3\Sigma_u^+$
	2_u	$3\Pi_u$

Tablica 1.4. Veza između molekulskih stanja na malim međunuklearnim udaljenostima i dugodosežnih molekulskih stanja za $ns_{1/2} + (n+1)p_{1/2,3/2}$ molekulske asimptote ($n=4,5,6$ za K, Rb, Cs).

A) Elektrostatska interakcija

Na velikim međunuklearnim udaljenostima R , na kojima se efekt prekrivanja atomskih distribucija naboja može zanemariti, interakcijski potencijal između dva atoma prikazuje se asimptotskim razvojem po potencijama od $\frac{1}{R}$. Energija sistema dva atoma može se izračunati računom smetnje, uz smetnju koju predstavlja Coulombova interakcija distribucije naboja atomskih oblaka. U prvom redu računa smetnje doprinos ukupnoj energiji sistema dva atoma ($s+p$ asimptota) zbog elektrostatske interakcije, ima oblik $-\frac{C_3^\beta}{R^3}$. Drugi red računa smetnje, za velike međunuklearne udaljenosti daje dodatnu korekciju u energiji s članovima $-\frac{C_6^\beta}{R^6}$ (dipol-dipol interakcija) i $-\frac{C_8^\beta}{R^8}$ (dipol-kvadrupol interakcija). $C_3^\beta, C_6^\beta, C_8^\beta$ su koeficijenti u razvoju, R je međunuklearna udaljenost, a β je određen simetrijom molekulskih stanja. $\beta = (-1)^l p\sigma$, gdje je l orbitalni kvantni broj pobuđenog atoma, $p = +1$ za neparna (g), a $p = -1$ parna (u) molekulska stanja. $\sigma = +1$ za singletna i $\sigma = -1$ za tripletna molekulska stanja. $C_3^\beta, C_6^\beta, C_8^\beta$ koeficijenti korišteni za izračunavanje doprinosa ukupnoj energiji dva atoma zbog elektrostatske interakcije u slučaju drugog rezonantnog dubleta atoma kalija, rubidija i cezija preuzeti su od autora M. Marinescu i A. Dalgarno [26], a prikazani su u tablici 1.5. Elektrostatska interakcija daje doprinose dijagonalnim članovima

$$E_{\text{ele}}^\beta = -\frac{C_3^\beta}{R^3} - \frac{C_6^\beta}{R^6} - \frac{C_8^\beta}{R^8}.$$

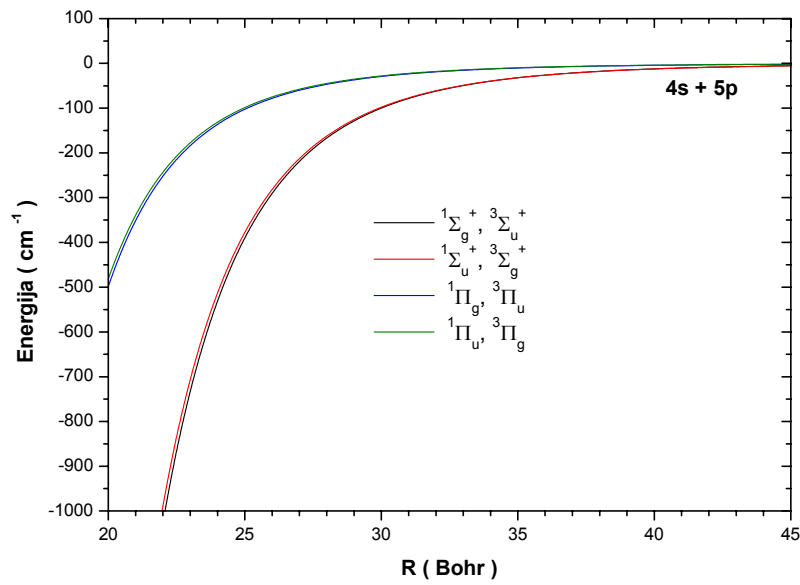
Molekulsko stanje	$C_3 (\cdot 10^{-2})$	$C_6 (\cdot 10^4)$	$C_8 (\cdot 10^7)$
Kalij - 4s+5p asimptota			
$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$	-9.225	10.67	20.43
$^1\Sigma_u^+, ^3\Sigma_g^+$	9.225	10.67	19.38
$^1\Pi_g, ^3\Pi_u$	4.612	5.738	3.468
$^1\Pi_u, ^3\Pi_g$	-4.612	5.738	3.3
Rubidij - 5s+6p asimptota			
$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$	-14.28	12.56	26.19
$^1\Sigma_u^+, ^3\Sigma_g^+$	14.28	12.56	25.12
$^1\Pi_g, ^3\Pi_u$	7.141	6.779	4.504
$^1\Pi_u, ^3\Pi_g$	-7.141	6.779	4.372
Cezij - 6s+7p asimptota			
$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$	-14.82	17.3	38.76
$^1\Pi_g, ^3\Pi_u$	14.82	17.3	36.51
$^1\Pi_g, ^3\Pi_u$	7.411	9.329	6.639
$^1\Pi_u, ^3\Pi_g$	-7.411	9.329	6.280

Tablica 1.5. C_3, C_6, C_8 koeficijenti za K_2, Rb_2 i Cs_2 molekulska stanja s $ns+(n+1)p$ asimptomom preuzeti iz ref. [26].

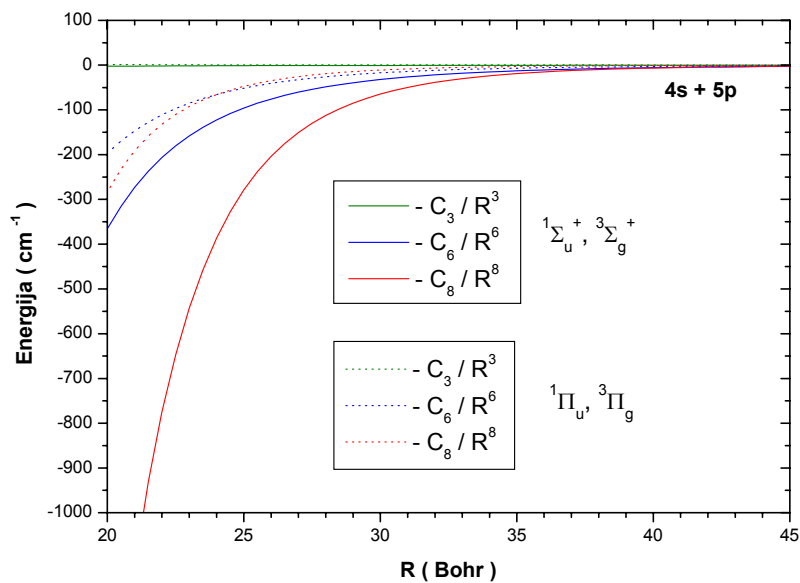
Na slici 1.10. prikazana je elektrostatska energija u ovisnosti o međunuklearnoj udaljenosti za K_2 molekulska stanja s $4s+5p$ asimptomom. Sa slike je vidljivo da je na određenoj međunuklearnoj udaljenosti, apsolutna vrijednost energije elektrostatske interakcije molekulskih stanja Π simetrije manja od apsolutne vrijednosti energije molekulskih stanja Σ simetrije. Doprinosi ukupnoj elektrostatskoj energiji od članova multipola za molekulska stanja Π i Σ simetrije prikazani su na

slici 1.11. Sa slike je vidljivo da $-\frac{C_3^\beta}{R^3}$ član, na međunuklearnim udaljenostima od (20-45) Bohra ne

daje doprinose ukupnoj elektrostatskoj energiji. Najveći doprinos elektrostatskoj energiji na tim međunuklearnim udaljenostima dolazi od $-\frac{C_8^\beta}{R^8}$ člana.



Slika 1.10. Elektrostatska energija u ovisnosti o međunuklearnoj udaljenosti za K_2 molekulska stanja s $4s+5p$ asimptotom.



Slika 1.11. Doprinosi ukupnoj elektrostatskoj energiji od članova multipola za molekulska stanja Π i Σ simetrije.

B) Interakcija izmjene

Korekcija ukupnoj energiji dva atoma uzrokovana izmjenom valentnih elektrona između dva neutralna atoma koji se nalaze na velikim međunuklearnim udaljenostima računa se pomoću integrala izmjene. Kod atoma sa $s+p$ asimptotom moguća su dva integrala izmjene: integral izmjene sa i bez prijenosa pobuđenja. Integrali izmjene računaju se iz asimptotskih oblika normiranih valnih funkcija valentnih elektrona atoma u s i p stanju, koje su za $R \rightarrow \infty$, oblika $\varphi_{nl}(R) = N_{nl} R^{1/\alpha_{nl}-1} e^{-\alpha_{nl}R}$. $\alpha_{nl} = \sqrt{2I_{nl}}$, gdje su I_{nl} energije ionizacije atoma u stanju određenom kvantnim brojevima (n,l) . Energije ionizacije atoma s valentnim elektronom u ns i np orbitalama korištene u računu preuzete su iz reference I.D. Petrov i ostali [27], a prikazane su u tablici 1.6.

	n	I_{ns} (eV)	I_{np} (eV)
K	4	4.341	2.726
Rb	5	4.177	2.598
Cs	6	3.894	2.462

Tablica 1.6. Energije ionizacije K, Rb i Cs atoma s valentnim elektronom u ns i np orbitalama preuzete iz ref. [27].

N_{nl} su koeficijenti normiranja atomskih valnih funkcija, njihove su vrijednosti preuzete iz ref. [28].

U tablici 1.7. prikazani su N_{nl} koeficijenti korišteni u računu.

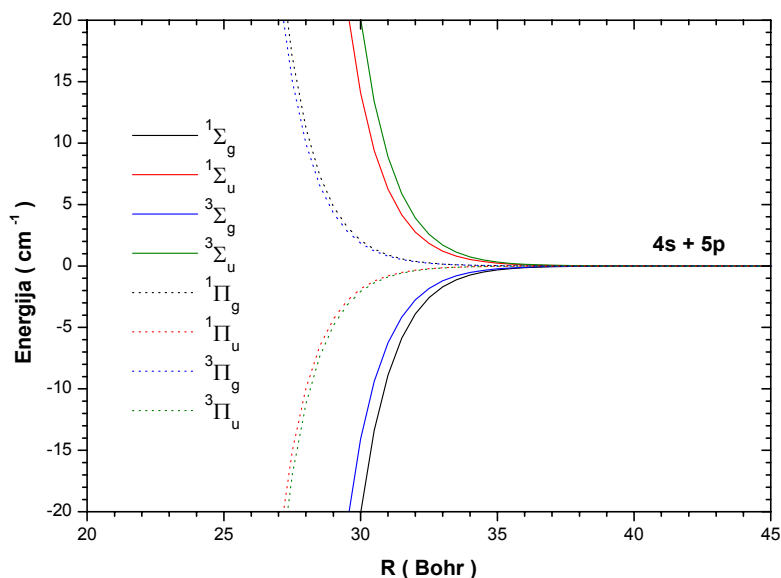
	n	N_{ns}	$N_{(n+1)p} (\cdot 10^{-2})$
K	4	0.59848	0.97387
Rb	5	0.56945	0.82349
Cs	6	0.51020	0.67986

Tablica 1.7. N_{nl} koeficijenti preuzeti iz ref. [28]. $n=4,5,6$ za atome K, Rb i Cs.

Integrali izmjene razvijeni su u ref. [29]. Njihov oblik upotrebljavan u računu, za $ns+(n+1)p$ molekulske asimptote, preuzet je iz ref. [28]. Poznavajući integrale izmjene bez i sa prijenosom pobuđenja (I_{bez} i I_{sa}), upotrebom relacije (1.6) moguće je izračunati energiju izmjene:

$$E_{iz}(\sigma, p, l, m, R) = \sigma \left[I_{bez}(m, R) + (-1)^l \sigma p I_{sa}(m, R) \right]. \quad (1.6)$$

Energija izmjene preko parametara σ i p ovisi o simetriji molekuskog stanja, o kvantnim brojevima (l, m) pobuđenog atoma i međunuklearnoj udaljenosti R . U adijabatskoj bazi valnih funkcija interakcija izmjene daje doprinose samo dijagonalnim članovima ukupnog hamiltonijana. Na slici 1.12. prikazana je ovisnost energije izmjene o međunuklearnoj udaljenosti za sve K_2 molekulske potencijale s $4s+5p$ asimptotom. Kao i u slučaju elektrostatske energije, za jedan određeni R , molekulska stanja Π simetrije imaju manji apsolutni iznos energije izmjene od molekuskih stanja Σ simetrije. Kod stanja g simetrije interakcija je privlačna, a kod stanja u simetrije interakcija je odbojne prirode.



Slika 1.12. Ovisnost energije izmjene o međunuklearnoj udaljenosti za sve K_2 molekulske potencijale s $4s+5p$ asimptotom.

Usporedba izračunatih, adijabatskih K_2 , Rb_2 i Cs_2 potencijalnih krivulja (suma elektrostatske energije i energije izmjene) s pripadajućim ab initio potencijalima izračunatim bez uključene spin-orbitne interakcije ne pokazuje zadovoljavajuće slaganje izračunatih i ab initio potencijala. Molekulska stanja Σ simetrije ne mogu se opisati samo kovalentnim potencijalima (interakcijama). U okolini drugog rezonantnog dubleta kovalentna dijabatska stanja Σ simetrije presijeca ionska potencijalna krivulja također Σ simetrije, pa se u ukupan hamiltonijan treba uključiti i ionsko-kovalentna interakcija.

C) Ionsko - kovalentna interakcija

Ionsko-kovalentna interakcija opisuje interakciju između kovalentnog i ionskog stanja dvoatomne molekule na velikim međunuklearnim udaljenostima, uz uvjet da se kovalentne i ionske valne funkcije mogu tretirati kao valne funkcije jednog elektrona. U okviru ovog rada izračunata je interakcija između kovalentnih $A(ns)+A(n+1)p$ stanja, (gdje su $A=K,Rb,Cs$; $n=4,5,6$) i osnovnog ionskog stanja s A^+A^- ($1S$) asimptomom. Osnovno ionsko stanje ima $1\Sigma_{g,u}^+$ simetriju, pa je ova interakcija važna samo za kovalentna stanja $1\Sigma_{g,u}^+$ simetrije. Ionsko-kovalentna interakcija daje dijagonalne doprinose ukupnom hamiltonijanu s energijom koja ovisi o međunuklearnoj udaljenosti kao:

$$E_{ion} = -\frac{\beta^2}{2} - \frac{1}{R} - \frac{\alpha(A^+) + \alpha(A^-)}{R^4} + I_{ns}, \quad (1.7)$$

gdje je $\frac{\beta^2}{2}$ energija elektronskog afiniteta za pojedini alkalij A , $\alpha(A^+)$ i $\alpha(A^-)$ su dipolne polarizabilnosti pozitivnog i negativnog iona alkalija, a I_{ns} je već prethodno opisana energija ionizacije atoma alkalija. Nedijagonalni matrični elementi opisane interakcije ovise o valnoj funkciji np atoma $\varphi_{np}(R) = N_{np} R^{1/\alpha_{np}-1} e^{-\alpha_{np}R}$, s parametrima opisanim ranije i valnoj funkciji elektrona u negativnom ionu $\varphi_i(R) = N_i R^{-1} e^{-\beta R}$, N_i je faktor normiranja valne funkcije iona. Nedijagonalni matrični elementi ionsko-kovalentne interakcije su oblika

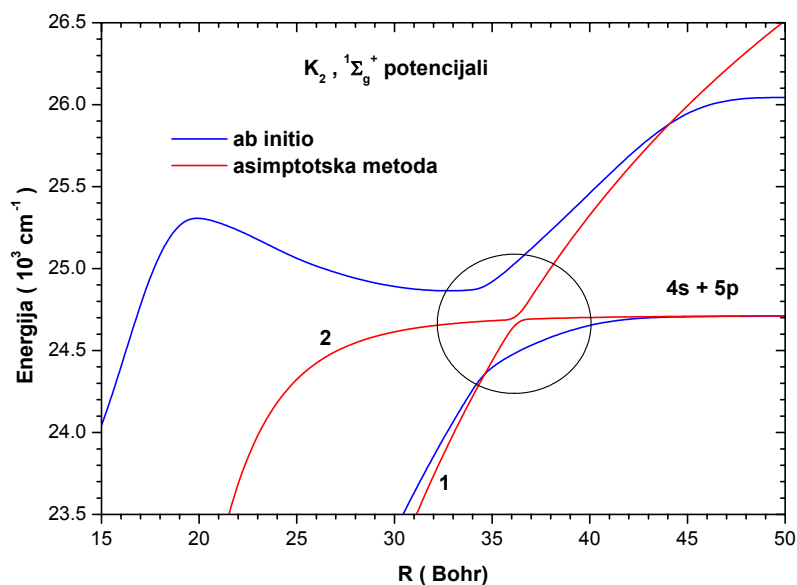
$$V_{ion} = \langle np | H | i \rangle = \left[\frac{3}{2} \beta \right]^{1/2} N_i N_l R^{\frac{1}{\alpha_{np}}-1} e^{-\alpha_{np}R}. \quad (1.8)$$

Relacije korištene za opisivanje ionske interakcije preuzete su iz ref. [30,31]. Konstante korištene u računu za pojedine alkalije sumirane su u tablici 1.8. Osim afiniteta, sve su konstante izračunate teorijski, njihove su nepouzdanosti relativno velike.

	$\frac{\beta^2}{2}$ (eV)	$\alpha(A^+) (a_0^3)$	$\alpha(A^-) (a_0^3)$	N_i
K	0.50146	6.07	1757	1.2
Rb	0.485940	9.11	-	1.5
Cs	0.471630	11.5	-	-
Ref.	[32]	[33]	[34]	[35]

Tablica 1.8. Konstante korištene u računu ionsko-kovalentne interakcije.

Dijagonalizacijom hamiltonijana s članovima određenim preko prethodno opisanih interakcija izračunate su adijabatske potencijalne krivulje bez uključene spin-orbitne interakcije. Asimptotsku metodu i točnost korištenih konstanti testirali smo uspoređujući izračunate K_2 potencijale i odgovarajuće ab initio potencijale [36] bez uključene spin-orbitne interakcije. Na slici 1.13. prikazana je usporedba izračunatih (crvene krivulje) i ab initio (plave krivulje) K_2 adijabatskih potencijala [36] za molekulska stanja $^1\Sigma_g^+$ simetrije s $4s+5p$ asimptotom. Potencijalne krivulje dobivene asimptotskom metodom ne reproduciraju u potpunosti ab initio rezultate. U području zabranjenog presijecanja koje je na slici označeno kružnicom interakcija dviju $^1\Sigma_g^+$ potencijalnih krivulja nije dovoljno odbojna. Nedijagonalni članovi hamiltonijana miješaju ionsko i kovalentno stanje. Povećavanjem energije nedijagonalnih članova hamiltonijana, postiže se da izračunati potencijali dobro reproduciraju ab initio potencijale u području izbjegnutog presijecanja, međutim tada dolazi do neslaganja u području manjih međunuklearnih udaljenosti. Potencijalna krivulja označena s 2 na slici postaje previše odbojna i ne reproducira maksimum smješten na međunuklearnim udaljenostima oko 20 Bohra. Ovakvo se ponašanje može očekivati jer u računu ionsko-kovalentne interakcije nisu uzeta u obzir viša stanja $^1\Sigma_g^+$ simetrije koja također mogu imati izbjegnuta presijecanja s potencijalom označenim na slici brojem 2. Pretpostavljamo, da važnu ulogu imaju ionski potencijali viših asimptota (npr. stanja s $K^+ + K(^3P_{0,1,2})$ asimptotom). Ako se u postojeći hamiltonijan dodaju članovi koji opisuju interakciju kovalentnog stanja s ionskim potencijalom više asimptote moguće je uz variranje parametara potrebnih za opisivanje ove interakcije postići zadovoljavajuće slaganje izračunatih potencijala i ab initio računa.



Slika 1.13. Usporedba izračunatih (crvene krivulje) i ab initio (plave krivulje) K_2 adijabatskih potencijala [36] za molekulska stanja $1\Sigma_g^+$ simetrije s $4s+5p$ asimptotom. Kružnicom je označeno područje zabranjenog presijecanja.

1.3.2. Dugodosežni potencijali i dipolni momenti prijelaza

Valne funkcije molekulskih stanja s uključenom spin-orbitnom interakcijom mogu se pisati kao linearna kombinacija valnih funkcija molekulskih stanja bez uključene spin-orbitne interakcije. U tablici 1.4. prikazana je veza između ovih dviju notacija, iz koje se vidi da $0_{g,u}^+$ stanja na malim međunuklearnim udaljenostima prelaze u molekulska stanja $1\Sigma_{g,u}^+$ i $3\Pi_{g,u}$ simetrije, pa se može pisati

$$\left| {}^{2S+1}\Lambda_{g,u}^+, 0_{g,u}^+ \right\rangle = C_1 \left| 1\Sigma_{g,u}^+ \right\rangle + C_2 \left| 3\Pi_{g,u} \right\rangle. \quad (1.9)$$

Dugodosežni, adijabatski K_2 , Rb_2 i Cs_2 potencijali 0_g^+ i 0_u^+ simetrije odgovorni za nastajanje opaženih satelita u krilima drugog rezonantnog dubleta izračunati su primjenom prethodno opisane asimptotske metode uvođenjem spin-orbitne interakcije, odnosno dijagonalizacijom slijedećeg hamiltonijana:

$$H(0_{g,u}^+) = \begin{bmatrix} E_o + E_{ele}(^1\Sigma_{g,u}^+) + E_{iz}(^1\Sigma_{g,u}^+) & \frac{\sqrt{2}}{3}\Delta & V_{ion1} & V_{ion2} \\ \frac{\sqrt{2}}{3}\Delta & E_o + E_{ele}(^3\Pi_{g,u}) + E_{iz}(^3\Pi_{g,u}) - \frac{\Delta}{3} & 0 & 0 \\ V_{ion1} & 0 & E_{ion1} & 0 \\ V_{ion2} & 0 & 0 & E_{ion2} \end{bmatrix}. \quad (1.10)$$

$E_o = E_{1/2} + \frac{2}{3}(E_{3/2} - E_{1/2})$ je energija dva atoma koji se nalaze na beskonačnoj udaljenosti, $E_{1/2}$ je energija $ns_{1/2} + (n+1)p_{1/2}$ asimptote, a $E_{3/2}$ je energija $ns_{1/2} + (n+1)p_{3/2}$ asimptote ($n=4,5,6$ za K, Rb, Cs). Spin-orbitna interakcija određena je cijepanjem $(n+1)p$ nivoa, $\Delta = E_{3/2} - E_{1/2}$. Ona ne mijenja energiju molekulskih stanja $^1\Sigma_{g,u}^+$ simetrije. Molekulska stanja $^3\Pi_{g,u}$ simetrije s uključenjem spin-orbitne interakcije koja iznosi $\frac{\Delta}{3}$ cijepaju se na tri stanja. Spin-orbitna interakcija miješa stanja $^1\Sigma_{g,u}^+$

i $^3\Pi_{g,u}$ simetrije s nedijagonalnim članom koji je jednak $\frac{\sqrt{2}}{3}\Delta$. E_{ion1} i V_{ion1} su članovi koji opisuju interakciju kovalentnih stanja $^1\Sigma_{g,u}^+$ simetrije i osnovnih ionskih stanja iste simetrije. V_{ion2} , E_{ion2} su članovi koji opisuju interakciju kovalentnih stanja $^1\Sigma_{g,u}^+$ simetrije i nekog pobuđenog ionskog stanja također $^1\Sigma_{g,u}^+$ simetrije. Kao što je u prethodnom poglavlju opisano ovo fiktivno stanje uvedeno je da bi se moglo dobiti potpuno slaganje izračunatih potencijala i ab initio potencijala.

Dijagonalizacijom hamiltonijana uz energije pojedinih stanja (svojstveni vektori) izračunaju se i koeficijenti u linearnom razvoju valnih funkcija C_i (svojstvene vrijednosti). Koeficijenti C_i povezani su s dipolnim jakostima oscilatora određenih molekulskih prijelaza preko relacija $f(^{2S+1}\Lambda_g^+, 0_g^+) = \frac{1}{6}C_2^2$ i $f(^{2S+1}\Lambda_u^+, 0_u^+) = \frac{1}{6}C_1^2$ [23]. Veza između dipolnih jakosti oscilatora i dipolnih momenata prijelaza između dva molekulska stanja može se prikazati relacijom:

$$f(1,2) = \frac{2}{3} \cdot \frac{2\pi m}{\hbar} \cdot \frac{\Delta E}{g_1} \sum_{i,j} |D_{i,j}(1,2)|^2. \quad (1.11)$$

Izračunati potencijali i dipolne jakosti oscilatora potrebni za teorijske simulacije opaženih satelita prikazani su na slijedećim slikama. Na slici 1.14. prikazani su izračunati K_2 potencijali 0_g^+ (slika a) i 0_u^+ (slika b) simetrije s pripadajućim jakostima oscilatora. Potencijali izračunati u adijabatskoj bazi valnih funkcija prikazani su debelim linijama, a potencijali izračunati u dijabatskoj bazi valnih funkcija prikazani su tankim crnim linijama. Područje u kojem se sijeku dijabatski potencijali označeno je kružnicama. Adijabatski i dijabatski potencijali koji na malim

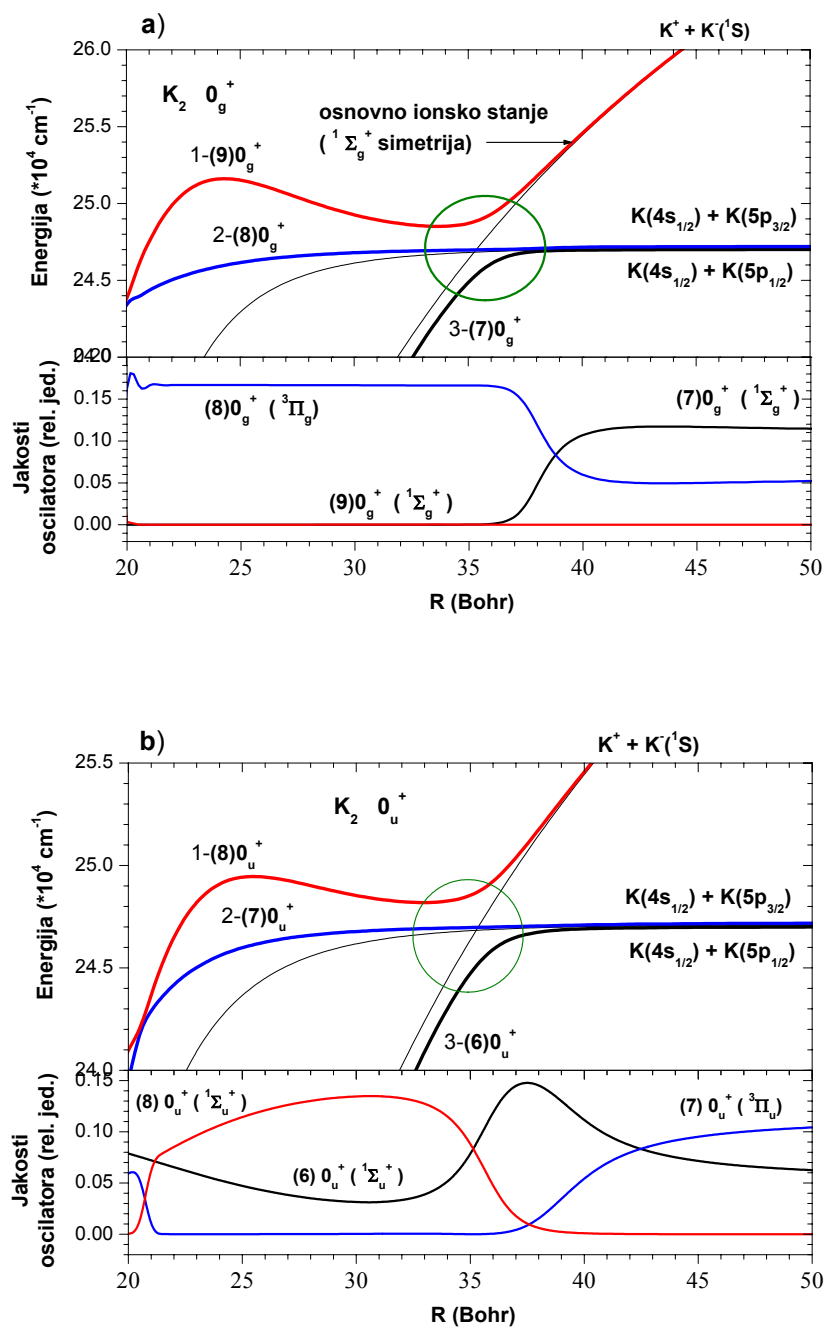
međunuklearnim udaljenostima poprimaju ${}^3\Pi_{g,u}$ simetriju se poklapaju (krivulja označena s 2 na slici). $(8)0_g^+$ potencijal označen plavom bojom na slici ima $K(4s_{1/2})+K(5p_{3/2})$ molekulsku asimptotu, na malim međunuklearnim udaljenostima poprima ${}^3\Pi_g$ simetriju.

Osnovna K_2 stanja na malim međunuklearnim udaljenostima poprimaju $1(X) {}^1\Sigma_g^+$ i $1(a) {}^3\Sigma_u^+$ simetriju. ${}^3\Pi_g \leftrightarrow 1(a) {}^3\Sigma_u^+$ je dipolno dozvoljeni prijelaz, zbog čega jakost oscilatora za $(1)1_u ({}^3\Sigma_u^+) \rightarrow (8)0_g^+ ({}^3\Pi_g)$ molekulski prijelaz poprima konstantnu vrijednost na malim međunuklearnim udaljenostima. $(7)0_g^+$ potencijal označen crnom bojom na slici ima $K(4s_{1/2})+K(5p_{1/2})$ molekulsku asimptotu, na malim međunuklearnim udaljenostima poprima ${}^1\Sigma_g^+$ simetriju. Prijelazi iz stanja ${}^1\Sigma_g^+$ simetrije u oba K_2 osnovna stanja su dipolno zabranjeni prijelazi, stoga jakost oscilatora za $(1)1_u ({}^3\Sigma_u^+) \rightarrow (7)0_g^+ ({}^1\Sigma_g^+)$ molekulski prijelaz pada na nulu na malim međunuklearnim udaljenostima. Jakost oscilatora kojom je određena jačina prijelaza iz donjeg $(1)1_u$ osnovnog stanja u pobuđeno $(9)0_g^+$ stanje, označeno crvenom linijom, približno je jednaka nuli na cijelom području prikazanih međunuklearnih udaljenosti. $(7)0_u^+$ potencijal označen plavom krivuljom na slici ($4s_{1/2}+5p_{3/2}$ asimptota) poprima na malim međunuklearnim udaljenostima ${}^3\Pi_u$ simetriju. Prijelazi iz osnovnog stanja u stanja ${}^3\Pi_u$ simetrije su zabranjeni, stoga su i pripadajuće jakosti oscilatora jednake nuli. $(6)0_u^+$ potencijal označen crnom krivuljom ($4s_{1/2}+5p_{1/2}$ asimptota) na malim međunuklearnim udaljenostima poprima ${}^1\Sigma_g^+$ simetriju, što čini elektronski dozvoljeni prijelaz i konstantnu vrijednost pripadajuće jakosti oscilatora. Jakost oscilatora za $(1)0_g^+ \rightarrow (8)0_u^+$ molekulski prijelaz različita je od nule na području međunuklearnih udaljenosti između 20 Bohra i 38 Bohra. $K_2 (8)0_u^+$ molekulski potencijal (crvena krivulja na slici) odgovoran je za formiranje opaženog K_2 ionskog satelita.

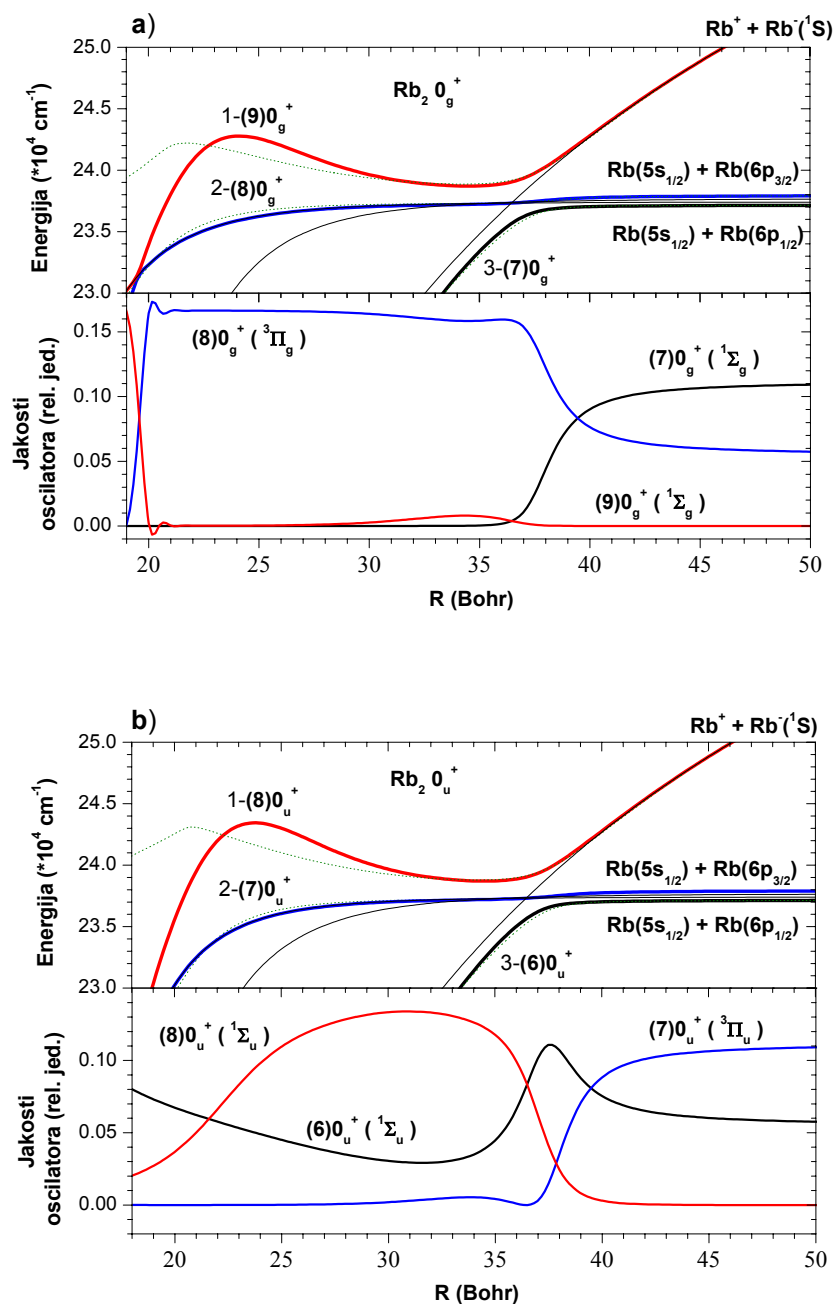
Izračunati Rb_2 i Cs_2 $0_{g,u}^+$ potencijali s pripadajućim jakostima oscilatora prikazani su na slikama 1.15. i 1.16. Diskusija o jakostima oscilatora za pojedine molekulske prijelaze povezane s pobuđenim potencijalima $0_{g,u}^+$ simetrije potpuno je analogna slučaju K_2 potencijala. Na slikama su uz izračunate potencijale prikazani i odgovarajući ab initio potencijali preuzeti iz referenci [18].

Maksimalna vrijednost jakosti oscilatora za $(1)1_u \rightarrow (9)0_g^+$ molekulski prijelaz povećava se kako idemo od kalija do cezija, što je i eksplicitno pokazano na slici 1.17. U slučaju cezija njena je vrijednost približno jednaka polovini vrijednosti jakosti oscilatora za $(1)0_g^+ \rightarrow (8)0_u^+$ molekulski prijelaz, za jednu međunuklearnu udaljenost R .

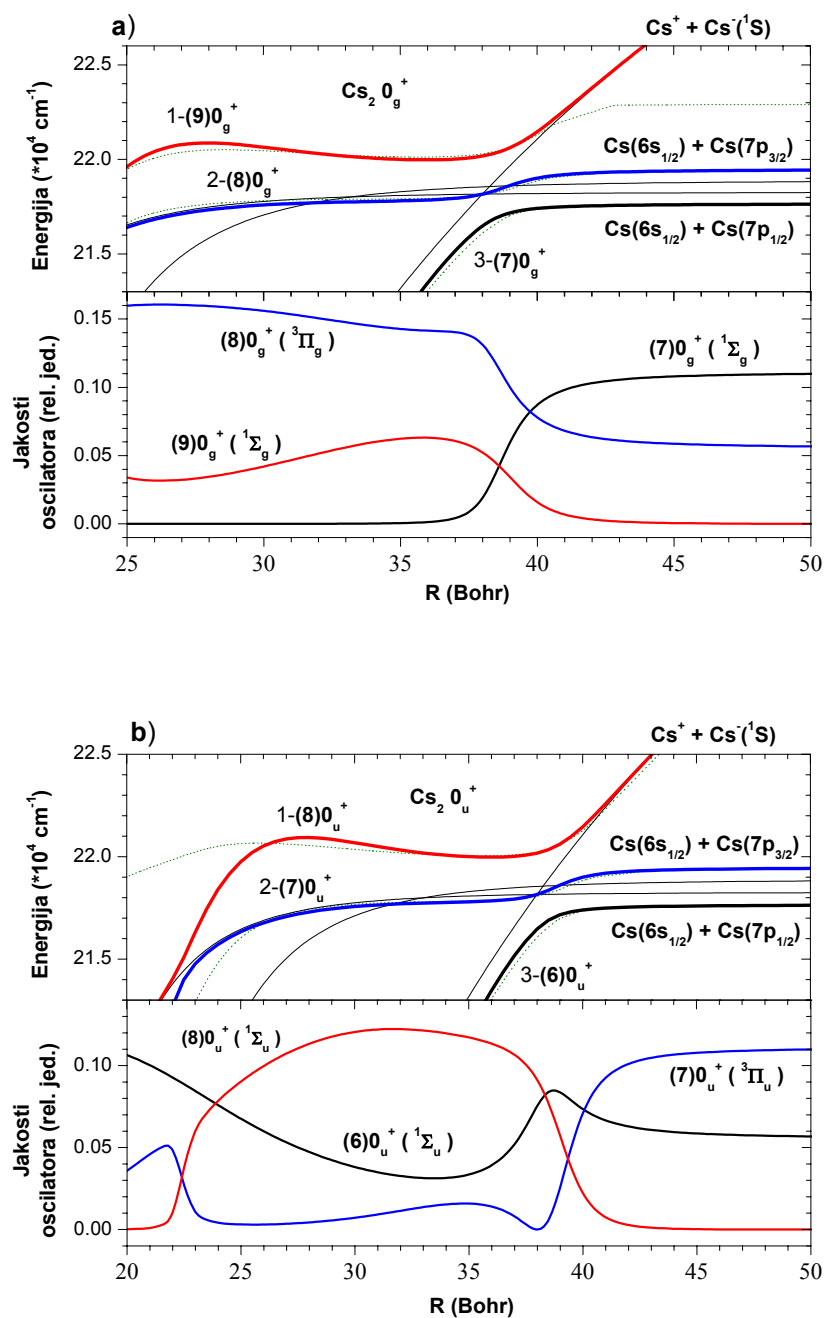
$(1)0_g^+ \rightarrow (8)0_u^+$ molekulski prijelazi odgovorni su za stvaranje opaženog ionskog satelita smještenog u krilima drugog rezonantnog dubleta atoma kalija. Za stvaranje opaženih ionskih satelita smještenih u krilima drugog rezonantnog dubleta atoma rubidija i cezija odgovorni su $(1)1_u \rightarrow (9)0_g^+$ i $(1)0_g^+ \rightarrow (8)0_u^+$ molekulski prijelazi.



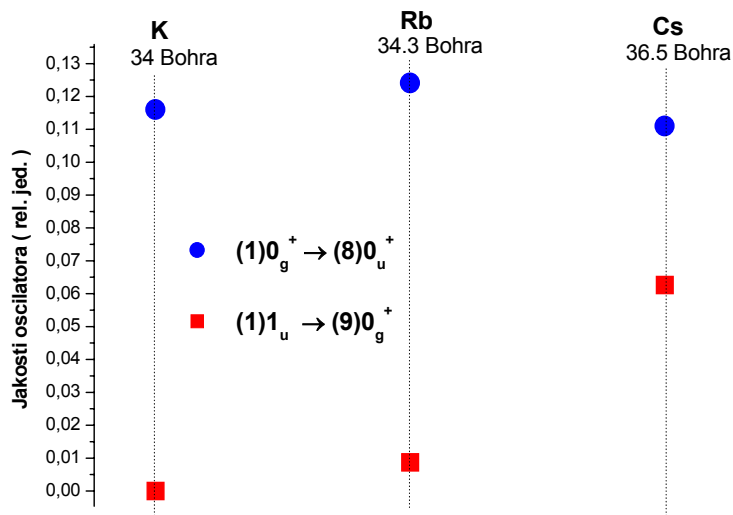
Slika 1.14. Izračunati K_2 adijabatski (debele linije) i dijabatski (crne tanke linije) potencijali a) 0_g^+ i b) 0_u^+ simetrije s pripadajućim jakostima oscilatora. Kružnice označavaju područje izbjegnuto presijecanja.



Slika 1.15. Izračunati Rb_2 adijabatski (debele linije) i dijabatski (crne tanke linije) potencijali a) 0_g^+ i b) 0_u^+ simetrije s pripadajućim jakostima oscilatora. Kružnice označavaju područje izbjegnuto presijecanja. Isprekidanim zelenim linijama prikazani su ab initio potencijali preuzeti iz ref. [18].



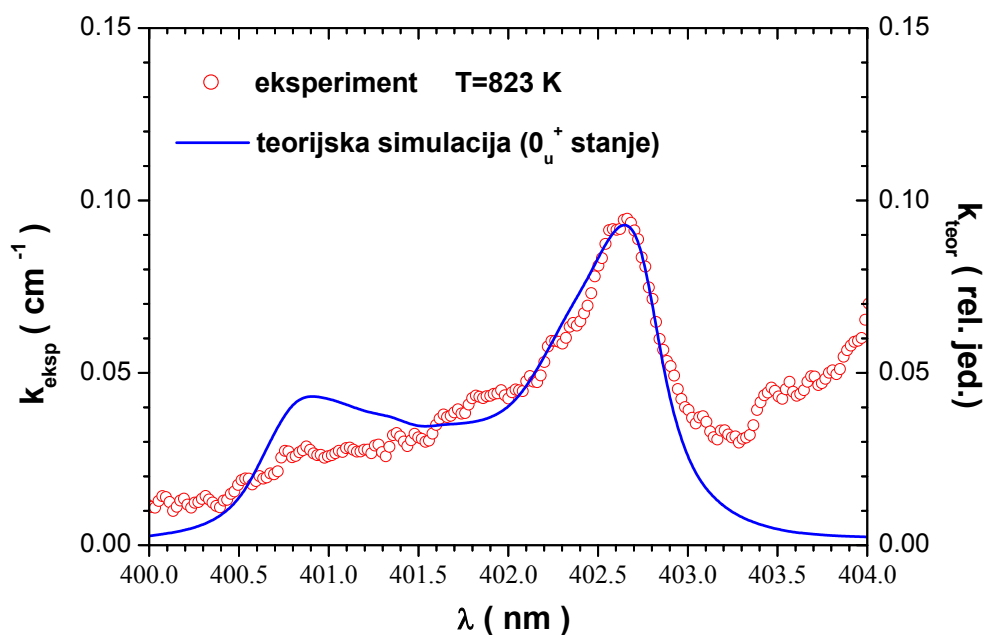
Slika 1.16. Izračunati Cs_2 adijabatski (debele linije) i dijabatski (crne tanke linije) potencijali a) 0_g^+ i b) 0_u^+ simetrije s pripadajućim jakostima oscilatora. Kružnice označavaju područje izbjegnuto presijecanja. Isprekidanim zelenim linijama prikazani su ab initio potencijali preuzeti iz ref. [18].



Slika 1.17. Jakosti oscilatora za K_2 , Rb_2 i Cs_2 $(1)1_u \rightarrow (9)0_g^+$ i $(1)0_g^+ \rightarrow (8)0_u^+$ molekulske prijelaze. Prikazane vrijednosti jakosti oscilatora pojedinog alkalija očitane su na slijedećim međunuklearnim udaljenostima: kalij - 34 Bohra, rubidij - 34.3 Bohra i cezij - 36.5 Bohra.

1.3.3. Teorijske simulacije opaženih ionskih satelita

Primjenom programa razvijenih od autora R. Beuca [37], izračunatih potencijalnih krivulja i molekulske jakosti oscilatora, korištenjem relacije 1.3. napravljene su teorijske simulacije opaženih K_2 , Rb_2 i Cs_2 ionskih satelita. Simulacije su rađene za $(1)1_u \rightarrow (9)0_g^+$ i $(1)0_g^+ \rightarrow (8)0_u^+$ molekulske prijelaze koji su odgovorni za nastajanje opaženih satelita. U simulacijama nisu uzeti u obzir prijelazi iz ostalih dugodosežnih stanja energijski smještenih u blizini drugog rezonantnog dubleta, koji u mjerenom području valnih duljina doprinose ukupnom koeficijentu apsorpcije relativno malim, spektralno monotonim doprinosom (pozadinski koeficijent apsorpcije). Koeficijent apsorpcije opaženih ionskih satelita superponiran je na prethodno opisani koeficijent apsorpcije. Na slici 1.18. prikazana je teorijska simulacija opaženog K_2 ionskog satelita.

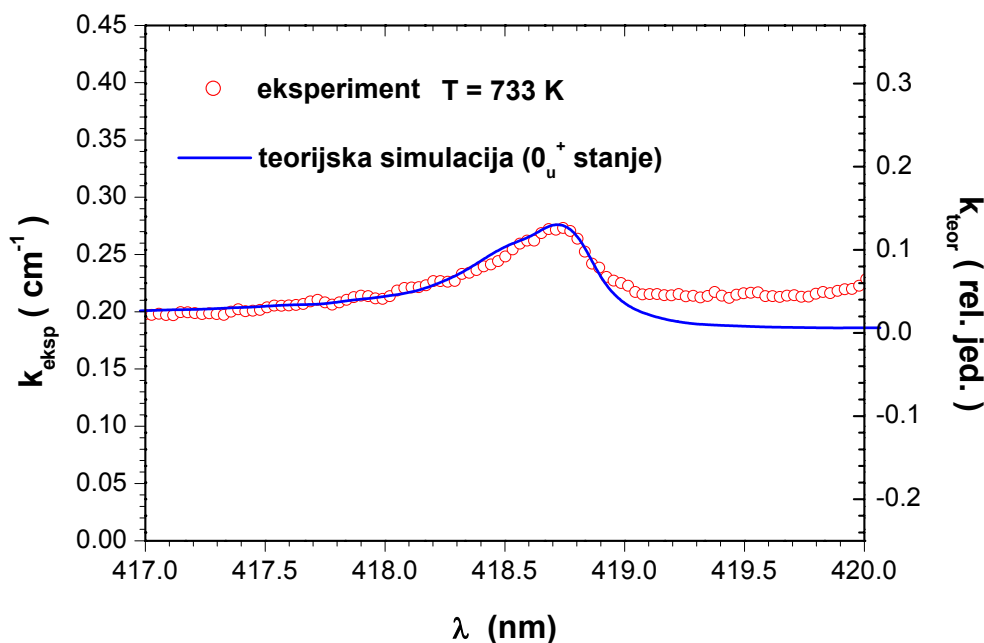


Slika 1.18. Teorijska simulacija opaženog K_2 ionskog satelita.

Iz slike 1.14. vidljivo je da K_2 ionski satelit nastaje fotoasocijacijom dva atoma kalija u potencijalnu jamu $(8)0_u^+$ potencijala. Teorijski izračunati koeficijent apsorpcije $K_2 (1)0_g^+ \rightarrow (8)0_u^+$ molekulskog prijelaza dobro reproducira položaje vrhova opaženog ionskog satelita i njegov oblik. Teorijom nisu dobro reproducirane relativne vrijednosti koeficijenta apsorpcije opaženih vrhova. Položaji vrhova povezani su s položajima ekstrema u $(8)0_u^+ - (1)0_g^+$ diferentnom potencijalu. U eksperimentalnom spektru opaža se vrh na 402.6 nm s koeficijentom apsorpcije oko 0.1 cm^{-1} i vrh na približno 400.8 nm s veoma malim koeficijentom apsorpcije. Vrh na 400.8 nm povezan je s maksimumom u $(8)0_u^+ - (1)0_g^+$ diferentnom potencijalu, a vrh na 402.6 nm povezan je s minimumom navedenog diferentnog potencijala. Energijska razlika između minimuma i maksimuma $K_2 (8)0_u^+$ potencijala iznosi oko 300 cm^{-1} . Maksimum u diferentnom potencijalu smješten je na međunuklearnim udaljenostima oko 23 Bohra. Na tako malim međunuklearnim udaljenostima točnost asimptotske metode, upotrebljavane za izračunavanje potencijalnih krivulja, više nije zadovoljavajuća. Iz toga slijedi, da su nepouzdanosti izračunatih jakosti oscilatora za međunuklearne udaljenosti manje od 25 Bohr također velike, pa teorijska simulacija vrha smještenog na 400.8 nm ne daje zadovoljavajuće slaganje s eksperimentom.

Na slici 1.19. prikazana je teorijska simulacija opaženog Rb_2 ionskog satelita. Zbog veoma male jakosti oscilatora $Rb_2 (1)1_u \rightarrow (9)0_g^+$ prijelaza (vidi sliku 1.15), za nastajanje opaženog satelita

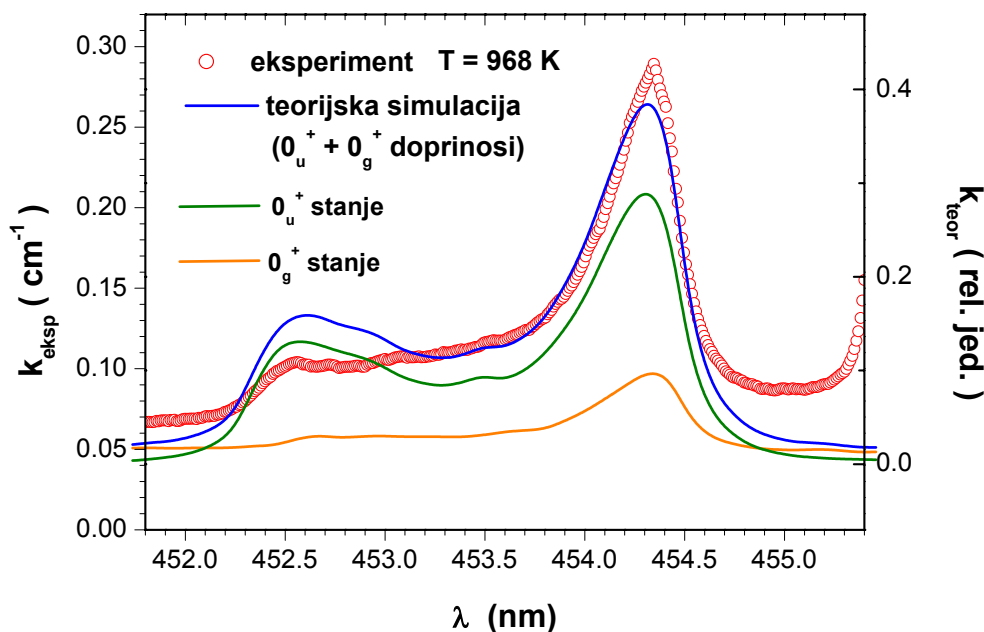
odgovorni su, kao i u slučaju kalija, prvenstveno $\text{Rb}_2 (1) 0_g^+ \rightarrow (8) 0_u^+$ molekularni prijelazi. Teorijska simulacija koeficijenta apsorpcije $\text{Rb}_2 (1) 0_g^+ \rightarrow (8) 0_u^+$ molekularskih prijelaza vrlo dobro reproducira eksperimentalni koeficijent apsorpcije. Neslaganje u crvenom dijelu spektra možemo pripisati prijelazima u ostala dugodosežna stanja koja nisu uzeta u obzir u simulaciji, a na mjerenom području energija nemaju ekstrema u diferentnom potencijalu (diferentni potencijal je monoton). Udaljenost minimuma i maksimuma u $\text{Rb}_2 (8)0_u^+-(1)0_g^+$ diferentnom potencijalu iznosi oko 417 cm^{-1} . Opaženi satelit povezan je s minimumom u $\text{Rb}_2 (8)0_u^+$ potencijalu smještenom na međunuklearnoj udaljenosti oko 35 Bohr.



Slika 1.19. Teorijska simulacija opaženog Rb_2 ionskog satelita.

Na slici 1.20. prikazana je teorijska simulacija opaženog Cs_2 ionskog satelita. Sa slike 1.16. vidljivo je da uz $(8)0_u^+$ stanje u stvaranju Cs_2 ionskog satelita učestvuje i $(9)0_g^+$ stanje. Teorijske simulacije apsorpcijskog koeficijenta provedene su za $\text{Cs}_2 (1)0_g^+ \rightarrow (8)0_u^+$ i $(1)1_u \rightarrow (9)0_g^+$ molekulske prijelaze. Doprinosi koeficijentu apsorpcije od $(1)0_g^+ \rightarrow (8)0_u^+$ prijelaza prikazani su na slici 1.20. krivuljom zelene boje, doprinosi od $(1)1_u \rightarrow (9)0_g^+$ prikazani su narančastom bojom, a njihov zbroj prikazan je plavom bojom. Teorijska simulacija vrlo dobro reproducira položaj i oblik opaženog

satelita, međutim, kao i u slučaju kalija, ponovo dolazi do neslaganja relativnih vrijednosti apsorpcijskih koeficijenata za opažene vrhove smještene na 452.5 nm i 454.3 nm. Vrh smješten na 452.5 nm posljedica je maksimuma u $(8)0_u^+-(1)0_g^+$ i $(9)0_g^+-(1)1_u$ diferentnim potencijalima, smještenim na međunuklearnim udaljenostima oko 23 Bohra. Vrh smješten na 454.3 nm posljedica je minimuma u $(8)0_u^+-(1)0_g^+$ i $(9)0_g^+-(1)1_u$ diferentnim potencijalima smještenim na međunuklearnoj udaljenosti oko 37 Bohra. Energijska razlika minimuma i maksimuma u $(8)0_u^+-(1)0_g^+$ i $(9)0_g^+-(1)1_u$ diferentnim potencijalima iznosi oko 87 cm^{-1} . Neslaganje teorije i eksperimenta u okolini vrha smještenog na 452.5 nm može se pripisati, kao i u slučaju kalija, netočnosti asimptotske metode u području međunuklearnih udaljenosti oko 20 Bohra.



Slika 1.20. Teorijska simulacija opaženog Cs_2 ionskog satelita.

1.4. Ionski sateliti u fizici ultrahladnih molekula

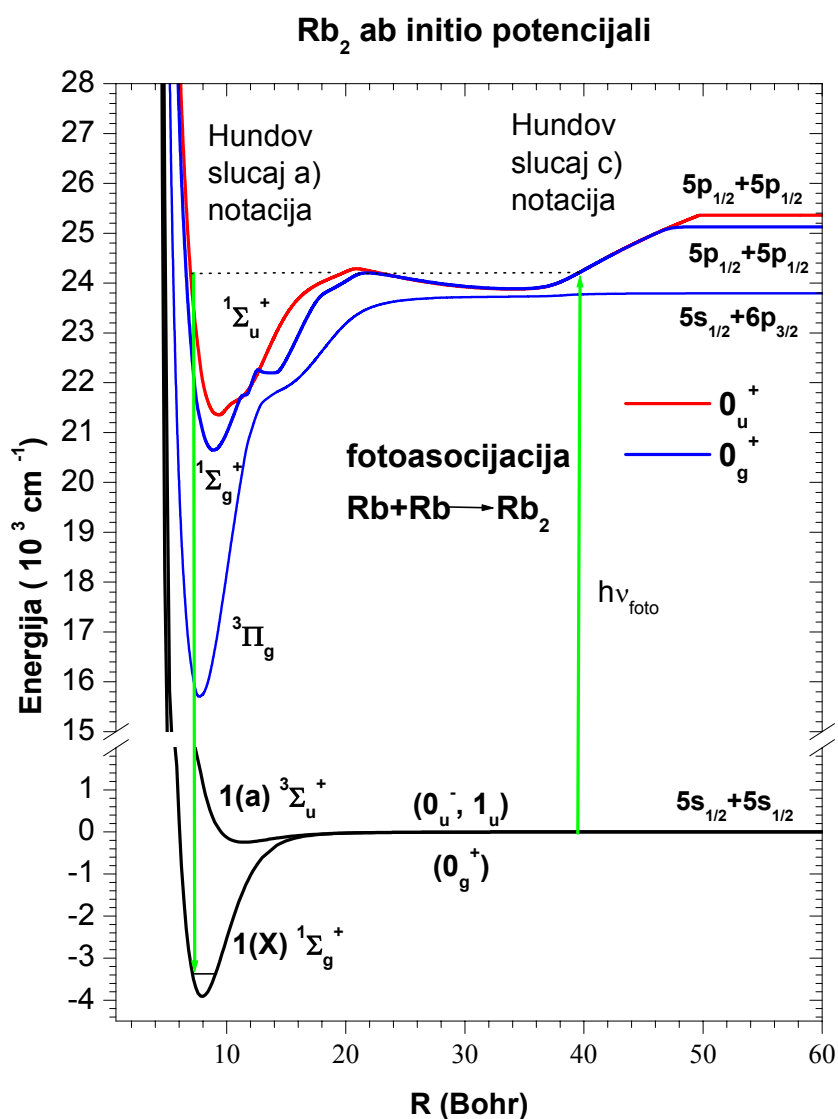
Alkalijski ionski sateliti proučavani u ovom radu na termalnim energijama mogu imati veliki značaj u području ultrahladnih molekula. Pokazali smo da su, za opažanje navedenih satelita odgovorna dugodosežna $(8)0_u^+$ (u slučaju cezija i $(9)0_g^+$) molekulska stanja. Potencijalne jame $(8)0_u^+$ i $(9)0_g^+$ molekulskih stanja, posjeduju minimumime smještene na međunuklearnim udaljenostima oko 35 Bohr (ovisno o alkaliju), a njihove se obje povratne točke nalaze na velikim međunuklearnim udaljenostima (engl. pure long range states).

Fotoasocijacijom ultrahladnih atoma u opisane potencijalne jame bilo bi moguće stvarati ultrahladne molekule veoma zanimljivih svojstava. Zbog velikih međunuklearnih udaljenosti na kojima su smješteni minimumi i ionskog karaktera jednog dijela potencijalne jame, stvorene ultrahladne molekule bile bi veoma pogodne za istraživanje dinamike ultrahladnih molekula. Pretpostavljamo, da bi udarni presjeci za sudare između opisane molekule i neke druge ultrahladne molekule ili atoma bili jako veliki. Za opisane eksperimente predložili bismo prvo Rb₂ $(8)0_u^+$ stanje zbog najdublje potencijalne jame (oko 417 cm⁻¹), i K₂ $(8)0_u^+$ stanje (dubina jame oko 300 cm⁻¹). Dubina Cs₂ $(8)0_u^+$ i $(9)0_g^+$ potencijalnih jama iznosi oko 87 cm⁻¹. Na termalnim temperaturama navedena Cs₂ pobuđena stanja bila bi disocirana, međutim kod eksperimenata s ultrahladnim atomima cezija $kT \ll 87 \text{ cm}^{-1}$ stoga se za navedene eksperimente mogu predložiti i Cs₂ ionske molekule.

Fotoasocijacijom ultrahladnih atoma u rovibracijska stanja potencijalnih jama odgovornih za stvaranje ionskih satelita koja se nalaze vrlo blizu potencijalne barijere (odnosno maksimuma smještenog na međunuklearnim udaljenostima oko 22 Bohra) bilo bi moguće stvarati ultrahladne molekule u osnovnom stanju. Opisani mehanizam prikazan je na slici 1.21. za slučaj rubidija, međutim pretpostavljamo da bi, upravo zbog male energije vezanja, kao međukorak u stvaranju ultrahladnih molekula u osnovnom stanju najefikasnije bile potencijalne jame Cs₂ $(7)0_u^+$ i $(8)0_u^+$ stanja.

Potencijalne jame $(8)0_u^+$ i $(9)0_g^+$ alkalijskih molekulskih stanja mogu se iskoristiti kao uzak Franck-Condonov prozor za pobuđivanje još viših pobuđenih stanja $1_u, 0_u^+$ i $1_g, 0_g^+$ simetrije smještenih na međunuklearnoj udaljenosti oko 35 Bohr.

Autori Schlejen i ostali [38] opazili su satelit u plavom krilu drugog rezonantnog dubleta atoma natrija, te su ga identificirali kao posljedicu širokog minimuma u Na_2 (5) $^1\Sigma_u^+$ molekulskom potencijalu. Pretpostavljamo, da je opažen satelit analogan ionskim satelitima opaženim i obrađenim u ovom radu za atome kalija, rubidija i cezija. Autori M.-L. Almazor i ostali [39] u svom radu teorijski obrađuju Na_2 pobuđena stanja ionsko-kovalentnog karaktera analogna ionskim stanjima prikazanim u ovom radu.



Slika 1.21. Stvaranje Rb_2 ultrahladnih molekula fotoasocijacijom ultrahladnih Rb atoma u potencijalne jame odgovorne za stvaranje Rb_2 ionskog satelita.

2. Procesi stvaranja Rb₂ difuznih vrpce pobudom atoma rubidija

Difuzne vrpce alkalijskih metala predmet su istraživanja već dugi niz godina. To su relativno široke spektralne pojave, poluširine oko stotinu cm⁻¹, čiji se apsorpcijski spektri [40,41] sastoje od jednog izraženog glavnog maksimuma i manjih oscilacija prema kraćim valnim duljinama. Emisijski spektri difuznih vrpce mogu imati različite oblike ovisno o načinu populiranja pobuđenog stanja. Identificirane su kao 1(a) ³Σ_u⁺ ↔ 2 ³Π_g elektronski prijelazi. Njihove optičke spektre čine slobodno↔slobodni i slobodno↔vezani molekularni prijelazi. Zbog relativno slabo vezanog osnovnog 1(a) ³Σ_u⁺ stanja (oko 250 cm⁻¹ [21]) i dubokog 2 ³Π_g stanja s ravnotežnim položajem pomaknutim na veće međunuklearne udaljenosti, difuzne su vrpce predlagane kao dobar medij za ostvarivanje kontinuirane laserske akcije u alkalijskim metalima [42,43]. U zadnjih desetak godina, razvojem područja ultrahladne fizike tj. stvaranjem ultrahladnih molekula difuzne vrpce ponovo postaju zanimljive zbog toga jer se koriste kao međustanje u REMPI (eng. resonance enhanced multiphoton ionization) detekciji ultrahladnih molekula [44,45].

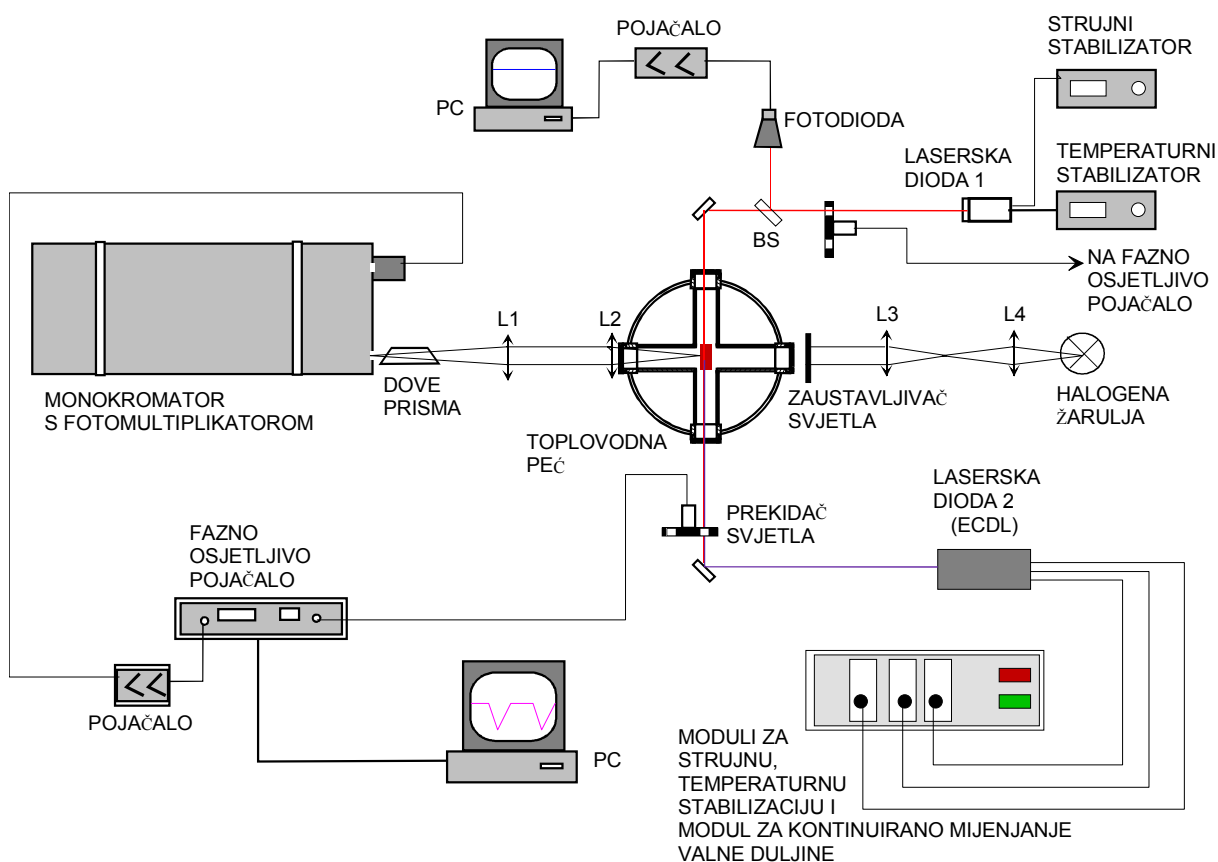
Oblik spektara difuznih vrpce određen je oblikom Mullikenovog diferentnog potencijala, koji za slučaj 2 ³Π_g ↔ 1(a) ³Σ_u⁺ prijelaza posjeduje dva ekstrema. U tom slučaju, tri Condonove točke istovremeno daju doprinose intenzitetu optičkog spektra na jednoj određenoj frekvenciji [17].

Za istraživanje emisijskih spektara difuznih vrpce upotrebljavane su različite metode pobuđenja: izboj (litij, natrij, kalij, cezij), pobuđenje preko različitih atomskih prijelaza (natrij, cezij), pobuđenje preko rezonantnih prijelaza (natrij, kalij), direktno optičko pobuđenje (kalij, rubij, cezij), pobuđenje preko C ¹Π_u stanja (litij, natrij, kalij, rubij), D ¹Π_u i E ¹Σ_u⁺ stanja za slučaj cezija i pobuđenje preko miješanja A ¹Σ_u⁺ i b ³Π_u stanja (litij, natrij, kalij). Sistematika pojedinih metoda pobuđenja difuznih vrpce prikazana je u ref. [46].

Cilj ovog eksperimenta bio je opažanje difuznih vrpce rezonantnim 5s_{1/2}→5p_{3/2} i 5s_{1/2}→6p_{3/2} pobudama atoma rubidija, te interpretacija procesa unutar rubidijeve pare koji učestvuju u takvom stvaranju. Kao što je već napomenuto, emisijski spektri difuznih vrpce dobiveni rezonantnim *ns*→*np* pobuđenjem istraživani su u parama natrija (*n*=3) [47] i kalija (*n*=4) [48]. U oba je slučaja pokazano da je populacija 2 ³Π_g stanja uzrokovana apsorpcijom dva fotona, međutim mehanizmi populiranja tog stanja nisu nikada do kraja objašnjeni.

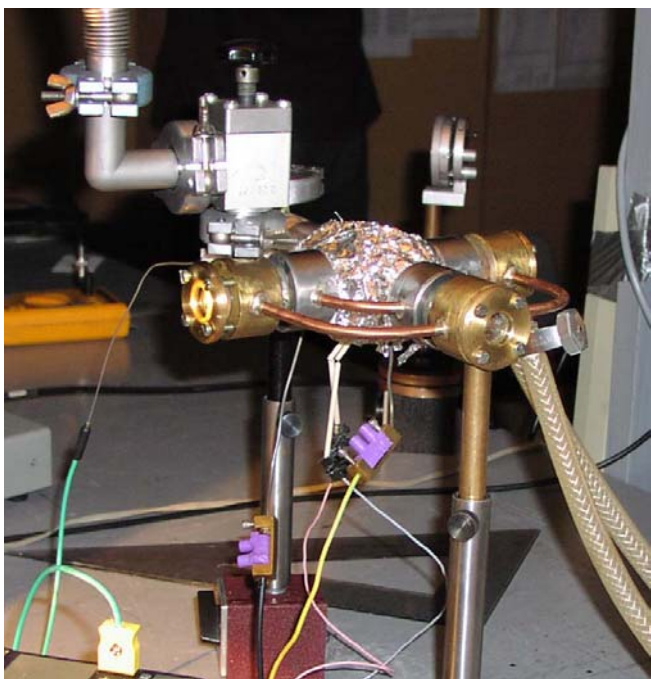
2.1. Eksperimentalni postav

Eksperimentalni postav sastoji se od sistema za generiranje pare rubidija, sistema za pobuđivanje i sistema za detekciju i zapisivanje signala. Shematski prikaz eksperimentalnog postava prikazan je na slici 2.1. Ovakvim eksperimentalnim postavom mogla su se vršiti apsorpcijska mjerenja pomoću halogene žarulje i mjerenja laserom inducirane floescencije.



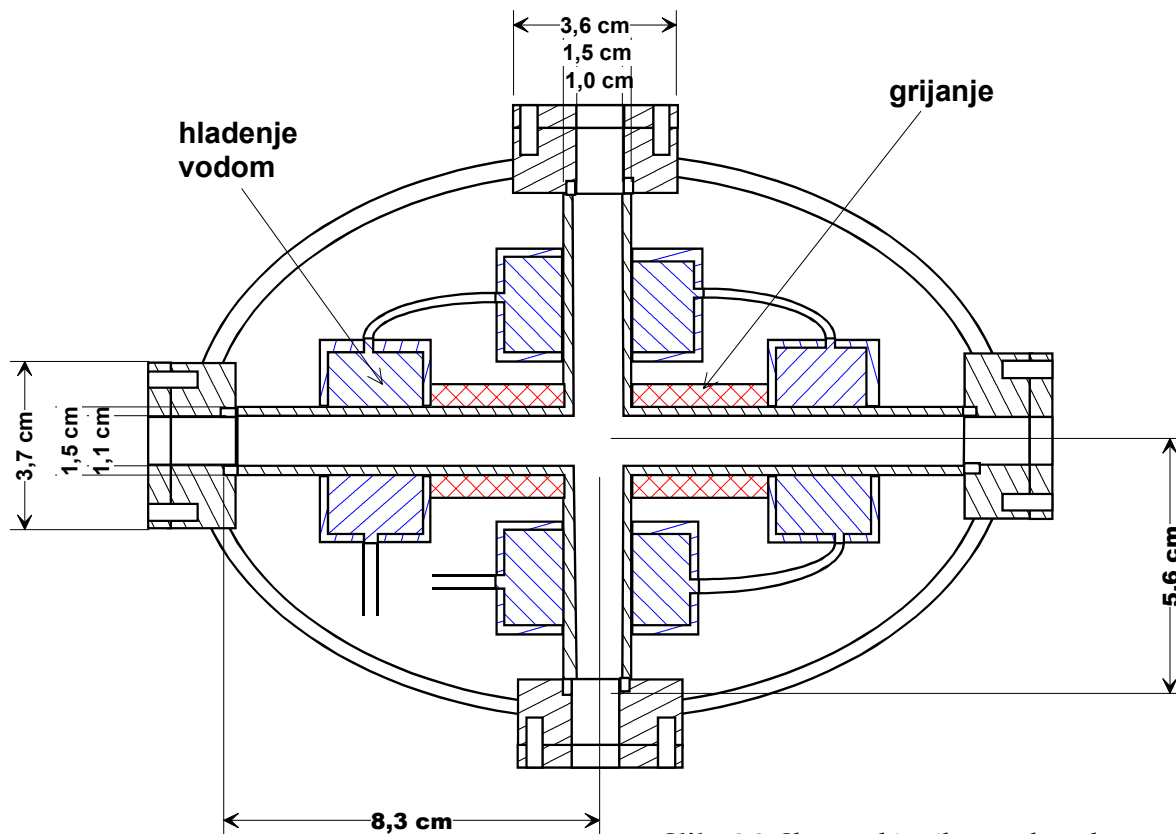
Slika 2.1. Eksperimentalni postav za apsorpcijska mjerenja pomoću halogene žarulje i mjerenja laserom inducirane floescencije. L1, L2, L3, L4 – leće, BS – djelitelj snopa.

2.1.1. Sistem za generiranje pare rubidija



Slika 2.2. Toplovodna peč.

Pare rubidija su se generirale u križnoj toplovodnoj peći prikazanoj fotografijom na slici 2.2. Razne toplovodne peći koriste se u laboratorijima već više od tri desetljeća, stoga se veoma detaljan prikaz režima rada toplovodnih peći može pronaći u literaturi [49,50]. Osnovna karakteristika toplovodnih peći je kontinuirano stvaranje homogenog stupca pare u centru peći, te sprječavanje difundiranja te pare na prozore peći uvođenjem plemenitog plina (eng. buffer gas).



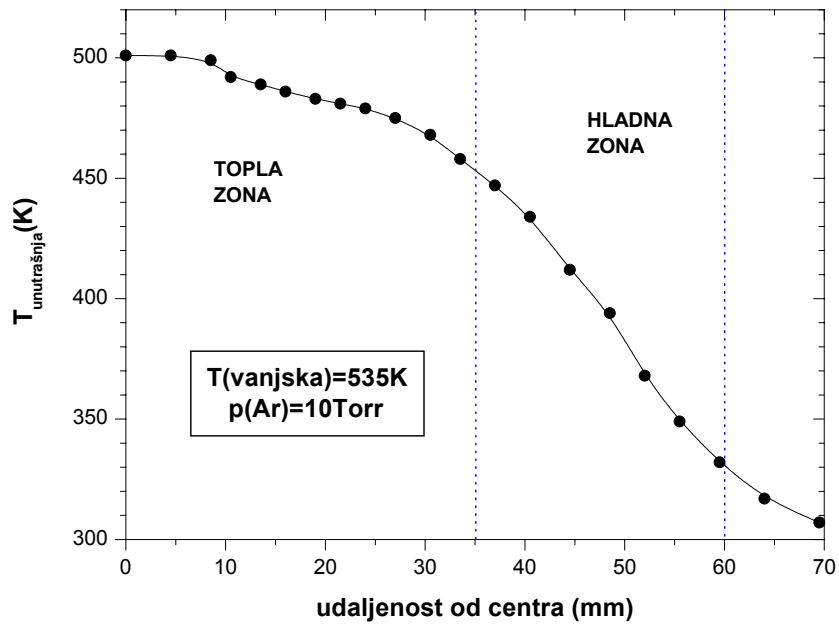
Slika 2.3. Shematski prikaz toplovodne peći.

Shematski prikaz toplovodne peći korištene u eksperimentu prikazan je na slici 2.3. Peć je izrađena od cijevi od nehrđajućeg čelika zavarenih u križ, čiji su krajevi zatvoreni kvarcnim prozorima. Preko vakuumskih elemenata peć je priključena na rotacijsku pumpu i na spremnike plemenitih plinova (argon i helij). Tlak u peći mjeri se manometrom tipa MKS Baratron 722A. S vanjske strane cijevi peći ugrađen je sistem za hlađenje vodom. Unutrašnjost peći obložena je mrežicom od nehrđajućeg čelika, čime je omogućeno kontinuirano cirkuliranje pare rubidija unutar tople zone peći.

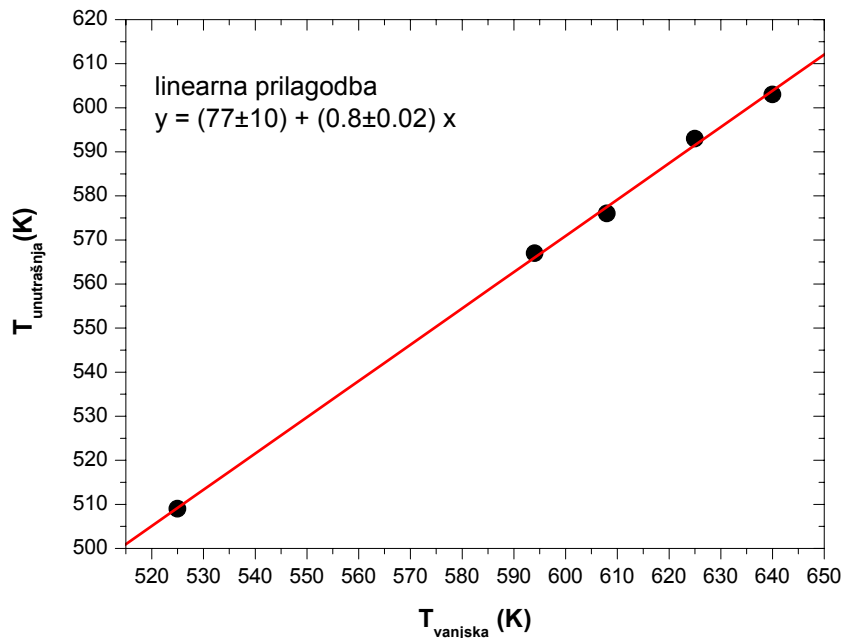
Peć se zagrijava pomoću grijača tipa Termocoax koji je namotan s vanjske strane cijevi, što bliže centru peći. Grijač je dalje priključen na uređaj za temperaturnu stabilizaciju kojim se postiže stabilizacija temperature bolja od 1 K. Temperatura se mjeri pomoću termočlanka prislonjenog s vanjske strane cijevi točno u središte peći. Ovako mjerena temperatura ne odgovara stvarnoj temperaturi pare rubidija unutar peći. Temperatura pare unutar peći tj. stvarna temperatura manja je od temperature mjerene s vanjske strane cijevi. Neposredno prije punjenja peći rubidijem izmjerena je raspodjela temperature na osi unutar jednog kraka peći, za jednu stabilnu vanjsku temperaturu (slika 2.4). Peć je bila napunjena s 10 Torr plemenitog plina argona. Temperatura unutar peći mjerena je termočlankom koji se preko posebno napravljenih vakuumskih dijelova smještao na razne udaljenosti od centra peći. Razlika mjerenih temperatura izvan i unutar peći izmjerene u samom središtu peći iznosi oko 35 K. Ovaj rezultat se ne može primjeniti na peć napunjenu rubidijem. Postupak mjerenja raspodjele temperature unutar toplovodne peći kada je peć napunjena rubidijem nije moguće provesti zbog taloženja rubidija na termočlanak, stoga se za određivanje stvarne temperature pare rubidija unutar peći razvila nova spektroskopska metoda.

Vrlo precizna kalibracijska krivulja vanjske (mjerene) temperature i stvarne temperature pare rubidija unutar toplovodne peći određena je u sklopu diplomskog rada D. Aumilera [51] i prikazana je na slici 2.5. U toplovodnom režimu rada peći (tlak para rubidija jednak je tlaku plemenitog plina) za razne vanjske (mjerene) temperature snimali su se apsorpcijski spektri rubidijevih rezonantnih linija rubidija. Eksperimentalni spektri su simulirani koristeći program za izračunavanje poluklasičnog, teorijskog koeficijenta apsorpcije koji kao ulazni parametar ima temperaturu pare. Temperatura se mijenjala dok slaganje teorije i eksperimenta nije bilo zadovoljavajuće.

Toplovodna peć napunjena je s 6 g čistog rubidija.



Slika 2.4. Raspodjela temperature unutar jednog kraka toplovodne peći za jednu stabilnu vanjsku temperaturu.



Slika 2.5. Kalibracijska krivulja vanjske (mjerene) temperature i stvarne temperature rubidijeve pare unutar toplovodne peći.

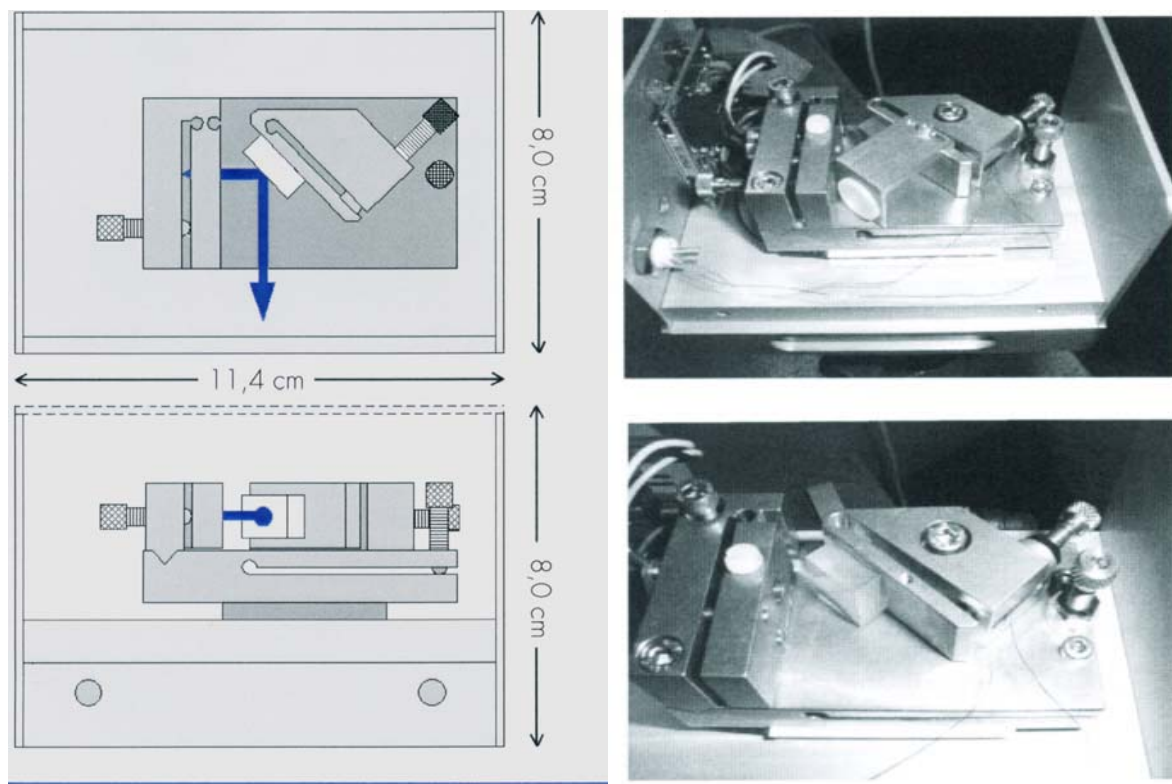
2.1.2. Sistem za pobuđivanje pare rubidija

Za pobuđivanje pare rubidija u ovom su se eksperimentu upotrijebila dva sistema diodnih lasera. Valna duljina emitirane svjetlosti ovisi o temperaturi laserske diode i struji kroz diodu. Na takav se način mijenjanjem temperature i struje kroz lasersku diodu može kontinuirano mijenjati valna duljina emitirane svjetlosti. Valna duljina se može mijenjati u intervalu oko 20 nm, pri čemu je emitirano zračenje jednomodno samo u malim podintervalima reda veličine 0.2 nm ovisno o tipu laserske diode. Spektralna poluširina jednomodnog laserskog zračenja manja je od 100 MHz. Laserski sistemi koji se sastoje od laserske diode, te uređaja za stabilizaciju temperature i struje kroz diodu nazivaju se eng. free-running laserski sistemi. Nedostatak ovakvih lasera je postojanje tzv. preskakivanja modova tj. intervala valnih duljina u kojima laser emitira samo multimodno zračenje. Za pobuđivanje Rb $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ rezonantnog prijelaza, valne duljine 780.0 nm, upotrebljavala se laserska dioda tipa HITACHI, HL7851G nominalne valne duljine 785 nm, snage 40 mW u eng. free-running konfiguraciji.

Spektralne karakteristike emitiranog zračenja diodnog lasera poboljšane su u laserskim sistemima s vanjskim rezonatorom (eng. external cavity diode lasers, ECDL). Vanjski rezonator uspostavlja se optičkom povratnom vezom između površine laserske diode i holografske rešetke, zbog čega se spektralna poluširina emitiranog jednomodnog laserskog zračenja smanjuje na 1 MHz. Svjetlost emitirana s površine laserske diode kolimira se lećom veoma male fokalne udaljenosti, nakon čega se reflektira na holografskoj rešetci. Rešetka je postavljena u Littrow konfiguraciji. Prvi red difrakcije vraća se natrag kroz kolimatorsku leću i fokusira se na površini laserske diode čime se ostvaruje vanjski rezonator. Opisana konfiguracija prikazana je fotografijama na slici 2.6.

Valna duljina emitirane svjetlosti mijenja se promjenom temperature i struje kroz diodu, te zakretanjem rešetke. Kontinuirano mijenjanje valne duljine bez preskakivanja modova postiže se finim zakretanjem rešetke pomoću piezo elementa ugrađenog u nosač rešetke.

Za pobuđivanje Rb $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ drugog rezonantnog dubleta (420.2 nm) upotrebljavao se je Toptica ECDL tipa DL100 s laserskom diodom koja emitira ljubičastu svjetlost valne duljine 420.5 nm, snage 16 mW u jednomodnom zračenju za temperaturu diode od 20 °C.



Slika 2.6. Diodni laser s ugrađenim vanjskim rezonatorom

2.1.3. Sistem za detekciju i zapisivanje signala

Sistem za detekciju i zapisivanje signala sastoji se od monokromatora, fotomultiplikatora, predpojačala, fazno-osjetljivog pojačaja i računala.

Svjetlost koja dolazi iz toplovodne peći, preko sistema leća i Dove prizme preslikava se na ulaznu pukotinu monokromatora, gdje se spektralno razlučuje pomoću disperzivnog elementa te odlazi na izlaznu pukotinu monokromatora. Na izlaznoj pukotini monokromatora nalazi se fotomultiplikator koji tu svjetlost detektira i šalje signale na predpojačalo (Stanford SR 552) i fazno osjetljivo pojačalo (Stanford SR 510). Preko IEEE 488 veze signal se iz fazno osjetljivog pojačala šalje na računalo gdje se sprema i obrađuje.

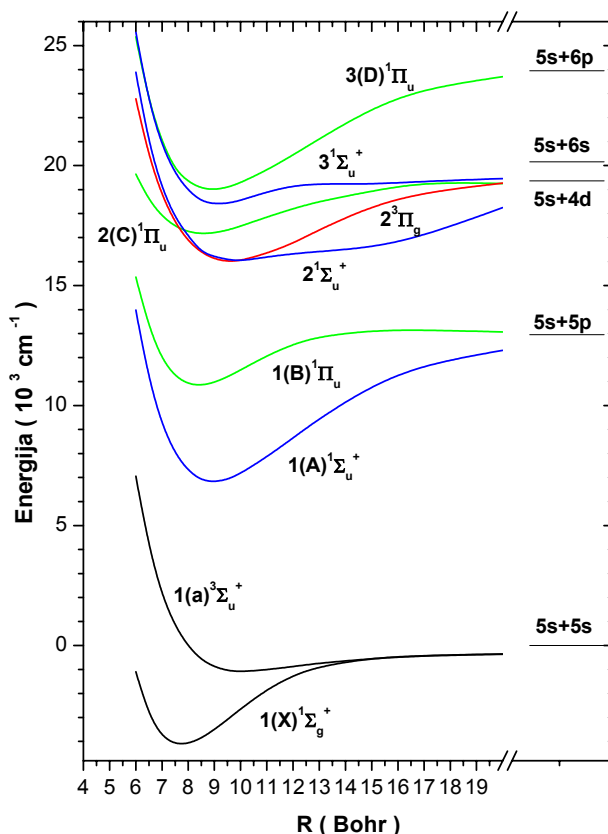
Monokromator korišten u eksperimentu je 1,5 m Yobin-Ivon THR, Czerny-Turnerov aranžman, opremljen holografskom rešetkom s 1200 ureza po mm. Rezolucija monokromatora

iznosi 0.037 nm za 30 μm široke pukotine. Rešetka se okreće vanjskim (eng. stepper) motorom reguliranim preko računala.

Koristili su se fotomultiplikatori tipa: Hamamatsu R936 (180– 930 nm) i Hamamatsu Modul H6780-02 (280– 880 nm).

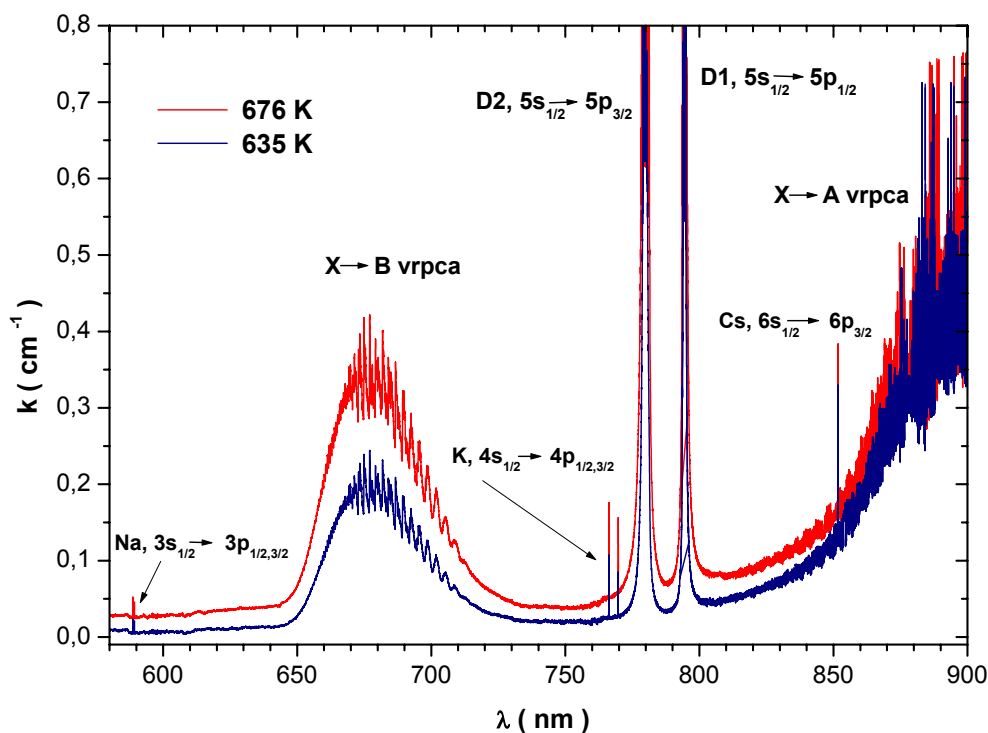
2.2. Apsorpcijska mjerenja

Apsorpcijskim spektrima rubidijevih para u području valnih duljina od 400–900 nm dominiraju Rb rezonantni D1 i D2 prijelazi ($5s_{1/2} \rightarrow 5p_{1/2,3/2}$) i Rb₂ molekularni prijelazi koji polaze iz osnovnog, singletnog $1(X) \ ^1\Sigma_g^+$ stanja. Na slici 2.7. prikazane su Rb₂ potencijalne krivulje izračunate bez uključene spin-orbit interakcije [52] relevantne za objašnjenje molekularskih vrpca opaženih u izmjerenim apsorpcijskim spektrima.



Slika 2.7. Rb₂ potencijalne krivulje izračunate bez uključene spin-orbit interakcije [52] relevantne za objašnjenje molekularskih vrpca opaženih u mjerenim apsorpcijskim spektrima.

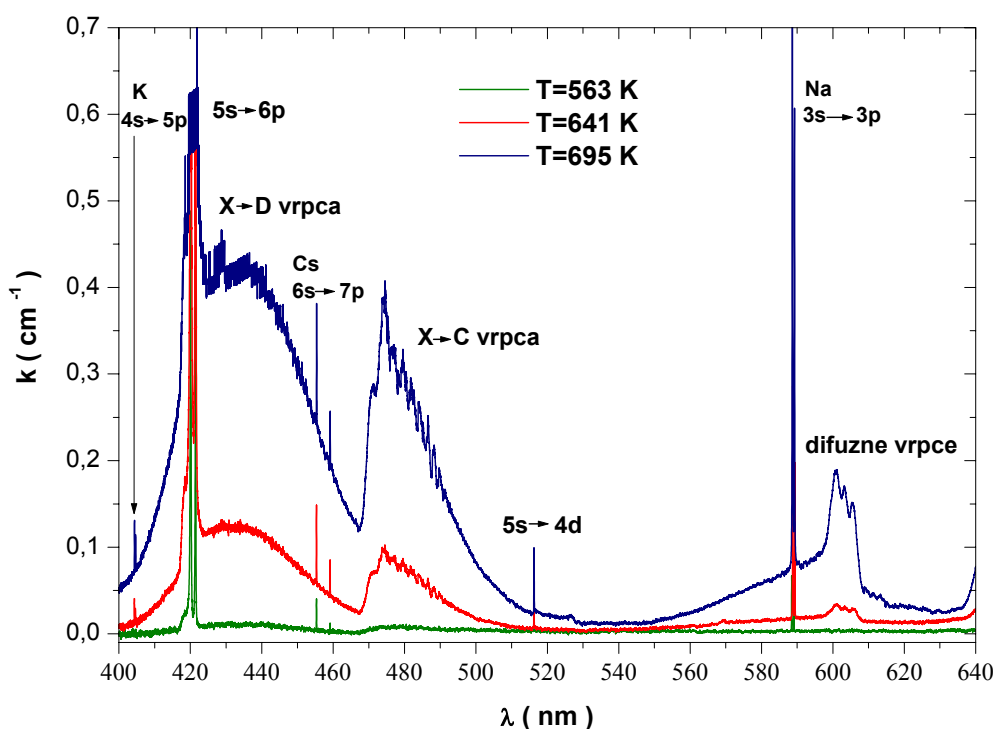
Apsorpcijski spektri za različite temperature pare rubidija mjereni su klasičnom apsorpcijskom metodom pomoću halogene žarulje (vidi eksperimentalni postav). Iz izmjerenih apsorpcijskih spektara upotrebom Lambert-Beerovog zakona [16] izračunat je koeficijent apsorpcije. Na niskim temperaturama rubidijeve pare u apsorpcijskim se spektrima opažaju samo Rb prvi rezonantni prijelazi smješteni na 780.0 nm (D2 linija) i 794.8 nm (D1 linija). Zagrijavanjem pare rubidija, u spektralnom području 580-900 nm uz rezonantne linije u spektrima se opažaju Rb₂ 1(X) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1(A) ^1\Sigma_u^+$ [53] i 1(X) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1(B) ^1\Pi_u$ [54] molekulske vrpce. Izmjereni koeficijent apsorpcije za dvije temperature pare rubidija u području valnih duljina od (580-900) nm prikazan je na slici 2.8. Uz atomske i molekulske apsorpcijske linije rubidija u spektru se opažaju prve rezonantne linije Na, K i Cs koji se pojavljuju kao nečistoće. Daljnjim zagrijavanjem, zbog sve veće apsorpcije, za prikazano spektralno područje para rubidija postaje potpuno neprozirna. Iznad 850 nm osjetljivost fotomultiplikatora naglo pada, zbog čega se na spektrima prikazanim na slici 2.8. za valne duljine iznad 850 nm pojavljuje veliki šum u koeficijentu apsorpcije.



Slika 2.8. Koeficijent apsorpcije pare rubidija u području valnih duljina od (580-900) nm. Tlak helija 14.1 Torr.

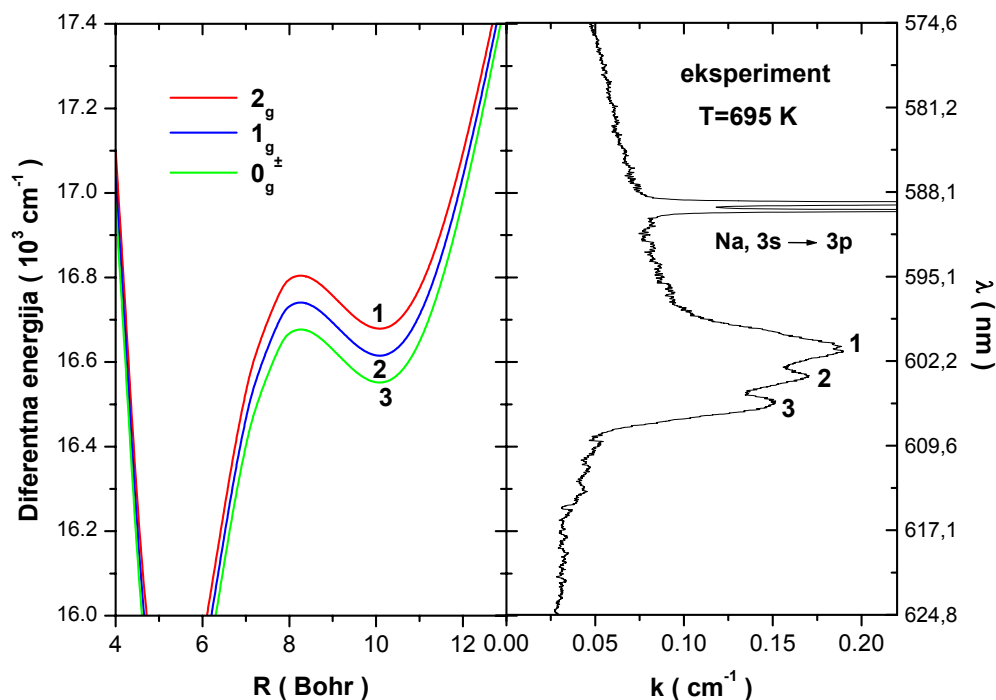
Izmjereni koeficijent apsorpcije za spektralno područje od 400-640 nm prikazan je na slici 2.9. Uz Rb atomske prijelaze od kojih su najjači prijelazi drugog rezonantnog dubleta (420.2 nm i 421.6 nm), u spektru se opažaju Rb₂ 1(X) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2(C) ^1\Pi_u$ i 1(X) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 3(D) ^1\Pi_u$ singletni molekularni prijelazi i difuzne vrpce koje su povezane s 1(a) $^3\Sigma_u^+ \rightarrow 2 ^3\Pi_g$ tripletnim prijelazima. Apsorpcijski spektar difuznih vrpce može se opaziti za temperature pare rubidija veće od 563 K, što odgovara koncentraciji atoma rubidija od $1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i koncentraciji Rb₂ molekula u osnovnom stanju od $8.8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [55].

Ukupni koeficijent apsorpcije u području valnih duljina od 545-630 nm (okolina difuznih vrpce) sastoji se od dva doprinosa. Dominantan doprinos dolazi od Rb₂ 1(a) $^3\Sigma_u^+ \rightarrow 2 ^3\Pi_g$ prijelaza (difuzne vrpce), a karakteriziran je naglim povećanjem koeficijenta apsorpcije u području od približno (596-609) nm uz nastajanje strukture s tri vrha, lociranim na: 601.2 nm, 603.6 nm i 606 nm. Ovakav oblik koeficijenta apsorpcije Rb₂ difuznih vrpce opažen je i u ranijim radovima [56,57]. Drugi doprinos ukupnom koeficijentu apsorpcije dolazi uglavnom zbog 1(X) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2 ^1\Sigma_u^+$ slobodno-vezanih molekularnih prijelaza. 2 $^1\Sigma_u^+$ molekularno stanje je stanje čiji potencijal posjeduje dva minimuma (vidi sliku 2.7), a diferentni mu potencijal posjeduje minimum u energijskom području karakterističnom za difuzne vrpce.



Slika 2.9. Koeficijent apsorpcije pare rubidija u području valnih duljina od (400-640) nm. Tlak helija 303 Torr.

Kada se u ukupnu interakciju dva atoma rubidija uvede i spin-orbitna interakcija $2\ ^3\Pi_g$ stanje rascijepљуje se na četiri stanja: 2_g , 1_g i degenerirana stanja 0_g^\pm (Hund case c) klasifikacija [17]). U literaturi ne postoje zadovoljavajući Rb₂ ab initio potencijali izračunati s uključenom spin-orbitnom interakcijom za male međunuklearne udaljenosti. $2\ ^3\Pi_g$ potencijal s uključenom spin-orbitnom interakcijom izračunali smo tako da se $2\ ^3\Pi_g$ potencijalu dodala i oduzela spin-orbitna interakcija izvedena na temelju usporedbe s eksperimentom [37]. Na slici 2.10. prikazani su izračunati $2\ ^3\Pi_g (2_g, 1_g, 0_g^\pm) - 1(a)\ ^3\Sigma_u^+ (1_u, 0_u^-)$ diferentni potencijali i eksperimentalni koeficijent apsorpcije difuznih vrpca. Iz klasične kvazistatične teorije širenja spektralnih linija [22] slijedi da su maksimumi u eksperimentalnom koeficijentu apsorpcije direktna posljedica ekstrema u diferentnom potencijalu dva molekulska stanja. $2\ ^3\Pi_g (2_g, 1_g, 0_g^\pm) - 1(a)\ ^3\Sigma_u^+ (1_u, 0_u^-)$ diferentni potencijali na međunuklearnoj udaljenosti oko 11 Bohra posjeduju minimume koji su odgovorni za stvaranje strukture s tri vrha u koeficijentu apsorpcije difuznih vrpca. Ekstremi u navedenim diferentnim potencijalima koji se nalaze na manjim međunuklearnim udaljenostima ne doprinose mjerenom koeficijentu apsorpcije jer je na tako malim međunuklearnim udaljenostima osnovno $1(a)\ ^3\Sigma_u^+ (1_u, 0_u^-)$ stanje već jako odbojno. Zbog male energije vezanja osnovnog stanja (oko 250 cm⁻¹ [21]) koja je usporediva s termalnom kinetičkom energijom atoma na sobnoj temperaturi koeficijentu apsorpcije difuznih vrpca doprinose samo slobodno-slobodni i slobodno-vezani elektronski molekulska prijelazi.



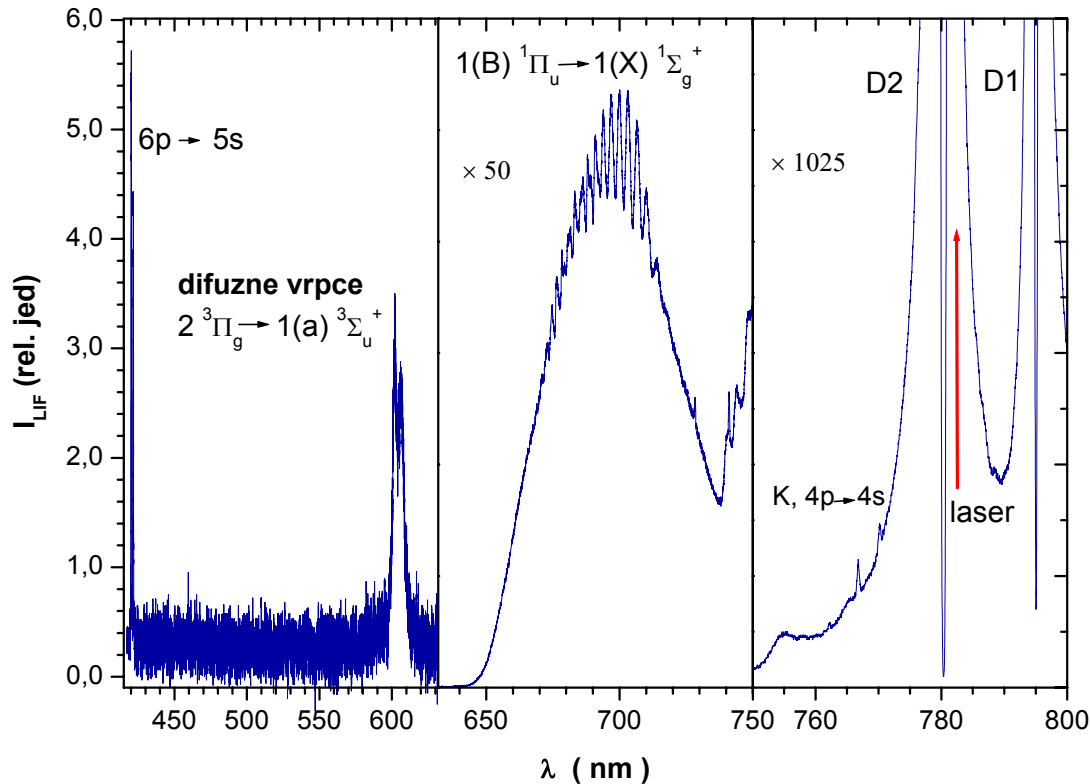
Slika 2.10. Usporedba eksperimentalnog koeficijenta apsorpcije difuznih vrpca s položajima ekstrema u diferentnim potencijalima.

2.3. Laserom inducirana florescencija

Metoda laserom inducirane florescencije (LIF) [16] je veoma osjetljiva metoda koja se upotrebljava za spektroskopsko istraživanje atomskih i molekulskih fenomena već niz desetljeća. Ona se bazira na monitoriranju apsorbiranih fotona putem laserom iducirane florescencije, što daje direktnu informaciju o naseljenosti određenog pobuđenog stanja.

2.3.1. Rezonantna $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ pobuda atoma rubidija

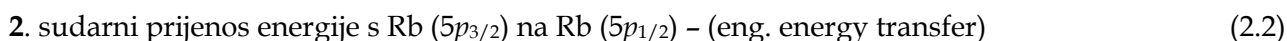
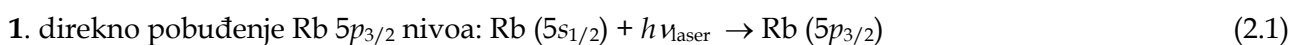
Spektar laserom inducirane florescencije pare rubidija pobuđene laserom valne duljine ugođene u crveno krilo Rb $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ prvog rezonantnog prijelaza prikazan je na slici 2.11. Spektar je podijeljen na tri područja valnih duljina s obzirom na intenzitet izmjenog florescentnog signala.



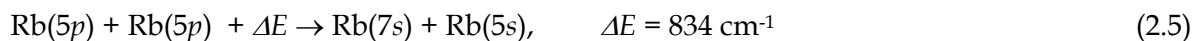
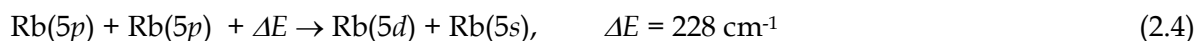
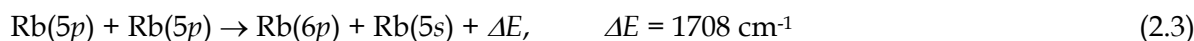
Slika 2.11. LIF pare rubidija pobuđene laserom valne duljine 782 nm. $T=547$ K, $p(\text{Ar})=52.1$ Torr, pukotine $800 \mu\text{m}$.

Rezonantnom pobudom pare rubidija u spektru se opažaju atomske i molekulske emisijske linije rubidija. Od atomskih linija u spektru se opažaju $6p \rightarrow 5s$ (420.2 nm, 421.6 nm), $7s \rightarrow 5p$ (728 nm i 740.8 nm), $5d \rightarrow 5p$ (761.7 nm i 775.8 nm), te veoma jake, samoapsorbirane rezonantne linije. Atomi kalija koji se u pari nalaze kao nečistoća pobuđuju se u sudaru s pobuđenim Rb($5p$) atomima, pa se u spektru mogu opaziti i K $4p_{3/2,1/2} \rightarrow 4s_{1/2}$ emisijske linije. Opažene su slijedeće Rb₂ molekulske vrpce: $2^3\Pi_g \rightarrow 1(a)^3\Sigma_u^+$ (difuzna vrpca), B \rightarrow X vrpca, te A \rightarrow X vrpca koja se proteže iznad 800 nm, te zbog preglednosti nije prikazana na slici 2.11. Na području valnih duljina od 740 - 770 nm opažaju se rubidijevi tripletni sateliti.

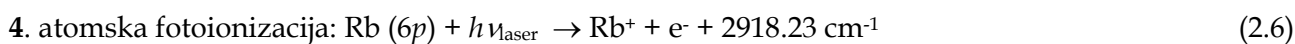
Pobuđenje ns , nl i nd atomskih nivoa rubidija može se prikazati slijedećim relacijama:



3. $6p$, $5d$ i $7s$ atomski nivoi su energijski blizu $5p+5p$ asimptote, pa se može pretpostaviti da je osnovni mehanizam njihovog populiranja povezan s prijenosom pobuđenja (eng. energy pooling), a može se prikazati slijedećim relacijama:



Za temperaturu pare od 550 K termička energija kT iznosi 382 cm^{-1} . Za populiranje $7s$ nivoa preko relacije (2.5) odgovorni su najbrži Rb($5p$) atomi smješteni u repu Maxwellove raspodjele po brzinama. Udarni presjek za proces opisan relacijom (2.4) iznosi $(3 \pm 1.5) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ [58], dok je za obrnuti proces izmjeren udarni presjek od $(3 \pm 1.5) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ [59].



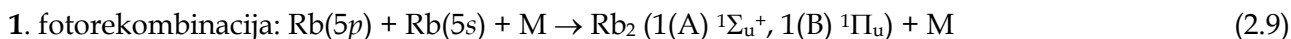
koju slijedi radijativna i tročestična rekombinacija:



U izmjernim LIF spektrima nije opažena emisija s atomskih nivoa energijski višim od Rb($7s$), pa se pretpostavlja da je populiranje putem atomske fotoionizacije zanemarivo.

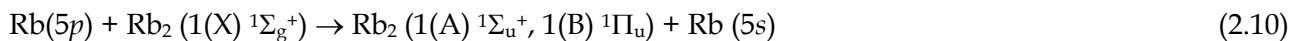
Na slici 2.12. prikazana je u logaritamskoj skali ovisnost intenziteta Rb $6p_{3/2} \rightarrow 5s_{1/2}$ emisijske linije na 420.2 nm o snazi pobudnog rezonantnog lasera ugođenog na 782.5 nm. Iz koeficijenta smjera pravca jasno je vidljivo da se $6p_{3/2}$ atomski nivo pobuđuje s dva fotona mehanizmom opisanim preko relacije (2.3).

Populiranje Rb₂ 1(A) ¹Σ_u⁺ i 1(B) ¹Π_u molekulskih stanja prvom rezonantnom pobudom atoma rubidija može se ostvariti preko dva mehanizma.

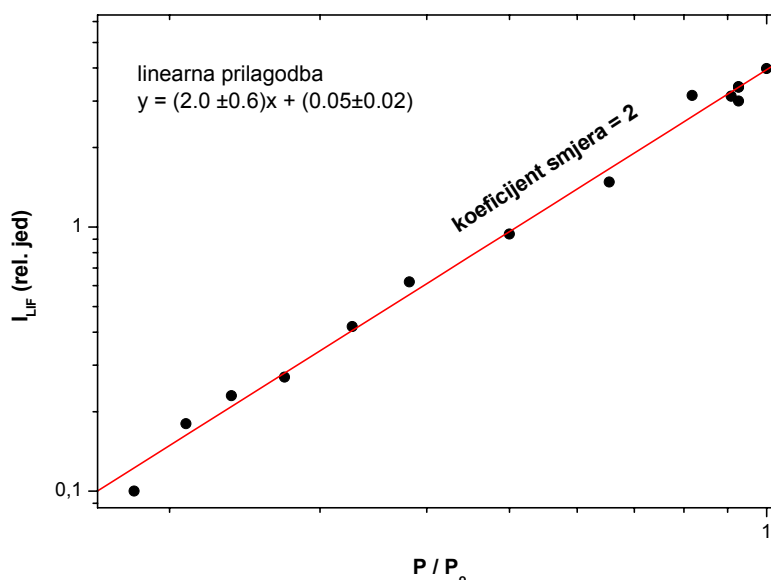


gdje je M rubidijev atom u osnovnom stanju ili atom plemenitog plina.

2. prijenosom energije s atoma na molekulu:



U radu Zh.L. Shvegzhde i ostalih [60] eksperimentalno je dokazano da je kod rezonantne pobude atoma natrija dominantan mehanizam u populiranju Na₂ 1(A) ¹Σ_u⁺, 1(B) ¹Π_u stanja opisan relacijom (2.10).

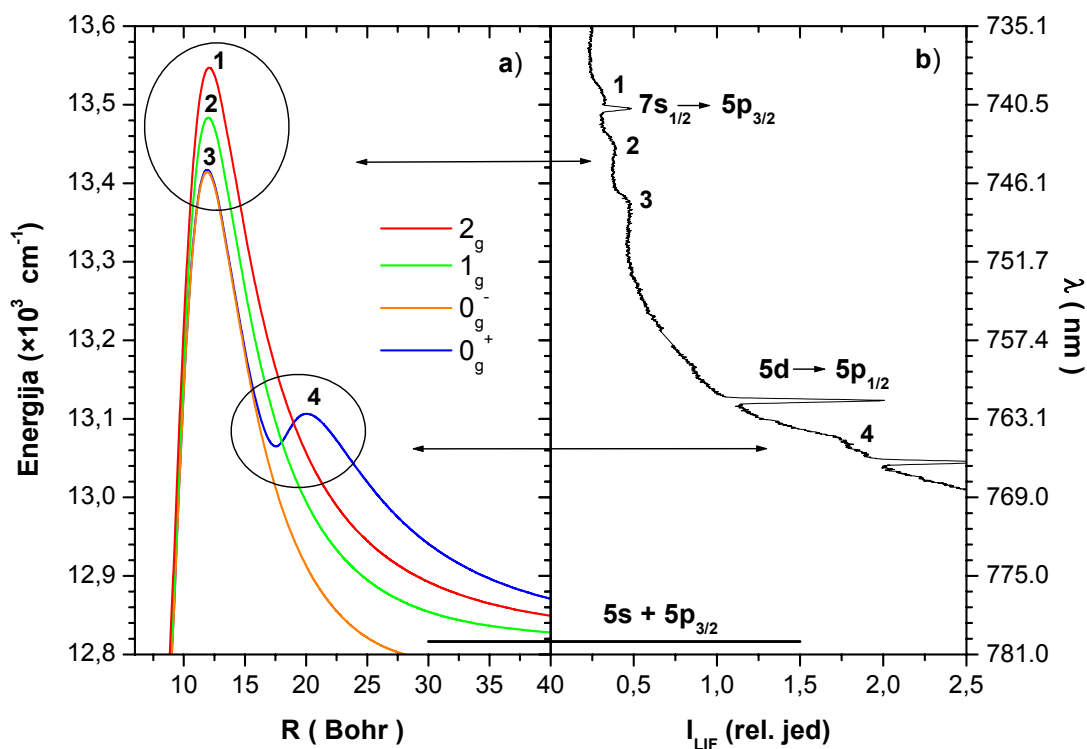


Slika 2.12. Ovisnost intenziteta Rb $6p_{3/2} \rightarrow 5s_{1/2}$ linije (420.2 nm) o snazi pobudnog lasera ugođenog na Rb $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ rezonantni prijelaz. Log-log skala. $P_0=30.75$ mW, $T=545$ K, $p(\text{Ar})=32.16$ Torr.

Rb₂ tripletni sateliti [61,62] povezani su s $1 \ ^3\Pi_g(2_g, 1_g, 0_g^\pm) \rightarrow 1(\text{a}) \ ^3\Sigma_u^+(0_u^-, 1_u)$ prijelazima koji se odvijaju na velikim međunuklearnim udaljenostima. LIF spektar pare rubidija u području tripletnih satelita zajedno s Rb₂ ab initio diferentnim potencijalima [18] potrebnim za njihovu identifikaciju prikazan je na slici 2.13. Potencijali su izračunati s uključenom spin-orbitnom interakcijom. Sa slike se vidi korespodencija između ekstrema u diferentnim potencijalima i satelitskih vrpca opaženih u LIF spektrima. Eksperimentalni spektar energijski je baždaren na Rb $7s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ emisijsku liniju. Ekstremi u izračunatim potencijalima nalaze se na energijama koje su

oko 45 cm⁻¹ veće od energija vrhova opaženih satelita. Rb₂ 1 ³Π_g (2_g, 1_g, 0_g[±]) dugodosežna stanja (eng. long-range states) naseljavaju se sudarnim prijenosima energije s pobuđenih Rb(5*p*) atoma.

Tripletne su sateliti prvi put teorijski objašnjeni od autora M-L Almazor i ostalih [63] i u ovom su radu po prvi put opaženi u spektrima laserom inducirane fluorescencije. U Tablici 2.1. popisane su valne duljine vrhova opaženih satelita. Budući da su sateliti široke spektralne pojave netočnost u određivanju njihovih vrhova može se procijeniti na ± 0.5 nm.



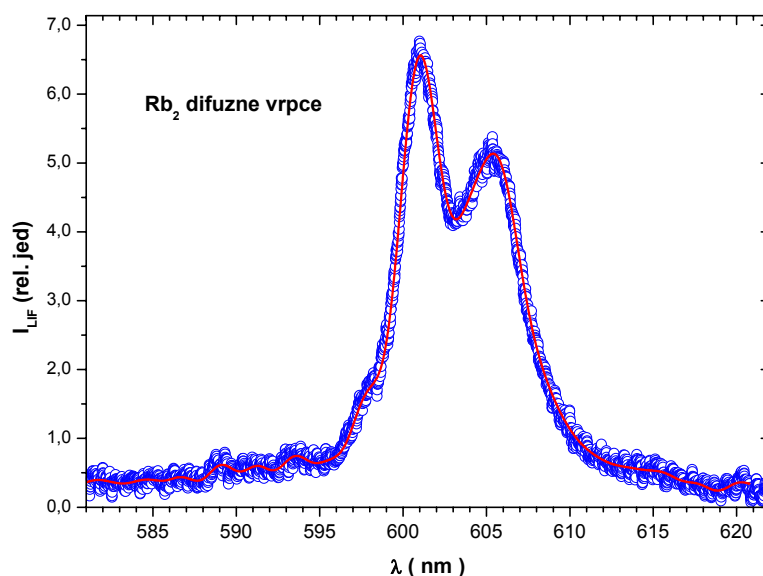
Slika 2.13. Rb₂ tripletne sateliti. a) Rb₂ ab initio diferentne potencijalne krivulje preuzete iz ref. [18] relevantne za interpretaciju tripletnih satelita. b) Spektar LIF-a u području opažanja tripletnih satelita. T=575 K, p(He)=10.1 Torr, λ(lasera)=781.9 nm.

Molekulsko stanje	Valna duljina vrha
2 _g	740.0 nm
1 _g	743.5 nm
0 _g ⁺ , 0 _g ⁻	747.5 nm
0 _g ⁺	765.0 nm

Tablica 2.1. Valne duljine vrhova Rb₂ tripletnih satelita opaženih u spektrima laserom inducirane fluorescencije pobuđivanjem Rb 5*s*_{1/2} → 5*p*_{3/2} rezonantnog prijelaza.

Rb₂ tripletni sateliti imaju veliku važnost u procesima stvaranja ultrahladnih molekula. 0_g^- i 0_g^+ dugodosežna stanja s Rb(5s)+Rb(5p_{3/2}) asimptomom istraživana su eksperimentalno i teorijski u svrhu stvaranja ultrahladnih Rb₂ molekula fotoasocijacijom ultrahladnih atoma rubidija [63,64,65].

LIF spektar Rb₂ difuzne vrpce dobiven rezonantnom $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ pobudom atoma rubidija u području valnih duljina od 581 nm do 622 nm prikazan je na slici 2.14. Spektar karakteriziraju dva vrha locirana na 601 nm i 605.5 nm. Pomicanjem valne duljine pobudnog lasera duž krila rezonantne linije oblik spektra difuznih vrpce se ne mijenja. Intenzitet emisije difuznih vrpce ovisi o valnoj duljini lasera zbog različitog koeficijenta apsorpcije lasera duž krila rezonantne linije. Za pojedinu temperaturu pare valna duljina pobudnog lasera se optimirala na maksimalnu emisiju difuznih vrpce. Optimalni tlakovi argona za opažanje difuznih vrpce nalaze se između 10 Torr i 50 Torr.

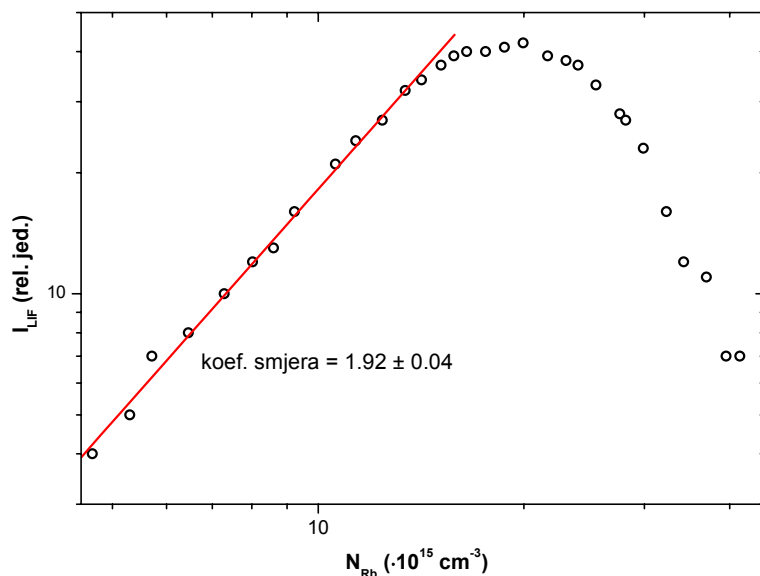


Slika 2.14. LIF spektar difuznih vrpce dobiven rezonantnom $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ pobudom Rb atoma. $T=557$ K, $p(\text{Ar})=10.8$ Torr, pukotine $800 \mu\text{m}$, $\lambda(\text{lasera})=782.5$ nm. Kružići-eksperiment, puna linija-usrednjavanje pomoću FFT filtra.

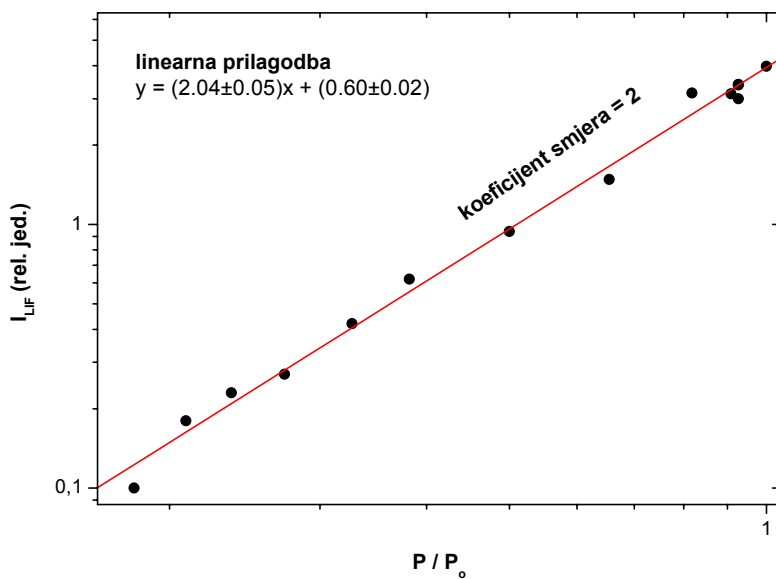
Difuzne vrpce opažaju se u temperaturnom intervalu od 519 K ($N_{\text{Rb}}=4.04 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) do 615 K ($N_{\text{Rb}}=5.39 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Ovisnost intenziteta difuznih vrpce o koncentraciji atoma rubidija za konstantnu valnu duljinu pobudnog lasera prikazana je u log-log skali na slici 2.15. Za prikazane eksperimentalne uvjete intenzitet emisije difuznih vrpce raste linearno u log-log skali do koncentracije rubidijevih atoma od $1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Linearna prilagodba eksperimentalnih točaka na pravac daje koeficijent smjera pravca od (1.92 ± 0.04) . Za koncentracije atoma u intervalu od $(1.3 \cdot 10^{16} - 2.5 \cdot 10^{16}) \text{ cm}^{-3}$ intenzitet difuznih vrpce približno je konstantan. Daljnjim povećavanjem

koncentracije intenzitet pada na nulu zbog optički guste pare (laser se apsorbira prije nego dođe do središta peći).

Ovisnost intenziteta difuznih vrpci o snazi pobudnog, rezonantnog lasera prikazana je u log-log skali na slici 2.16. Koeficijent smjera linearne prilagodbe ukazuje na to da u populiranju $2^3\Pi_g$ stanja putem rezonantne $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ pobude učestvuju dva fotona.



Slika 2.15. Ovisnost inteziteta difuznih vrpci (vrh na 601 nm) o koncentraciji Rb atoma prikazana u log-log skali. $p(\text{Ar})=25$ Torr, $\lambda(\text{laser})=782.5$ nm, pukotine 800 μm .

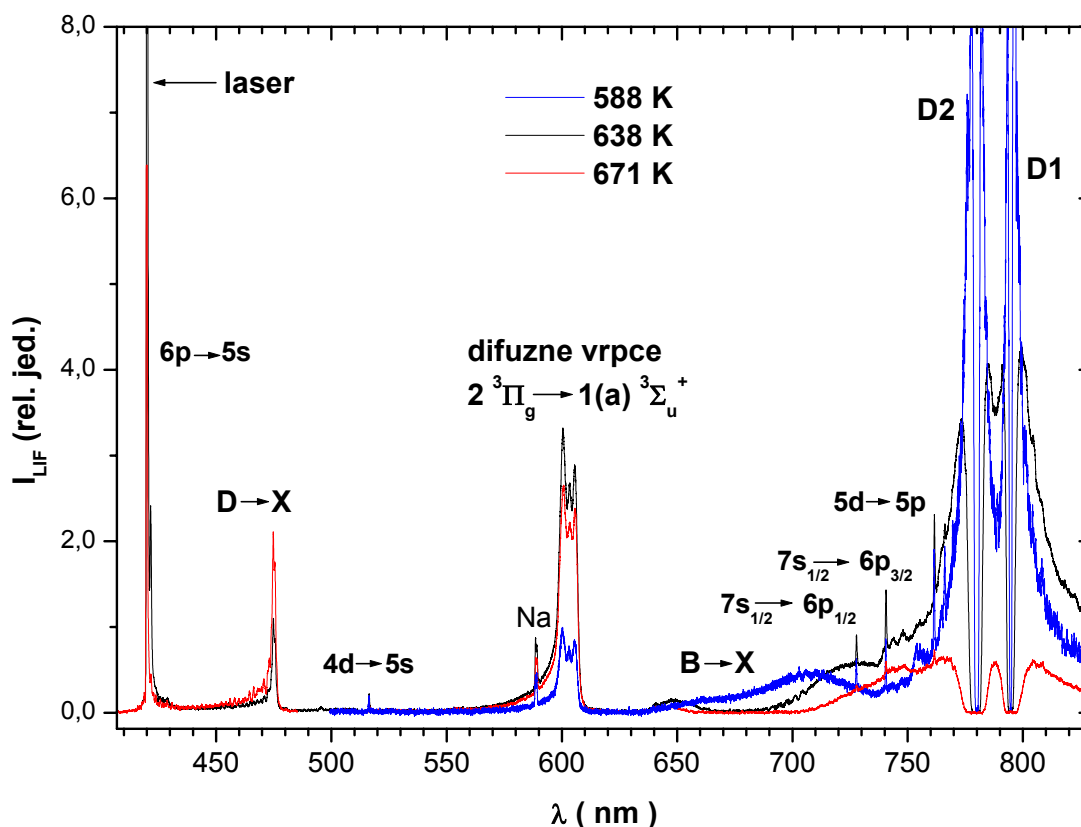


Slika 2.16. Ovisnost intenziteta difuznih vrpci (vrh na 601 nm) o snazi rezonantnog lasera. $P_0=27$ mW, $T=547$ K, $p(\text{Ar})=52$ Torr, $\lambda(\text{laser})=781.8$ nm.

2.3.2. Rezonantna $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ pobuda atoma rubidija

A) LIF spektri

Rezonantna $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ pobuda atoma rubidija vršila se diodnim laserom koji emitira ljubičastu svjetlost, ugođenim na valnu duljinu $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ drugog rezonantnog prijelaza (420.2 nm). Spektar laserom inducirane florescencije (LIF) pare rubidija pobuđene laserom ugođenim na Rb $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ prijelaz, snimljen za nekoliko temperatura pare, u području valnih duljina od 405 nm do 830 nm prikazan je na slici 2.17.

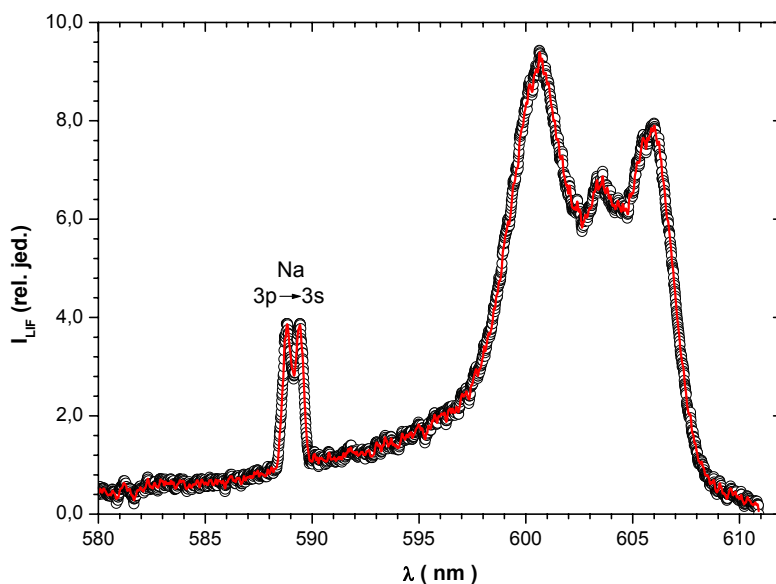


Slika 2.17. LIF spektar pare rubidija dobiven rezonantnom $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ pobudom atoma rubidija. Ovisnost o temperaturi. $p(\text{Ar})=70.6$ Torr, $\lambda(\text{lasera})=420.1$ nm, pukotine $800 \mu\text{m}$.

Spektar sačinjavaju emisijske Rb atomske linije i Rb₂ molekulske vrpce, te prvi rezonantni dubleti nečistoća natrija i kalija. Od molekulskih vrpce u spektru se pojavljuju D→X molekulska vrpca sa izrazitim vrhom na valnoj duljini oko 475 nm, difuzne vrpce, B→X vrpca i A→X vrpca koja radi

preglednosti nije prikazana na slici. Vrh na 475 nm povezan je s postojanjem ekstrema u $3(D) {}^1\Pi_u - 1(X) {}^1\Sigma_g^+$ diferentnom potencijalu [66,67]. $(D) {}^1\Pi_u$ molekulsko stanje ima $5s+6p$ asimptotu, stoga se ono naseljava direktnom pobudom atoma rubidija u $6p$ energijsko stanje. Za temperature pare iznad 588 K dolazi do samoapsorpcije $B \rightarrow X$ vrpce, zbog čega se mijenja oblik vrpce.

LIF spektar u području opažanja difuznih vrpce uvećano je prikazan na slici 2.18. LIF spektar difuznih vrpce dobiven rezonantnom $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ pobudom atoma rubidija čini strukturu s tri vrha i monotonim dijelom koji se proteže u plavi dio spektra. Vrhovi se nalaze na valnim duljinama 600.3 nm, 603.0 nm i 605.4 nm. Zbog širine vrhova i eksperimentalnog šuma točnost očitavanja vrhova možemo procijeniti na ± 0.2 nm.

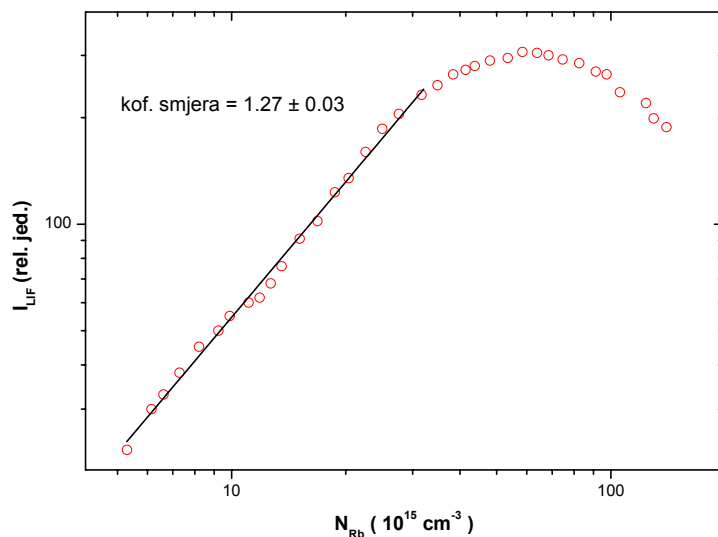


Slika 2.18. LIF spektar difuznih vrpce dobiven rezonantnom $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ pobudom atoma rubidija. $T=588$ K, $p(\text{Ar})=70.6$ Torr, $\lambda(\text{lazera})=420.1$ nm, pukotine $800 \mu\text{m}$. Kružići-eksperiment, puna linija-usrednjavanje pomoću FFT filtra.

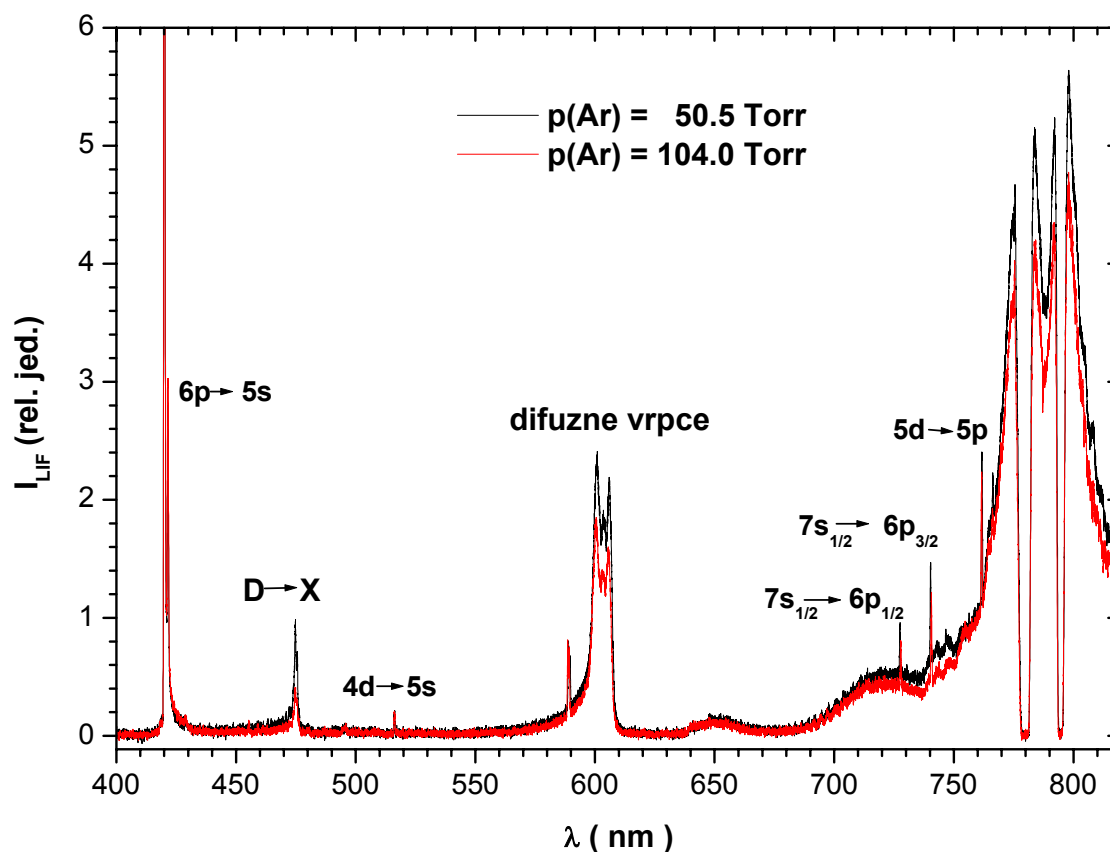
Difuzne vrpce opažaju se u području temperatura od 520 K do 700 K. Ovisnost emisije difuznih vrpce snimljene na 600.3 nm vrhu, o koncentraciji atoma rubidija prikazana je na slici 2.19. Intenzitet difuznih vrpce raste linearno s povećanjem koncentracije atoma rubidija. Za koncentracije veće od $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ intenzitet difuznih vrpce postaje konstantan. Ponašanje izmjerene ovisnosti isto je kao u slučaju rezonantne $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ pobude. Saturacija u intenzitetu pri visokim koncentracijama atoma posljedica je apsorpcije pobudnog lasera duž optičkog puta.

Spektri laserom inducirane florescencije mjereni su za tlakove plemenitog plina argona od 20 Torr do 100 Torr. Na slici 2.20. prikazan je fluorescentni spektar od 400 nm do 820 nm za dva

tlaka argona. Intenzitet difuznih vrpci ne ovisi značajno o tlaku plemenitog plina u peći. Maksimalni intenzitet opažen je za tlak argona oko 50 Torr.

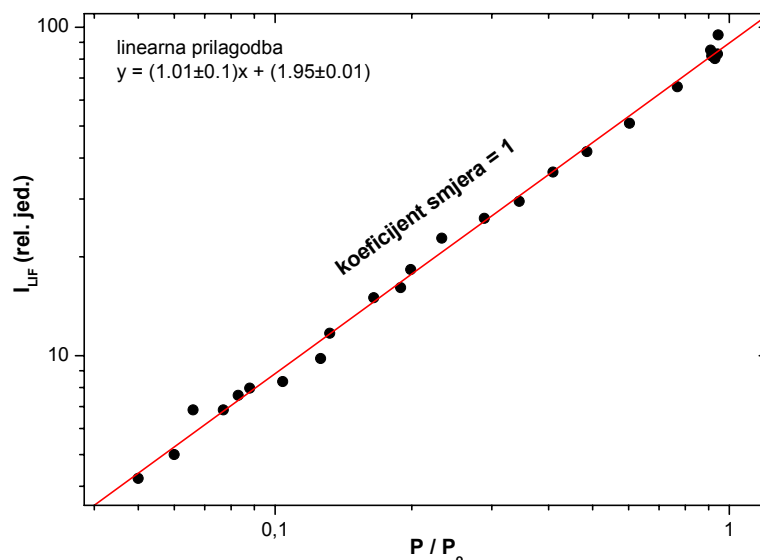


Slika 2.19. Ovisnost emisije difuznih vrpci (vrh na 600.3 nm) o koncentraciji atoma rubidija. Log-log skala, $p(\text{Ar})=50.5$ Torr.



Slika 2.20. LIF spektar pare rubidija dobiven rezonantnom $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ pobudom atoma rubidija. Ovisnost o tlaku plemenitog plina. $T=638$ K, $\lambda(\text{lasera})=420.1$ nm, pukotine= 800 μm .

Ovisnost intenziteta difuznih vrpca (600.3 nm vrh) o snazi pobudnog lasera ugođenog na valnu duljinu drugog rezonantnog dubleta prikazana je u log-log skali na slici 2.21. Linearnom prilagodbom eksperimentalnih podataka na pravac određen je koeficijent smjera pravca od (1.0 ± 0.1) , što pokazuje da u procesu naseljavanja $2\ ^3\Pi_g$ stanja rezonantnom $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ pobudom sudjeluje samo jedan foton.



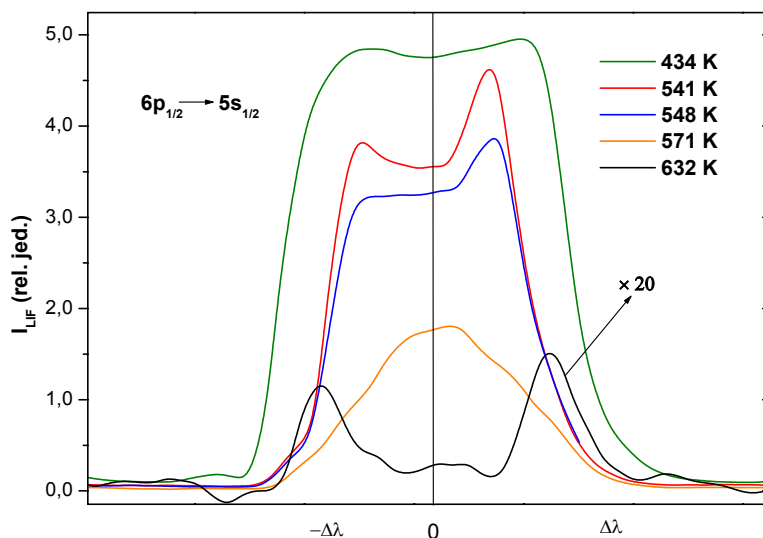
Slika 2.21. Ovisnost intenziteta difuznih vrpca o snazi pobudnog laser, $P_0=4.5$ mW.

B) EKSTICIJSKI SPEKTRI

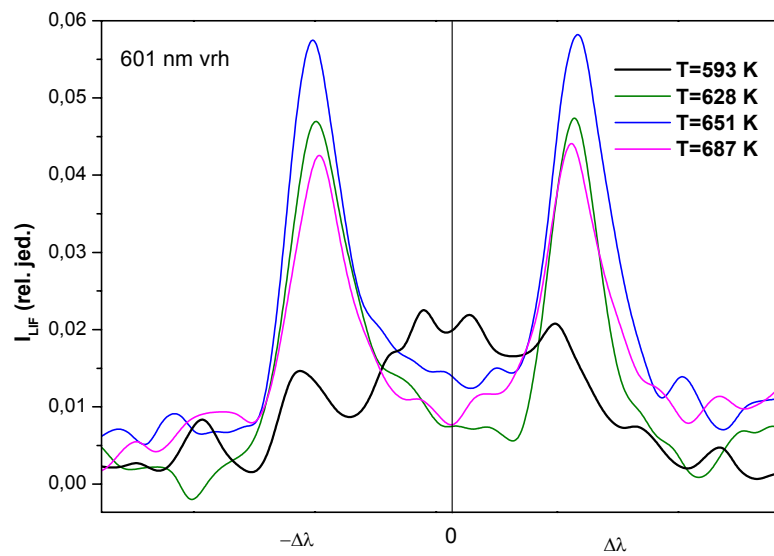
Uz prikazane emisijske spektre istraživali su se i eksitacijski spektri pare rubidija dobiveni rezonantnom $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ pobudom. Kod eksitacijskih spektara snimala se LIF na jednoj određenoj valnoj duljini, dok se valna duljina pobudnog lasera mijenjala duž $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ rezonantnog prijelaza. Eksitacijski spektar mjeren pri vrhu Rb $6p_{1/2} \rightarrow 5s_{1/2}$ linije drugog rezonantnog dubleta na 421.6 nm, za nekoliko temperatura pare rubidija prikazan je na slici 2.22. Na temperaturi od 632 K eksitacijski spektar $6p_{1/2} \rightarrow 5s_{1/2}$ linije ima vrlo mali intenzitet i u centru linije pojavljuje se rupa. Pri tako visokim temperaturama, zbog velike gustoće pare, dolazi do apsorpcije pobudnog lasera duž optičkog puta do centra peći, tako da je efektivna snaga s kojom se pobuđuje $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ prijelaz smanjena. Koeficijent apsorpcije ovisi o valnoj duljini i najveći je u centru $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ prijelaza.

Eksitacijski spektar difuznih vrpca sniman na 600.3 nm vrhu prikazan je na slici 2.23. Na temperaturi oko 593 K emisija difuznih vrpca malog je intenziteta, s maksimumom za valnu duljinu pobudnog lasera jednaku valnoj duljini $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ rezonantnog prijelaza. Na višim temperaturama, intenzitet difuznih vrpca pada na nulu kada je laser u rezonanciji s rezonantnim prijelazom, a dostiže maksimume kako se laser udaljava od centra rezonancije bilo u plavo ili crveno krilo. Daljnjim udaljavanjem lasera od centra rezonancije intenzitet emisije difuzne vrpce ponovo pada na nulu. Ovakav oblik eksitacijskog spektra difuznih vrpca poklapa se s oblikom eksitacijskog spektra rezonantne $6p_{1/2} \rightarrow 5s_{1/2}$ linije za temperature iznad 632 K. Iz oblika eksitacijskog spektra difuznih vrpca možemo zaključiti da se difuzne vrpce naseljavaju preko pobuđenih Rb($6p$) atoma.

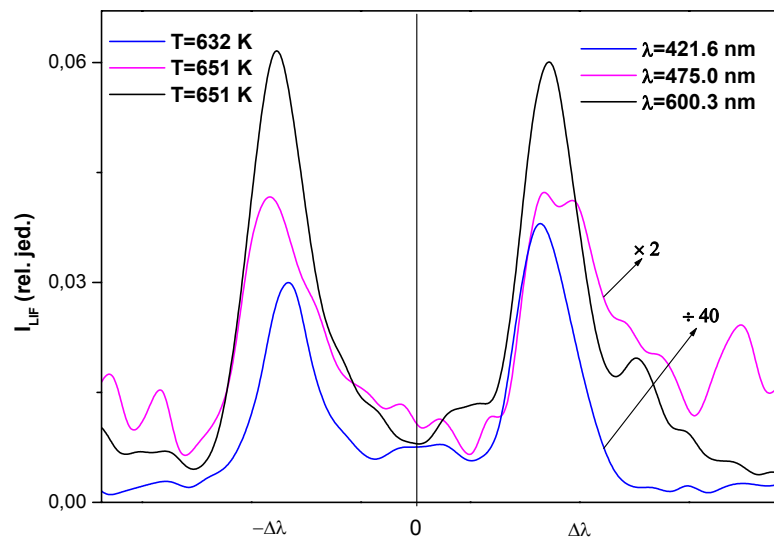
Na slici 2.24, radi usporedbe, prikazani su eksitacijski spektri $6p_{1/2} \rightarrow 5s_{1/2}$ linije (421.6 nm), D→X satelita (475 nm) i difuznih vrpca (600.3 nm). Emisija na 475 nm najmanjeg je intenziteta, međutim može se jasno razlučiti da je eksitacijski spektar snimljen na 475 nm vrhu istog oblika kao i eksitacijski spektri Rb $6p_{1/2} \rightarrow 5s_{1/2}$ linije i Rb₂ difuznih vrpca.



Slika 2.22. Eksitacijski spektri Rb $6p_{1/2} \rightarrow 5s_{1/2}$ linije (421.6 nm). Pobudni laser mijenja valnu duljinu duž Rb $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ rezonantnog prijelaza. $p(\text{Ar})=72$ Torr, pukotine 600 μm .

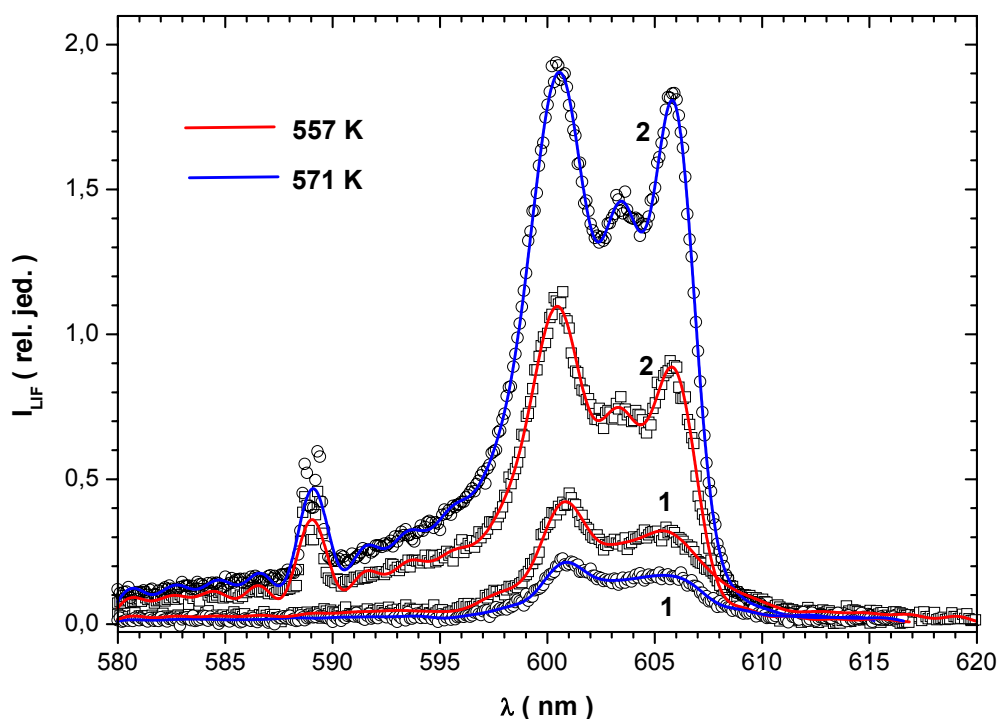


Slika 2.23. Eksitacijski spektri difuzne vrpce (vrh na 600.3 nm). Pobudni laser mijenja valnu duljinu duž $\text{Rb } 5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ rezonantnog prijelaza, $p(\text{Ar})=72$ Torr, pukotine $900\ \mu\text{m}$.



Slika 2.24. Eksitacijski spektri snimljeni na 421.6 nm, 475 nm i 600.3 nm. Pobudni laser mijenja valnu duljinu duž $\text{Rb } 5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ rezonantnog prijelaza, $p(\text{Ar})=72$ Torr.

Na slici 2.25. prikazana je usporedba LIF spektara difuznih vrpce dobivenih rezonantnim $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ (krivulje označene s 1) i $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ (krivulje označene s 2) pobudama atoma rubidija, za identične uvjete tlaka argona i za dvije temperature pare. Zbog različitih snaga lasera i koeficijenata apsorpcije Rb $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ i $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ prijelaza nije moguće uspoređivati apsolutne LIF intenzitete difuznih vrpce dobivene različitim pobudama. Prvi rezonantni Rb $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ prijelaz ima veću oscilatornu jakost nego drugi rezonantni $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ prijelaz, stoga je i njegov koeficijent apsorpcije za određenu temperaturu pare veći od koeficijenta apsorpcije drugog rezonantnog prijelaza, što utječe na smanjenje efektivne snage lasera u samom centru peći. Iz slike je vidljivo da se Rb $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ pobudom u LIF spektru difuznih vrpce pojavljuje uz strukturu s tri vrha i znatna emisija prema kraćim valnim duljinama, koja je posljedica naseljavanja visokoenergijskih rovibracijskih stanja u $2^3\Pi_g$ potencijalu i vjerojatno emisije iz Rb₂ $2^1\Sigma_u^+$ stanja (vidi apsorpcijska mjerenja).



Slika 2.25. Usporedba LIF spektara difuznih vrpce dobivenih rezonantnim $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ (krivulje označene s 1) i $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ (krivulje označene s 2) pobudama atoma rubidija. $p(\text{Ar})=22$ Torr, pukotine $800 \mu\text{m}$.

2.4. Diskusija

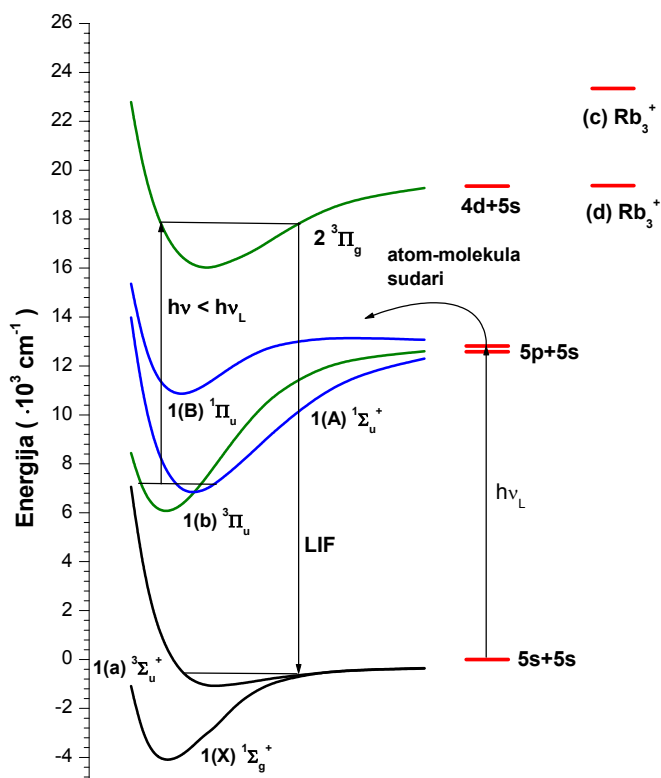
Rezonantnim pobuđivanjem atoma rubidija stvaraju se u pari molekule rubidija u $2\ ^3\Pi_g$ stanju koje zrače, te se u spektru opažaju difuzne vrpce. Mjerenjem ovisnosti intenziteta difuznih vrpce o snazi pobudnog lasera pokazano je da kod $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ rezonantne pobude difuzne vrpce nastaju apsorpcijom dva fotona, dok je kod $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ rezonantne pobude za njihov nastanak dovoljan samo jedan foton. Iz eksitacijskih spektara mjerenih za $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ rezonantno pobuđenje vidljivo je da su za nastanak difuznih vrpce prvenstveno odgovorni pobuđeni Rb($6p$) atomi.

U dosadašnjoj literaturi, istraživali su se mehanizmi koji učestvuju u stvaranju difuznih vrpce rezonantnom pobudom kalija i natrija [47,48,68]. U navedenim radovima difuzne vrpce rezultat su apsorpcije dva fotona, međutim sami procesi populiranja $2\ ^3\Pi_g$ stanja nisu nikada do kraja objašnjeni i potvrđeni.

Jedan od osnovnih procesa kojeg obrazlažu autori navedenih radova povezan je sa sudarnim prijenosom energije s pobuđenih $3p$ (Na) ili $4p$ (K) atoma na molekule u A(1) $^1\Sigma_u^+$ ili B(1) $^1\Pi_u$ stanju. U određenom energijskom području vibracijski nivoi A(1) $^1\Sigma_u^+$ stanja miješaju se s vibracijskih nivoima b(1) $^3\Pi_u$ stanja, pa se pretpostavlja da se b(1) $^3\Pi_u$ stanje može iskoristiti za apsorpciju drugog fotona i direktno pobuđivanje $2\ ^3\Pi_g$ stanja. Opisan proces u slučaju rubidija nije moguć. Sa slike 2.26. na kojoj su prikazane potencijalne krivulje rubidija [52] vidljivo je da bi za ostvarivanje ovakvog naseljavanja $2\ ^3\Pi_g$ stanja energija drugog fotona apsorbiranog iz b(1) $^3\Pi_u$ stanja trebala biti puno manja od energije rezonantnog fotona.

U istraživanju Na₂ difuznih vrpce rezonantnom pobudom [48] mjereni eksitacijski spektri difuznih vrpce su istog oblika kao i emisijski spektri rezonantne Na linije za velike gustoće para natrija, što je sukladno rezultatu dobivenom u ovom radu. U skladu s tim, autori predlažu novi mehanizam naseljavanja $2\ ^3\Pi_g$ stanja u kojem učestvuju samo atomi natrija. $2\ ^3\Pi_g$ stanje nije direktno povezano s Na($3p$)+Na($3p$) asimptotom, međutim autori se referiraju na članak Li Li i Field [69] u kojem se ukazuje na vrlo veliku interakciju viših molekulskih stanja $^3\Pi_g$ simetrije. Interakcija ima ionsko-kovalentni karakter, a nastaje kao rezultat presijecanja kovalentnih $^3\Pi_g$ potencijala s pobuđenom ionskom potencijalnom krivuljom Na⁺+Na⁻ ($^3P_{0,1,2}$) molekulske asimptote. Na slici 2.27. uz Rb₂ osnovna stanja prikazane su potencijalne krivulje $^3\Pi_g$ simetrije [52] preko kojih bi se mogla objasniti emisija difuznih vrpce. Sa slike je vidljivo da u slučaju rubidija ovakvim mehanizmom naseljavanja, emisiju difuznih vrpce sačinjavaju samo slobodno-slobodni

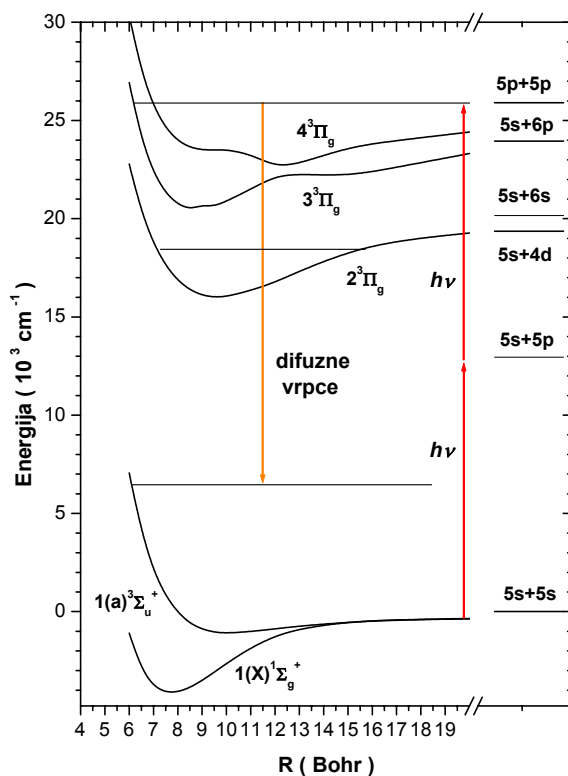
elektronski prijelazi s konačnim stanjem na energijski vrlo visokim slobodnim nivoima osnovnog a(1) ³Σ_u⁺ stanja. Rezultat ovakve emisije bila bi dva 'vruća' Rb atoma (kT>6500 cm⁻¹). U našim je eksperimentima struktura difuznih vrpce dobivenih u LIF spektrima rezonantnim 5s_{1/2}→5p_{3/2} i 5s_{1/2}→6p_{3/2} pobudama vrlo slična strukturi koeficijenta apsorpcije difuznih vrpce, što ukazuje na to da emisiji doprinose uz slobodno→slobodne prijelaze i vezano→slobodni elektronski prijelazi. U LIF spektrima se ne opažaju molekulske vrpce koje bi se eventualno mogle povezati s 3 ³Π_g ili 4 ³Π_g pobuđenim molekulskim stanjima. 3 ³Π_g- a(1) ³Σ_u⁺ diferentni potencijal na međunuklearnoj udaljenosti oko 15 Bohr posjeduje minimum dubine jame oko 560 cm⁻¹, pa se može pretpostaviti da bi naseljavanje tog stanja bilo popraćeno emisijom i satelitom na valnoj duljini oko 440 nm, što u izmjerenim LIF spektrima nije slučaj. Iz svega navedenog možemo zaključiti da opisani proces naseljavanja Rb₂ 2 ³Π_g stanja nije vjerojatan.



Slika 2.26. Proces naseljavanja Rb₂ 2 ³Π_g stanja pomoću miješanja energijskih nivoa A i b stanja.

Difuzne vrpce alkalijskih metala opažene su u spektrima tinjavog i visokotlačnog izboja [70,71,72], gdje je koncentracija neutralnih molekula zanemariva u odnosu na koncentraciju atoma i iona. Ovi rezultati potvrđuju pretpostavku o naseljavanju 2 ³Π_g stanja sudarom dva rezonantno pobuđena atoma.

U radu autora L.T. Xiao i ostalih [68] vršila se rezonantna pobuda atoma kalija i opažala se laserom inducirana florescencija K₂ difuznih vrpce. Autori razmatraju sudare visoko pobuđenih atoma kalija i molekula u osnovnom stanju kao jedan od mogućih mehanizama populiranja 2³Π_g stanja. Drugi mogući mehanizam povezuju s dvofotonskim pobuđenjem K₂ X(1) ¹Σ_g⁺ molekula.



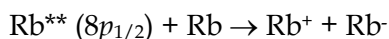
Slika 2.27. Proces naseljavanja Rb₂ 2³Π_g stanja preko viših stanja ³Π_g simetrije.

U radu autora J.T. Bahns i W.C. Stwalley [73], natrijeva para pobuđivala se krypton ion laserom (350.7 nm), u LIF spektrima opažene su Na₂ difuzne vrpce. Po prvi put je razmatrana hipoteza o naseljavanju Na₂ difuznih vrpce preko disocijativne rekombinacije Na₃⁺ tripletnih iona. Po njihovim računima za tipične uvjete pare u toplovodnoj peći dominantan ion u pari je Na₃⁺ (npr. 800 K, p(Na₃⁺) / p(Na⁺) ≈ 570). Njihova hipoteza o disocijativnoj rekombinaciji tripletnih iona vodi do selektivnog stvaranja pobuđenog stanja egzimernog prijelaza kojem je prethodila vrlo neselektivna ionizacija. Laser baziran na takvom egzimernom prijelazu mogao bi se pumpati na različite načine. Ideju o naseljavanju difuznih vrpce disocijativnom rekombinacijom tripletnih iona preuzeli su i drugi autori [70,74,75], međutim ona nikada nije eksperimentalno potvrđena.

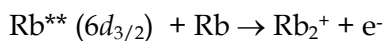
U radu autora D. Xinga i ostalih [74] pobuđivale su se pare kalija i rubidija snopom elektrona. Naseljavanje opaženih difuznih vrpca pripisuje se disocijativnoj rekombinaciji tripletnih iona. Očekuje se da je energija vezanja osnovnog stanja tripletnih iona alkalija veoma velika, kao i udarni presjek za disocijativnu rekombinaciju u 2 ³Π_g stanje. A₃⁺ ion (gdje je A-alkalij) ima manju energiju u usporedbi s A₂⁺ i A⁺ ionima, pa se može koristiti kao rezervoar za daljnju ionizaciju. Time se objašnjava i nagla promjena u potencijalu ionizacije A_n (za mali n) molekula. Iz ab initio računa za Na₃⁺ ion [76] slijedi da su sva tri najniža stanja Na₃⁺ iona stabilna u odnosu na Na₂⁺(X²Σ_g⁺) + Na(3s) i Na₂(X¹Σ_g⁺) + Na⁺ disocijacijske asimptote. Energija vezanja Na₃⁺ iona iznosi 1.136 eV, što je puno veće od energije vezanja Na₃ (0.289 eV [76]), Na₂ (0.747 eV [77]) i Na₂⁺ (0.986 eV [78]).

Na slici 2.28. prikazan je energijski dijagram atoma rubidija. Vrijednosti energija preuzete su iz ref. [79]. Na dijagramu su strelicama označeni rezonantni 5s_{1/2}→5p_{3/2} i 5s_{1/2}→6p_{3/2} prijelazi koje smo koristili za pobudu i prijelazi koje opažamo u LIF spektrima. Crvene linije odgovaraju najmanjim energijama koje atomi moraju imati za slijedeće procese:

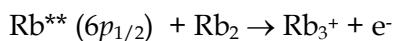
a) stvaranje ionskog para:



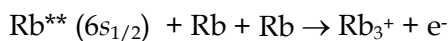
b) dvočestična asocijativna ionizacija u dimerni ion:



c) dvočestična asocijativna ionizacija u trimerni ion:



d) tročestična asocijativna ionizacija u trimerni ion



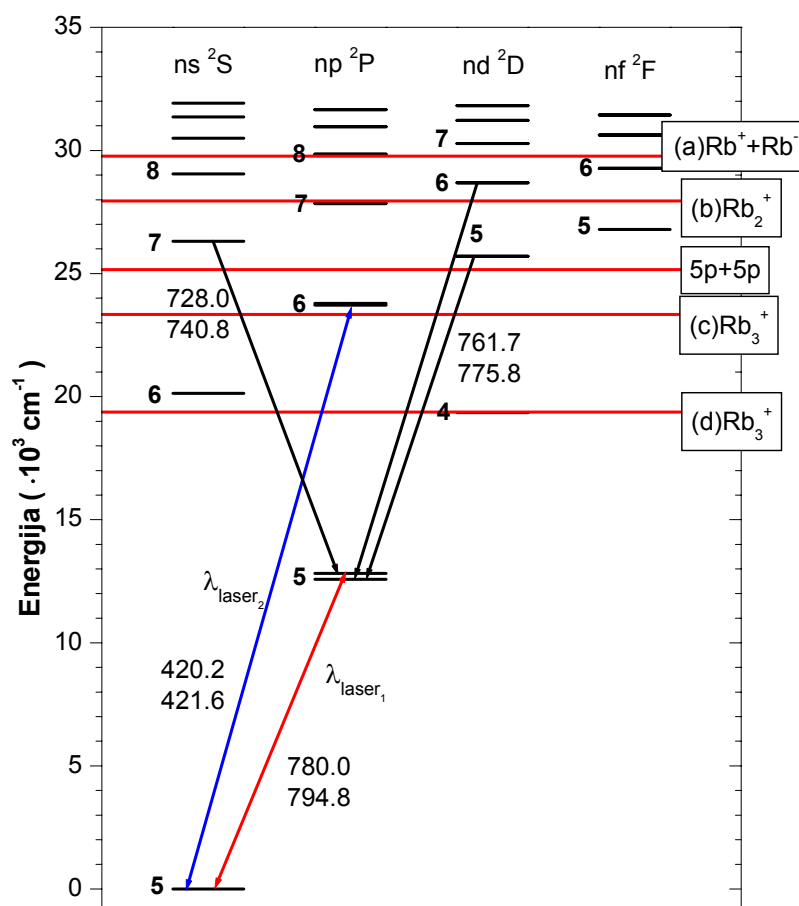
U zagradi su navedena najniža stanja koja atom mora imati da bi ove reakcije bile energijski moguće. Za nastajanje Rb₃⁺ iona odgovorne su relacije c) i d). Kako su sudarni presjeci za tročestične sudare manji od sudarnih presjeka dvočestičnih sudara pretpostavljamo da se trimerni ioni u našem sistemu stvaraju dvočestičnom asocijativnom ionizacijom (relacija c)). Pri tome nam ključnu ulogu imaju Rb (6p) atomi. U slučaju rezonantne pobude Rb (6p_{1/2,3/2}) energijski nivoi naseljavaju se preko sudara dva Rb (5p_{3/2}) rezonantna atoma (eng. energy pooling). Naseljavanje Rb(6p) atoma je dvofotonski proces, što potvrđuju rezultati sa slike 2.16. (mjerjenje ovisnosti intenziteta emisije 6p_{3/2}→5s_{1/2} linije o snazi pobudnog rezonantnog lasera). Kod pobude drugog rezonantnog dubleta Rb(6p_{3/2}) naseljava se direktno apsorpcijom fotona. Naseljavanjem Rb(6p) nivoa preko relacije c) u pari rubidija stvara se trimerni ion rubidija, koji disocijativnom

rekombinacijom prelazi u jednu pobuđenu Rb₂ molekulu i jedan Rb atom. Ako se tako nastala Rb₂ molekula nalazi u 2 ³Π_g stanju opisani proces je skoro rezonantan i može se prikazati slijedećom relacijom:



Navedena relacija je egzotermna s pripadnim $\Delta E=3369.1\text{ cm}^{-1}$. Energijski ciklus za tri atoma rubidija prikazan je na slici 2.29. Sve vrijednosti energija preuzete su iz reference [79].

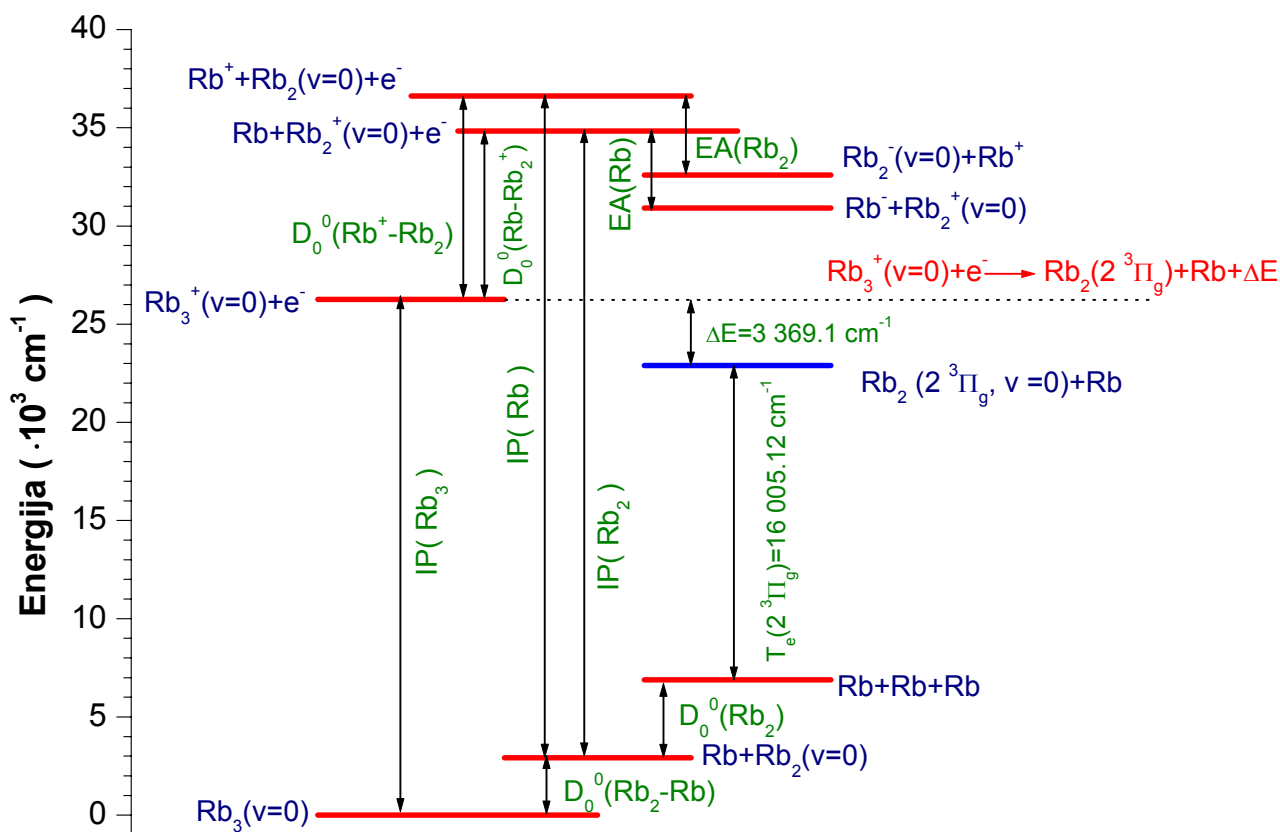
U tablici 2.2. unesene su vrijednosti energija za pojedine procese prikazane na slici 2.29. D_0° - energije disocijacije, IP - potencijali ionizacije, EA - elektronski afiniteti. Sve vrijednosti izražene su u cm^{-1} .



Slika 2.28. Energijski dijagram atoma rubidija.

$D_0^0(Rb^+-Rb_2)=10\ 351$	$IP(Rb)=33\ 691.02$	$EA(Rb)=3\ 919.21$
$D_0^0(Rb-Rb_2^+)=8\ 577$	$IP(Rb_2)=31\ 917$	$EA(Rb_2)=4\ 017$
$D_0^0(Rb_2-Rb)=2\ 920$	$IP(Rb_3)=26\ 260$	
$D_0^0(Rb_2)=3\ 965.7$		

Tablica 2.2. Energije korištene u izradi slike 2.29. preuzete iz ref. [79]



Slika 2.29. Energijski ciklusi tri atoma rubidija.

2.4.1. Mehanizmi naseljavanja Rb_2 $2^3\Pi_g$ stanja

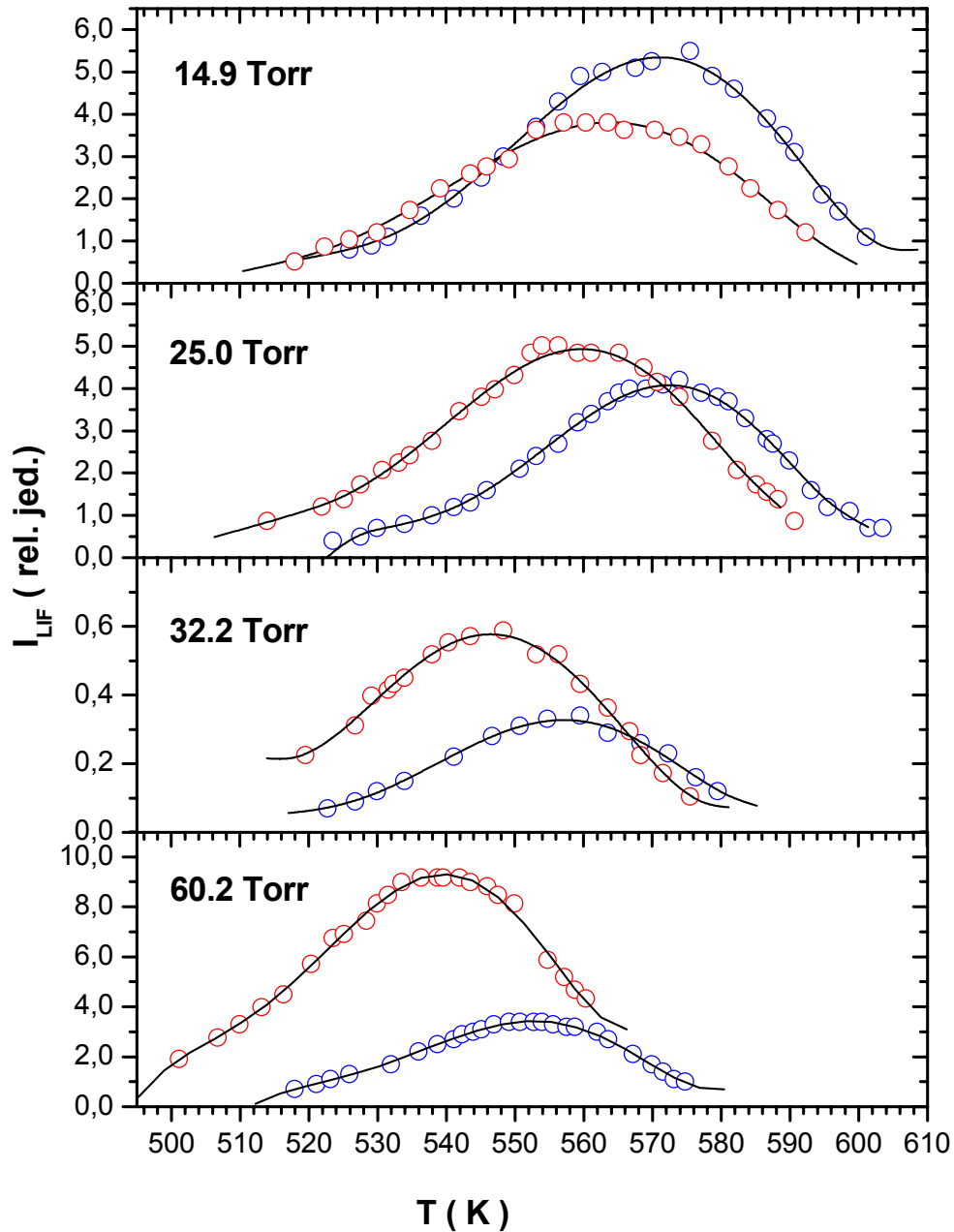
Direktna provjera relacije 2.11. bila bi moguća samo u sistemima u kojima bi se istovremeno mogla mjeriti koncentracija Rb_3^+ iona i emisija difuznih vrpca. U toplovodnim pećima koncentraciju pojedinih čestica možemo mjeriti jedino spektroskopskim metodama. Kako za Rb_3^+ ione ne postoje izračunate potencijalne krivulje i spektroskopske konstante, ovaj nam je trimerni ion spektroskopski potpuno nepoznat.

Valjanost relacije 2.11. provjeravali smo neposredno preko ovisnosti LIF intenziteta $6p_{3/2} \rightarrow 5s_{1/2}$ linije (420.2 nm) i difuznih vrpca o temperaturi. Mjerenja su se vršila za rezonantnu $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ lasersku pobudu i za različite tlakove plemenitog plina argona u peći. Na slici 2.30. prikazani su dobiveni rezultati za četiri različita tlaka plemenitog plina argona unutar peći. Omjer osjetljivosti sistema kojim su se vršila prikazana mjerenja na valnim duljinama 601.5 nm i 420.2 nm iznosi 1.73. U prikazanim spektrima intenzitet florescencije sa $6p_{3/2}$ korigiran je za vrijednost tog omjera. Sa slike je vidljivo da florescencije s $6p_{3/2}$ nivoa i difuznih vrpca ovise na isti način o temperaturi. Florescencija u oba slučaja prvo raste s povećanjem temperature, nakon čega dolazi do saturacije, a daljnjim povećanjem temperature intenzitet florescencije pada. Ovakvo ponašanje povezano je s ovisnošću apsorpcije pobudnog, rezonantnog lasera o temperaturi. Laser je u sva četiri slučaja ugođen u crveno krilo Rb D2 linije i njegova se valna duljina prilikom zagrijavanja peći ne mijenja. Povećanjem temperature dolazi do širenja rezonantnih krila tj. za određenu valnu duljinu povećanjem temperature povećava se i apsorpcijski koeficijent. Zbog toga se efektivna snaga pobudnog lasera u centru peći (odakle se promatra LIF) smanjuje, pa su manji i intenziteti florescencije koje taj laser uzrokuje.

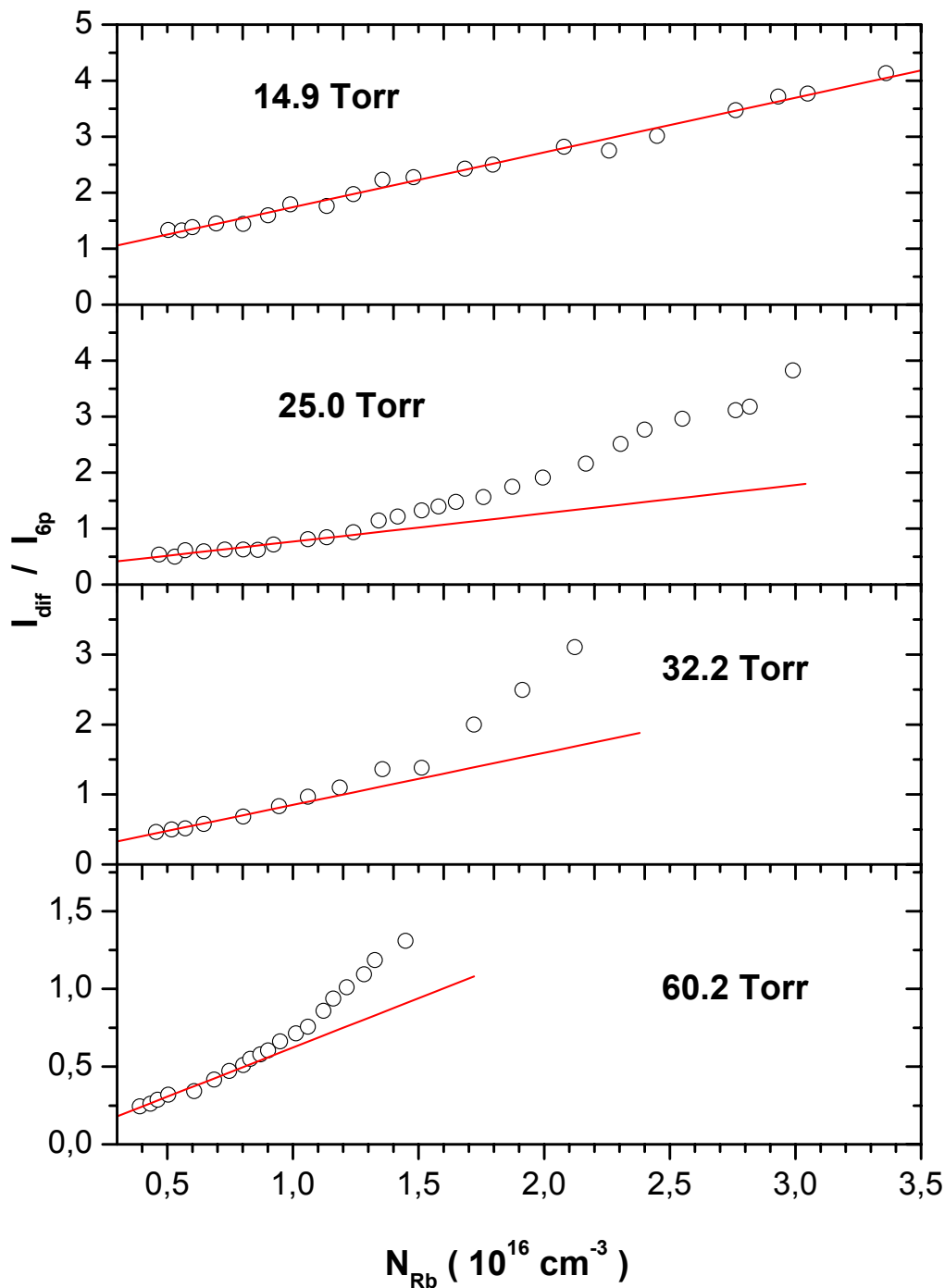
Povećanjem tlaka argona mjerene florescencije opažaju se u sve manjem temperaturnom intervalu, s maksimumima pomaknutim prema nižim temperaturama. Relativni intenziteti florescencije $6p_{3/2}$ nivoa i difuznih vrpca mijenjaju se porastom tlaka argona, što ukazuje na važnost argona u naseljavanju promatranog atomskog i molekuskog stanja.

Na slici 2.31. prikazana je ovisnost omjera mjerenih florescencija difuznih vrpca i $6p_{3/2}$ nivoa (prikazanih na slici 2.29.) o koncentraciji Rb atoma. Za tlak argona od 14.9 Torr ovisnost je linearna u svom području opažanja florescencija. Pri većim tlakovima argona, omjer prvo počinje linearno rasti s koncentracijom, međutim vrlo brzo dolazi do odstupanja od linearnosti i povećanja vrijednosti omjera. Koncentracija atoma rubidija određivala se iz temperature pare rubidija

upotrebom krivulja tlaka para atoma rubidija [55]. U ref. [80] testirane su upotrebljavane atomske i molekulske krivulje tlaka para i zaključeno je da je njihova točnost zadovoljavajuća.



Slika 2.30. Ovisnost intenziteta fluorescencije $6p_{3/2} \rightarrow 5s_{1/2}$ linije (420.2 nm) i difuznih vrpci (snimano na 601.5 nm vrhu) o temperaturi za četiri različite vrijednosti tlaka argona u toplovodnoj peći. Laser ugođen u crveno krilo Rb D2 linije. Crveni kružići - $6p_{3/2} \rightarrow 5s_{1/2}$ emisija, plavi kružići - emisijski intenzitet difuznih vrpci. Crna linija - prilagodba na polinom. Pukotine 800 μm .



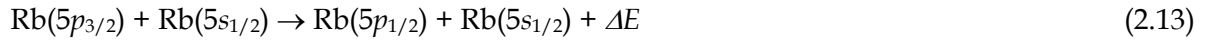
Slika 2.31. Ovisnost omjera fluorescencija difuznih vrpca i $6p_{3/2}$ nivoa o koncentraciji atoma rubidija za četiri različite vrijednosti tlaka argona u toplovodnoj peći. Laser ugođen u crveno krilo Rb D2 linije. Kružići – eksperiment, crvena linija – linearna prilagodba. Pukotine $800 \mu\text{m}$.

Za detaljnije objašnjenje i povezivanje izmjerenih ovisnosti, procese koji su mogući u pari pobuđenoj rezonantnim laserom, a vezani su uz naseljavanje difuznih vrpca opisali smo dalje u tekstu jednadžbama fotofizičkih i fotokemijskih procesa uz pretpostavku termodinamičke ravnoteže (eng. rate-equations).

1. Naseljavanje 5p_{3/2} nivoa:



2. Naseljavanje Rb(5p_{1/2}) nivoa sudarnim prijenosom energije (eng. energy transfer):



3. Naseljavanje 6p nivoa (eng. energy pooling):

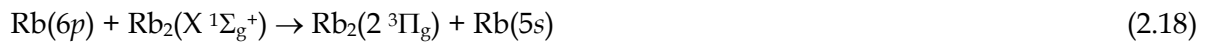


$$\frac{d[6p]}{dt} = 0 = k_p \cdot [5p]^2 - A_{6p} \cdot [6p] \quad (2.15)$$

gdje je $[5p]$ koncentracija Rb(5p) atoma, $[6p]$ je koncentracija Rb(6p) atoma, k_p je rata kojom se opisuju sudari dva Rb(5p) atoma. A_{6p} je ukupna radijativna vjerojatnost prijelaza Rb(6p) stanja.

4. Naseljavanje difuznih vrpca (Rb₂ 2³Π_g stanje):

A) Molekulski kanal: sudar Rb(6p) atoma s molekulama u osnovnom stanju



Iz jednadžbe 2.18. možemo napisati odgovarajuću jednadžbu procesa:

$$\frac{d[2 \ ^3\Pi_g]}{dt} = 0 = k_{6pX} \cdot [X] \cdot [6p] - A_{dif} \cdot [2 \ ^3\Pi_g] - k_{dif5s} \cdot [2 \ ^3\Pi_g] \cdot [5s] \quad (2.19)$$

$[2 \ ^3\Pi_g]$ je koncentracija molekula u 2³Π_g stanju, $[X]$ je koncentracija Rb₂ molekula u osnovnom 1(X) ¹Σ_g⁺ stanju, k_{6pX} je rata karakterističana za Rb(6p) i Rb₂(X ¹Σ_g⁺) sudare (eng. collisional population rate), A_{dif} je ukupna radijativna vjerojatnost prijelaza Rb₂ 2³Π_g stanja, a k_{dif5s} je Rb₂(2³Π_g) i Rb(5s) sudarna rata (eng. collisional depopulation rate).

Uz pretpostavku malog k_{dif5s} člana, možemo zanemariti zadnji član u relaciji (2.19) iz čega slijedi da je omjer koncentracije molekula u $2\ ^3\Pi_g$ stanju i koncentracije Rb($6p$) atoma proporcionalan koncentraciji molekula u osnovnom $1(X)\ ^1\Sigma_g^+$ stanju.

$$\frac{[2\ ^3\Pi_g]}{[6p]} = \frac{k_{6pX}}{A_{dif}} \cdot [X] \quad (2.20)$$

Intenzitet fluorescencije povezan je s koncentracijom preko slijedećih relacija:

$$I_{dif} = [2\ ^3\Pi_g] \cdot A_{dif} \cdot h \cdot \nu_{dif} \cdot \eta_{dif} \quad (2.21)$$

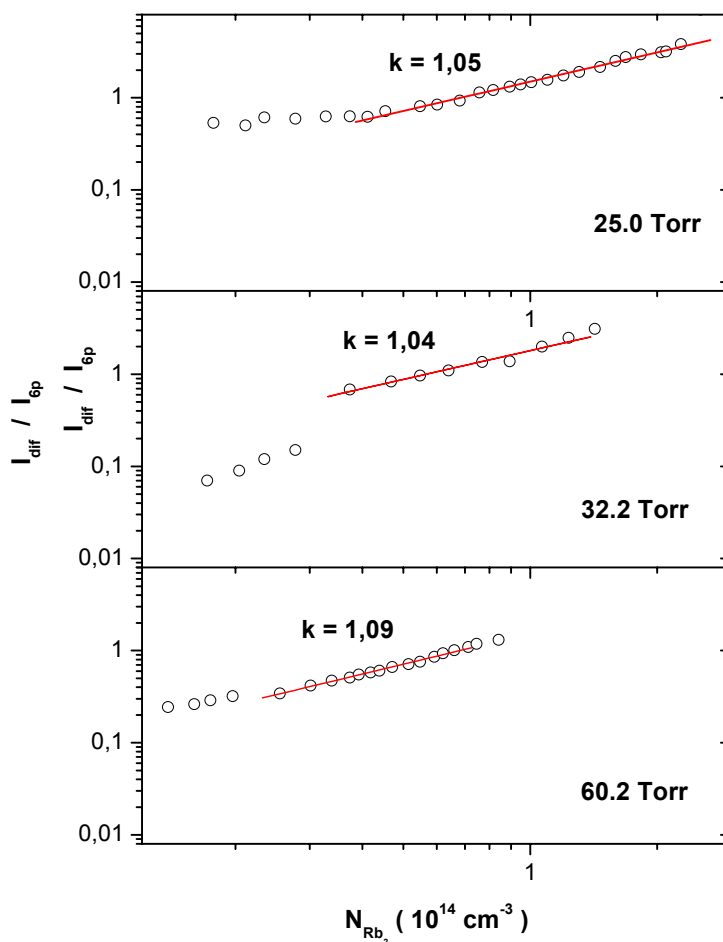
$$I_{6p} = [6p] \cdot A_{6p5s} \cdot h \cdot \nu_{6p} \cdot \eta_{6p} \quad (2.22)$$

gdje je h Planckova konstanta, ν_{dif} i ν_{6p} su energije fotona odgovarajućih prijelaza, A_{6p5s} je vjerojatnost $6p_{3/2} \rightarrow 5s_{1/2}$ radijativnog prijelaza (420.2 nm linija), η_{dif} i η_{6p} su spektralne osjetljivosti našeg detekcijskog sistema na 601.5 nm i 420.2 nm valnim duljinama. Iz svega navedenog može se izvesti relacija za omjer I_{dif} / I_{6p} .

$$\frac{I_{dif}}{I_{6p}} = \alpha \cdot k_{6pX} \cdot [X] \quad (2.23)$$

$$\alpha = \frac{\nu_{dif} \cdot \eta_{dif}}{A_{6p5s} \cdot \nu_{6p} \cdot \eta_{6p}} \quad (2.24)$$

Na slici 2.32. prikazana je ovisnost I_{dif} / I_{6p} omjera o koncentraciji molekula u osnovnom stanju u log-log skali. Koncentracija molekula određivana je iz temperature primjenom već spomenutih krivulja tlaka para za molekule rubidija. Iz slike je vidljivo da za određena područja koncentracija, nagib pravca ukazuje na linearnost određenu teorijski preko relacije 2.20. za sva tri tlaka argona. Područja linearnosti pomiču se prema većim koncentracijama kako se smanjuje tlak argona u peći. Na najnižem mjerenom tlaku argona od 14.9 Torr nagib pravca drastično odstupa od jedinice, što ukazuje da na niskim tlakovima proces opisan relacijom 2.18. nije dominantan proces u populiranju $2\ ^3\Pi_g$ stanja.



Slika 2.32. Ovisnost $I_{\text{dif}} / I_{\text{ep}}$ omjera o koncentraciji Rb₂ molekula u osnovnom (X) stanju za tri različite vrijednosti tlaka argona u toplovodnoj peći prikazana u log-log skali. Laser ugođen u crveno krilo Rb D2 linije. Kružići eksperiment, crvena linija – linearna prilagodba.

Ako se ovisnost $I_{\text{dif}} / I_{\text{ep}}$ omjera o koncentraciji molekula u osnovnom stanju prikaže u linearnoj skali (vidi sliku 2.33), iz koeficijenta smjera linearne prilagodbe na eksperimentalne točke (za pojedine intervale koncentracije) može se odrediti konstanta proporcionalnosti $\alpha \cdot k_{6pX}$. Vjerojatnost radijativnog prijalaza A_{6p5s} izračunala se preko eksperimentalno određene jakosti oscilatora f [81] upotrebom slijedeće relacije [82]:

$$g_i \cdot f = 1.499 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda^2 \cdot g_k \cdot A_{6p5s} \quad (2.25)$$

g_i i g_k su statističke težine početnog i konačnog atomskog stanja, λ je valna duljina izražena u nm, a A_{6p5s} se izražava u 10^8 s^{-1} .

Uz $f = (9.37 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$ izračunali smo $A_{6p5s} = (1.77 \pm 0.13) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Daljnjim uvrštavanjem poznatih vrijednosti u relaciju 2.24. izračunali smo $\alpha = (6.82 \pm 0.73) \cdot 10^{-7} \text{ s}$.

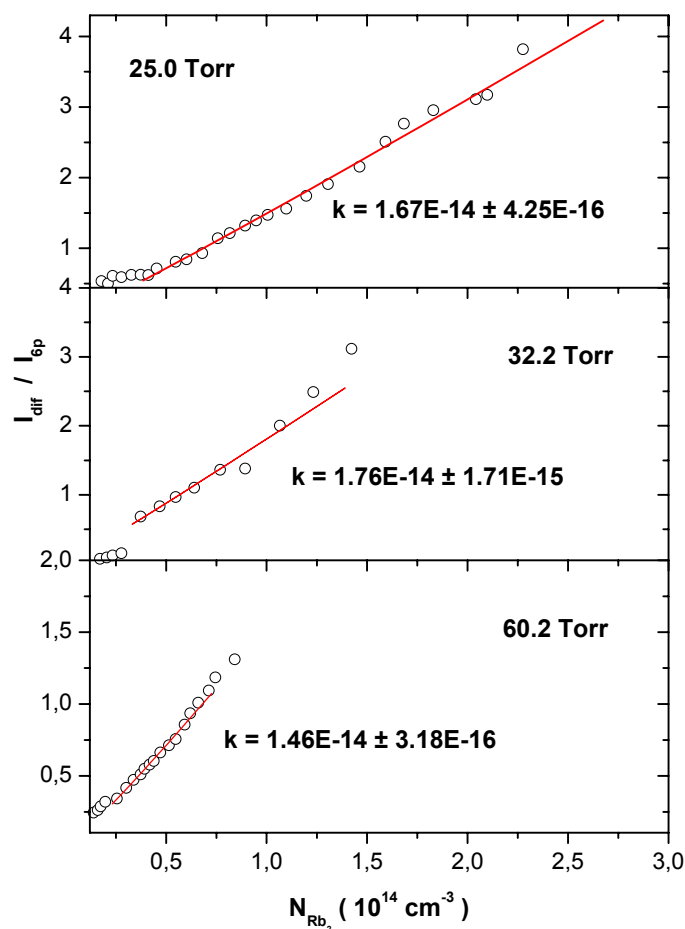
Na slici 2.33. prikazana su tri konzistentna mjerenja iz kojih smo odredili koeficijent smjera linearne prilagodbe k . Upotrebljavajući račun pogrešaka iz ova tri nezavisna mjerenja izračunali smo $k = (1.54 \pm 0.03) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3$.

Upotrebom izračunatih vrijednosti odredili smo sudarnu ratu (eng. collisional population rate) $k_{6pX} = (2.26 \pm 0.24) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$. Sudarna rata k ovisi o udarnom presjeku, σ , i najvjerojatnijoj brzini čestica koje sudjeluju u sudaru preko relacije: $k_{6pX} = \sigma_{6pX} \cdot \bar{v}$.

Srednja brzina čestica može se izračunati preko relacije $\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu}}$, gdje je k Boltzmanova konstanta, T temperatura u K, μ je reducirana masa čestica koje sudjeluju u sudaru.

Vrijednost izračunatog udarnog presjeka σ_{6pX} , u mjenom temperaturnom području (500-600) K pada linearno s porastom temperature. Njegova vrijednost na 500 K iznosi $\sigma_{6pX} = (5.24 \pm 0.56) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$, a na 600 K $\sigma_{6pX} = (4.78 \pm 0.52) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$. Nepouzdanosti u određivanju udarnog presjeka procjena su točnosti upotrebljavane metode. Točnost metode veća je od 11%. Koliko znamo, izračunati udarni presjek ne može se pronaći u literaturi.

Autori P. Kowalczyk i ostali [83] mjerili su udarni presjek za $\text{K}_2(\text{C}^1\Pi_u) + \text{K}(4s) \rightarrow \text{K}_2(2^3\Pi_g) + \text{K}(4s)$ reakciju. U njihovom radu određeni udarni presjek iznosi $(3 \pm 0.5) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$.



Slika 2.33. Ovisnost I_{dif} / I_{6p} omjera o koncentraciji Rb₂ molekula u osnovnom (X) stanju za tri različite vrijednosti tlaka argona u toplovodnoj peći prikazana u linearnoj skali. Laser ugođen u crveno krilo Rb D2 linije. Kružići eksperiment, crvena linija – linearna prilagodba.

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da opisan proces naseljavanja $2^3\Pi_g$ stanja preko molekuskog kanala vrijedi samo za određeno područje mjerenih temperatura. Područje linearne ovisnosti I_{dif}/I_{6p} omjera o koncentraciji Rb₂ molekula u osnovnom (X) stanju s koeficijentom smjera pravca jedan, ovisi o tlaku argona u peći. Pri najvećem tlaku argona opisana ovisnost dobiva se u nekakvom srednjem području mjerenja. Iz slike 2.31. vidljivo je da omjer I_{dif}/I_{6p} ovisi linearno o koncentraciji atoma na samom početku opažanja (niske temperature) florescencije difuznih vrpca. Područje mjerenja koje je kvalitativno opisano navedenim molekulskim kanalom je upravo ono gdje dolazi do odstupanja I_{dif}/I_{6p} od pravca prikazanih na slici 2.31. Očito je da, za jedan tlak argona, sam početak opažanja difuznih vrpca nije karakteriziran opisanim procesom molekuskog kanala.

Pretpostavljamo, da je proces kojim bi se moglo opisati naseljavanje 2 ³Π_g stanja (5s+4d molekulska asimptota) na nižim temperaturama, za jedan određeni tlak, povezan s naseljavanjem Rb(4d) atomskog nivoa i da je taj proces jako ovisan o tlaku argona u peći.

U radu autora D. Veža i C.J. Sansonetti [84] opažaju se Li₂ difuzne vrpce kvazirezonantnom 2p→3d laserskom pobudom. Autori obrazlažu da se u njihovim eksperimentalnim uvjetima Li₂ 2 ³Π_g stanje naseljava sudarima Li*(3d) atoma i Li(2s) atoma u osnovnom stanju.

B) Atomski kanal: sudari Rb (5s) i Rb(4d) atoma

Rb(4d) nivo naseljava se radijativnim raspadom Rb(6p) nivoa, a prazni se radijativno i neelastičnim sudarima s argonom, što se može opisati slijedećom jednačom:

$$\frac{d[4d]}{dt} = 0 = A_{6p4d} \cdot [6p] - A_{4d} \cdot [4d] - k_{4dAr} \cdot [4d] \cdot [Ar] \quad (2.26)$$

[4d] je koncentracija Rb(4d) atoma, [6p] je koncentracija Rb(6p) atoma, [Ar] je koncentracija plemenitog plina argona. A_{6p4d} je vjerojatnost radijativnog 6p→4d prijelaza, A_{4d} ukupna vjerojatnost radijativnog raspada Rb(4d) nivoa, k_{4dAr} je sudarna rata atoma Rb(4d) i Ar. Iz relacije 2.26. slijedi da je:

$$[4d] = \frac{A_{6p4d}}{A_{4d} + k_{4dAr} \cdot [Ar]} \cdot [6p] \quad (2.27)$$

Naseljavanje 2 ³Π_g stanja putem atomskog kanala opisuje se jednačom:



2 ³Π_g stanje naseljava se preko relacije (2.28), prazni se radijativno i u sudarima s atomima argona.

$$\frac{d[2^3\Pi_g]}{dt} = 0 = k_{4d5sAr} \cdot [4d] \cdot [5s] \cdot [Ar] - A_{dif} \cdot [2^3\Pi_g] - k_{difAr} \cdot [2^3\Pi_g] \cdot [Ar] \quad (2.29)$$

$$[2^3\Pi_g] = \frac{k_{4d5sAr} \cdot [5s] \cdot [Ar]}{A_{dif} + k_{difAr} \cdot [Ar]} \cdot [4d] = \frac{k_{4d5sAr} \cdot [5s] \cdot [Ar]}{A_{dif} + k_{difAr} \cdot [Ar]} \cdot \frac{A_{6p4d}}{A_{4d} + k_{4dAr} \cdot [Ar]} \cdot [6p] \quad (2.30)$$

$$\frac{[2^3\Pi_g]}{[6p]} = \frac{k_{4d5sAr} \cdot [Ar]}{A_{dif} + k_{difAr} \cdot [Ar]} \cdot \frac{A_{6p4d}}{A_{4d} + k_{4dAr} \cdot [Ar]} \cdot [5s] \quad (2.31)$$

Kod procesa naseljavanja difuznih vrpce preko atomskog kanala, relacija (2.31) pokazuje da je omjer I_{dif}/I_{6p} proporcionalan s koncentracijom atoma rubidija u osnovnom stanju i ovisi o koncentraciji atoma argona u peći. Izvedena jednadžba slaže se s eksperimentalnim rezultatima prikazanim na slici 2.31. Pri tlaku od 14.9 Torr argona u cijelom području opažanja difuznih vrpce dominantan je proces opisan preko atomskog kanala. Kako se tlak argona u peći povećava proces naseljavanja preko atomskog kanala slabi i biva nadjačan procesom naseljavanja opisanim molekulskim kanalom. Točka kod koje dolazi do odstupanja od linearnosti (slika 2.31) pomiče se s višim tlakovima prema sve nižim koncentracijama, što je i u skladu s izvedenim zaključkom. Vrijednost koncentracije kod koje će doći do odstupanja od linearnosti dinamička je veličina dva parametra: tlaka argona i koncentracije molekula osnovnog stanja.

Eksperimentalni uvjeti kod kojih je tlak plemenitog plina približno jednak tlaku para rubidija pogoduju naseljavanju $2\ ^3\Pi_g$ stanja preko atomskog kanala (14.9 Torr argona na slikama 2.30 i 2.31). Povećanjem tlaka plemenitog plina difuzne se vrpce opažaju u sve manjem temperaturnom intervalu, pomaknutom prema nižim koncentracijama Rb atoma i Rb_2 molekula. Naseljavanje $2\ ^3\Pi_g$ stanja nije određeno samo jednim procesom, nego se uz atomski kanal koji je za određeni temperaturni interval dominantan na početku opažanja pojavljuje i molekulski kanal povezan s postojanjem Rb_3^+ iona u pari. Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da povećanje tlaka argona u odnosu na tlak para rubidija pogoduje stvaranju Rb_3^+ iona u pari. Za velike tlakove argona proces opisan molekulskim kanalom postaje dominantan na sve nižim koncentracijama atoma i molekula rubidija.

3. Fotodisocijacija Rb₂ molekula laserom ugođenim u krilo atomske rezonancije

Već više od skoro tri desetljeća pare alkalijskih metala (posebno Rb i Cs) omiljeno su sredstvo istraživanja u atomskoj fizici i fizici lasera. Neka od istraživanja obuhvaćaju: višefotonsku ionizaciju atoma [85], stimulirano Raman raspršenje (SERS) [86], pumpanje izmjenom spina [87], radijativno hlađenje i stupice [88], Bose-Einstanov kondezat (BEC) [89,90], itd. do istraživanja osnovnih simetrija atoma. U nekim od istraživanja prisustvo molekula u pari predstavlja veliku smetnju i problem (npr. SERS eksperimenti, eksperimenti s istraživanjem narušenja pariteta [91,92],...).

U kontekstu ovog rada, sa stajališta fotoasocijacije, prisustvo dimera u pari smanjuje vjerojatnost sudara dva slobodna atoma, pa time i efikasnost fotoasocijacije. Idealan slučaj za efikasnu fotoasocijaciju bila bi potpuna disocijacija dimera. Time bi se povećala ukupna koncentracija atoma u osnovnom stanju i sudari bi se odvijali samo u atom-atom parovima.

U dosadašnjoj literaturi možemo pronaći dvije metode koje manje ili više efikasno disociraju dimere. Jedna od metoda bazira se na efektu pregrijane pare tj. termičkoj disocijaciji molekula. Efekti ove metode mogu se vidjeti u poglavlju 1.2, na slici 1.5, na kojoj je prikazan koeficijent apsorpcije pare cezija snimljen u okolini drugog rezonantnog dubleta atoma cezija. Porastom temperature iznad kritične vrijednosti ($T=695$ K), dolazi do pregrijavanja pare i termičke disocijacije molekula. Stvaranje pregrijane pare u toplovodnim pećima [93] zahtijeva projektiranje posebnih peći i predstavlja komplikacije u eksperimentu. Druga metoda, upotrebljavana za disocijaciju molekula pomiče konstantu kemijske ravnoteže u atom-dimer sistemu u smjeru smanjenja dimera. Ova metoda bit će detaljnije opisana u slijedećem poglavlju.

M. Lintz i M.A. Bouchiat [94] su u svom radu razvili jednu potpuno novu metodu disocijacije molekula i primjenili je na pare cezija. Oni su pokazali da se efikasna disocijacija dimera može postići sudarima rezonantno pobuđenog Cs*(6p) atoma i molekula u osnovnom stanju. Za pobuđivanje Cs*(6s) atoma upotrebljavali su kontinuirani Ti:Safir laser snage 2 W (pumpni laser). Koncentraciju molekula u osnovnom stanju testirali su pomoću apsorpcije probnog He-Ne lasera, valne duljine 632.8 nm, ugođenog vrlo blizu apsorpcijskog maksimuma Cs₂ X→C vrpce. Autori na kraju rada pretpostavljaju da bi se sličan efekt mogao opaziti i u rubidiju. Koliko nam je poznato u daljnjoj literaturi ne postoji niti jedan rad u kojem se njihova efikasna

metoda disocijacije molekula primjenjuje na neke druge sisteme. U sklopu ovog rada primjenili smo njihovu metodu na pare rubidija. Za rezonantnu pobudu Rb(5s) atoma upotrebljavali smo diodi laser maksimalne snage 40 mW. U okviru ovog poglavlja biti će opisani dobiveni rezultati.

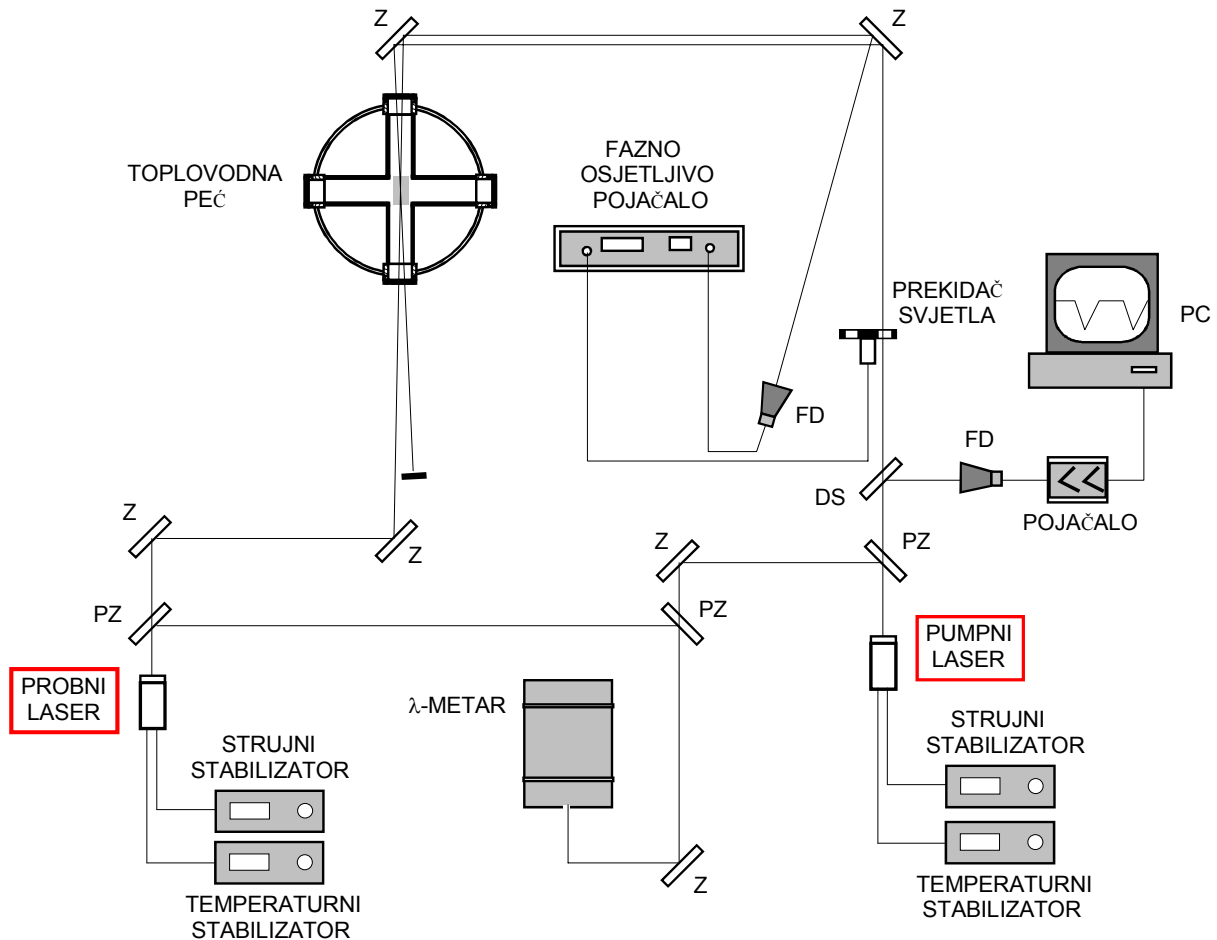
3.1. Eksperimentalni postav

Upotrebljavani eksperimentalni postav prikazan je na slici 3.1. Njega sačinjavaju: sistem za generiranje pare rubidija - toplovodna peć, opisana detaljnije u poglavlju 2.1.1, te dva sistema diodnih lasera u eng. free-running konfiguraciji (vidi poglavlje 2.1.2).

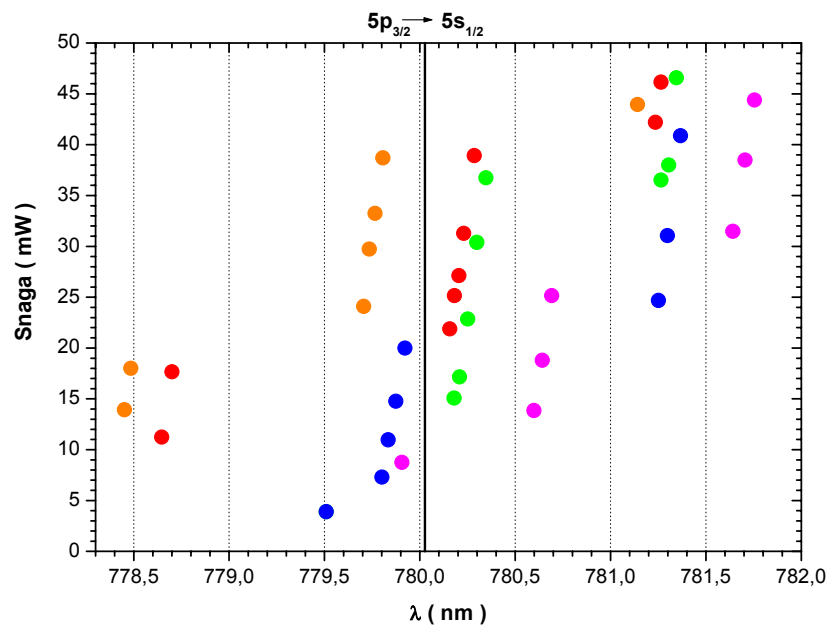
Pobuđenje Rb(5p) nivoa vršilo se laserskom diodom tipa Hitachi HL7851G, nominalne valne duljine 785 nm na 20 °C i snage 40 mW (pumpni laser). Kontinuirano mijenjanje valne duljine jednog moda diodnog lasera preko cijelog profila rezonantne Rb 5s_{1/2}→5p_{3/2} linije postizalo se mijenjanjem temperature laserske diode i struje kroz diodu. Za prekrivanje potrebnog područja valnih duljina laseru smo mijenjali temperaturu u intervalu od (0.56-10.77) °C. Za svaku pojedinu temperaturu, pronalazila su se područja struja kroz diodu pri kojima laser emitira u jednom modu. Valna duljina emitirane svjetlosti mijenjala se mijenjajući struju kroz diodu u intervalu od (40-140) mA. Različite temperature diode i struje kroz diodu uvjetuju i različite snage emitirane svjetlosti.

Na slici 3.2. prikazana je ovisnost snage emitirane svjetlosti o valnoj duljini. Pojedine boje označavaju emisiju iz diode na istoj temperaturi. Povećanjem struje kroz diodu raste valna duljina i snaga emitiranog zračenja. Povećanjem temperature laserske diode (od narančastog do ljubičastog) emitirana svjetlost ima sve veću valnu duljinu i manju snagu. Za jednu temperaturu jasno se vidi tzv. preskakanje modova. Promjena valne duljine unutar jednog moda promjenom struje i temperature diode iznosi približno: $\Delta\lambda/\Delta I = 0.0035 \text{ nm/mA}$, $\Delta\lambda/\Delta T = 0.18 \text{ nm/}^\circ\text{C}$.

3. Fotodisocijacija Rb₂ molekula laserom u krilo atomske rezonancije



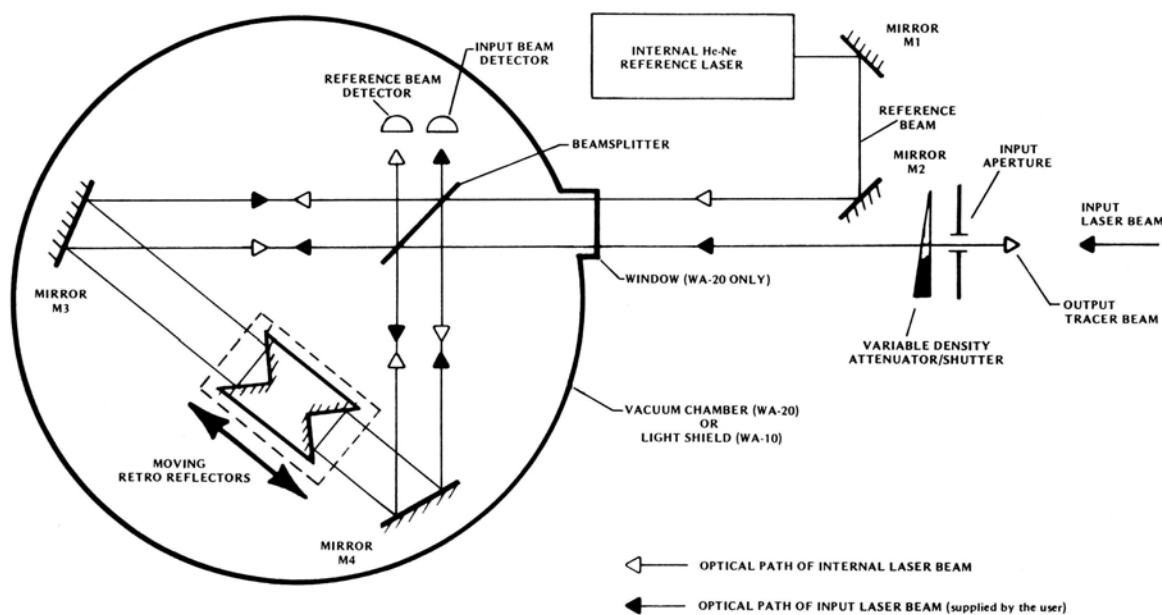
Slika 3.1. Eksperimentalni postav. Z - zrcala, PZ - pomična zrcala, DS - djelitelj snopa, FD - fotodioda.



Slika 3.2. Ovisnost snage emitirane svjetlosti o valnoj duljini za diodu korištenu kao pumpni laser.

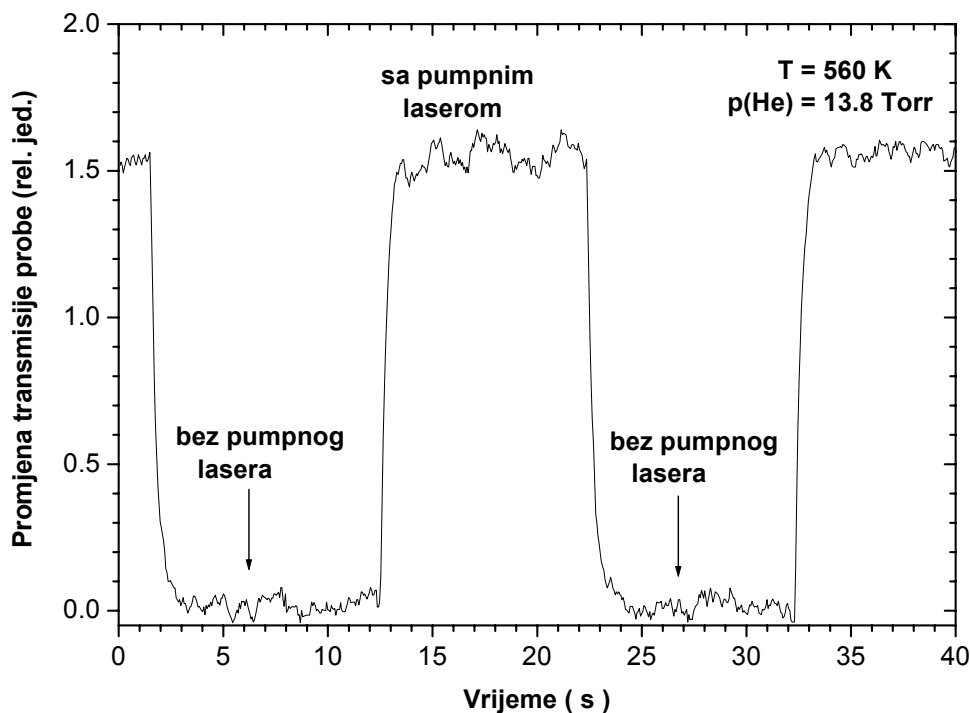
Molekule u osnovnom stanju testirale su se apsorpcijom probnog lasera tipa Toshiba TOLD9140, nominalne valne duljine 685 nm na 25 °C, snage 20 mW, ugođenim blizu maksimuma Rb₂ X(1) ¹Σ_g⁺ → 1(B) ¹Π_u apsorpcijske vrpce ili probnim laserom tipa Hitachi HL8325G nominalne valne duljine 830 nm na 25 °C, snage 40 mW, ugođenim u Rb₂ X(1) ¹Σ_g⁺ → 1(A) ¹Σ_u⁺ apsorpcijsku vrpcu. Probni i pumpni laser šire se u suprotnim smjerovima (anti-kolinearno) i preklapaju se duž cijelog puta kroz paru rubidija. Transmisija probnog lasera mjeri se na njegovom izlasku iz peći fotodiodom, signal se istovremeno vodi na voltmetar i lock-in pojačalo, te na daljnju obradu. S voltmetra se očitava transmisija probe bez prisustva pumpnog lasera, a pomoću lock-in tehnike bilježi se promjena u transmisiji uzrokovana pumpnim laserom. Istovremeno se prati snaga pumpnog lasera, te se dobivena transmisija uvijek korigira s promjenama snage pumpnog lasera (slika 3.2). Budući da nas zanimaju promjene u transmisiji probnog lasera uzrokovane rezonantnim pobuđenjem Rb(5s) atoma, tj. uzrokovane pumpnim laserom, prekidač svjetla smješta se na zraku pumpnog lasera. Na takav se način mogu mjeriti čak i vrlo male promjene u transmisiji probnog lasera uzrokovane pumpnim laserom.

Valna duljina lasera mjerena je λ-metrom (BURLEIGH WAVEMETER), Michelsonovog tipa [16] čija je shema prikazana na slici 3.3. Osnovni dijelovi Michaelsonovog interferometra smješteni su u vakuumsku komoru. Referentna zraka (He-Ne laser) se nakon ulaska u komoru dijeli djeliteljem snopa na dvije zrake koje se na svom putu kroz interferometar reflektiraju sa suprotnih strana pomičnog zrcala (eng. corner cube), te odlaze u fotodiodu, gdje se bilježe maksimumi interferencije. Vrijeme između dva maksimuma interferencije $\delta(t) = 2\pi \frac{\Delta s}{\lambda}$ ovisi o brzini kretanja pomičnog zrcala ($\Delta s = vt$) i valnoj duljini. Fotodioda bilježi određeni broj maksimuma nakon čega se zatvara. Zraka nepoznate valne duljine prolazi kroz interferometar istim putem kao i referentna zraka, ali suprotnim smjerom. Fotodioda koja bilježi maksimume interferencije za zraku nepoznate valne duljine sinhrona je s fotodiodom koja bilježi maksimume referentne zrake. Iz omjera broja maksimuma za referentnu i nepoznatu zraku određuje se nepoznata valna duljina. Valne duljine očitane s λ-metra odnose se na vakuum, stoga su se nadalje one korigirale s indeksom loma zraka. Upotrebljavani λ-metar omogućava određivanje valnih duljina do točnosti od 5·10⁻⁴ nm.

Slika 3.3. Shema upotrebljavanog λ -metra.

3.2. Rezultati mjerenja

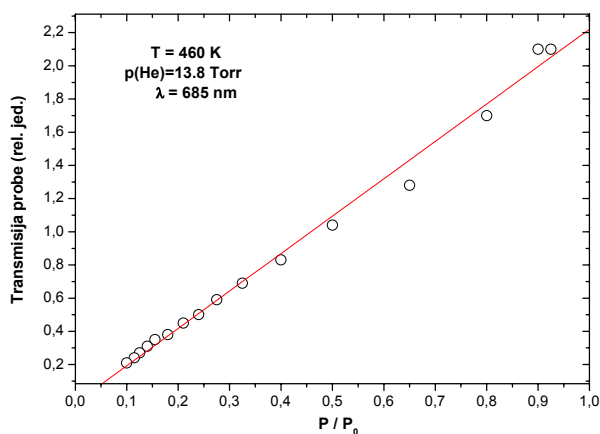
Na slici 3.4. prikazana je promjena transmisije probnog lasera (u daljnjem tekstu modulacija transmisije) kada kroz paru istovremeno s probom pustimo i pumpni laser. Pumpni laser ugođen je u crveno krilo D2 linije, a prekidao se pomoću mehaničkog prekidača svjetla frekvencijom od 0.05 Hz. Probní laser ugođen je blizu maksimuma Rb₂ X→B vrpce. Sa slike je vidljivo da transmisija probnog lasera poraste kada se kroz paru puste istovremeno probni i pumpni laser. Utjecaj pumpnog lasera na probu ogleda se u povećanju transmisije tj. manjoj apsorpciji. Manja apsorpcija ukazuje na to da, u prisustvu pumpnog lasera u pari ima manje molekula u osnovnom stanju koje mogu apsorbirati svjetlo probe. Pretpostavljamo, da je opaženi efekt posljedica disocijacije Rb₂ molekula u osnovnom stanju uzrokovane interakcijom pobuđenih Rb(5p) atoma s Rb₂ X(1) ¹Σ_g⁺ molekulama.



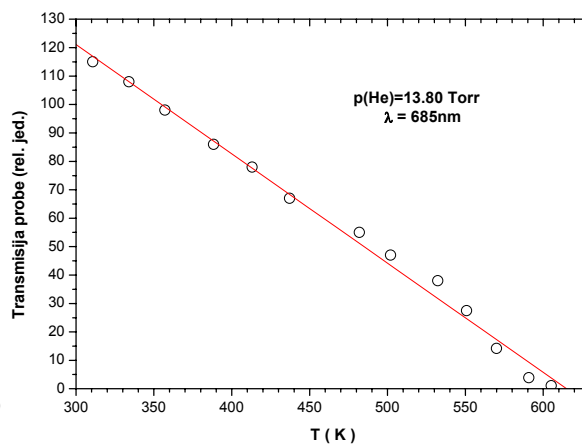
Slika 3.4. Utjecaj pumpnog lasera na transmisiju probe. Pumpa – crveno krilo D2 linije, proba – 685 nm, $T=560$ K, $p(\text{He})=13.8$ Torr.

Transmisija probe kroz vruću paru na temperaturi T bez prisustva pumpnog lasera daje informaciju o pari koja se nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže. Ovisnosti transmisije probe o snazi probe i temperaturi pare rubidija prikazane su na slikama 3.5. i 3.6. (bez prisustva pumpnog lasera) za korišteno područje snaga lasera i temperatura pare. Linearna ovisnost o snazi pokazuje da laser na cijelom intervalu snaga ne saturira određeni molekularni nivo. Transmisija probe smanjuje se linearno s povećanjem temperature, tj. za određeni molekularni prijelaz nalazimo se u režimu optički tankog sredstva.

Kada kroz rubidijevu paru na konstantnoj temperaturi istovremeno s probnim laserom pustimo i pumpni laser dolazi do relativne promjene transmisije probnog lasera (modulacije transmisije) prikazane na slici 3.4. Izmjerene modulacije transmisije probnog lasera manje su od apsolutnih intenziteta transmisije probe za približno dva reda veličine.

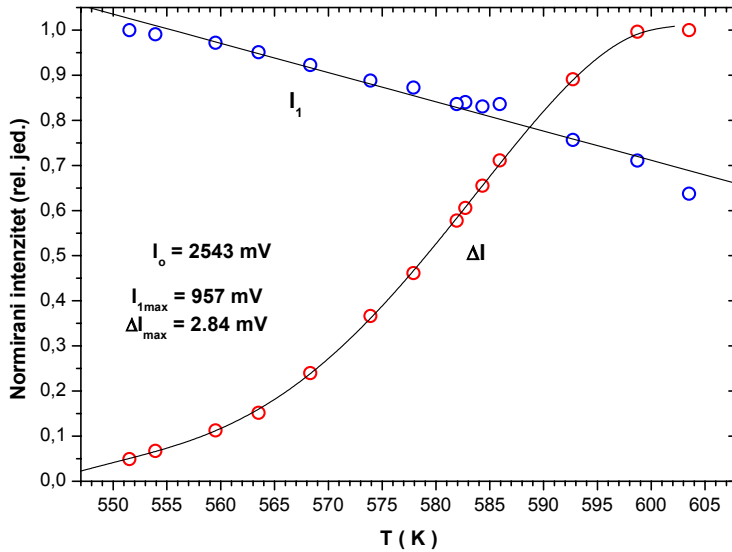


Slika 3.5. Ovisnost intenziteta transmisije probe o snazi probe.



Slika 3.6. Ovisnost intenziteta transmisije probe o temperaturi rubidijeve pare.

Na slici 3.7. prikazani su normirani intenziteti modulacije transmisije probe, ΔI , i apsolutni intenziteti transmisije probe, I_1 , u ovisnosti o temperaturi pare, za temperaturni interval u kojem se opaža efekt disocijacije. Pumpni laser ugođen je u crveno krilo Rb D2 linije, probni laser ugođen je na valnu duljinu oko 830 nm (Rb₂ X→A vrpca). Snaga pumpnog lasera iznosi 14 mW. Na slici su upisani maksimalni intenziteti modulacije i transmisije izmjereni u prikazanom temperaturnom intervalu, s kojima se vršilo normiranje. Intenzitet transmisije probe za paru na sobnoj temperaturi je također upisan na slici. Sukladno rezultatu prikazanom na slici 3.6. transmisija probe, bez prisustva pumpnog lasera, smanjuje se linearno s povećanjem temperature. Intenzitet modulacije transmisije probe, koji je posljedica utjecaja pumpnog lasera, povećava se povećanjem temperature do neke kritične temperature. Daljnjim povećanjem temperature intenzitet modulacije probe se ne mijenja tj. pojavljuju se efekti saturacije. Nakon područja saturacije, daljnjim povećanjem temperature intenzitet modulacije se smanjuje i pada na nulu.



Slika 3.7. Normirani intenziteti transmisije probe bez prisustva pumpnog lasera i modulacije transmisije probe s prisustvom pumpnog lasera u ovisnosti o temperaturi. Pumpa - crveno krilo Rb D2 linije, 14 mW. Proba - Rb₂ X→A vrpca, 20 mW.

Upotrebom Lambert-Beerovog zakona [16] moguće je povezati intenzitet modulacije transmisije probe s postotkom disociranih molekula. Za paru na temperaturi T intenzitet transmisije nekog izvora svjetlosti, $I(\lambda)$, kroz paru određen je koeficijentom apsorpcije $k(\lambda)$, prema relaciji: $I(\lambda) = I_o(\lambda)e^{-k(\lambda)L}$, gdje je λ valna duljina emitirane svjetlosti, $I_o(\lambda)$ intenzitet transmisije za paru na sobnoj temperaturi, a L put koji zraka prijeđe kroz paru. U optički tankim sredstvima (koncentracija pobuđenih molekula koje su apsorbirale foton zanemariva je u odnosu na koncentraciju molekula osnovnog stanja) koeficijent apsorpcije proporcionalan je koncentraciji molekula u osnovnom stanju N preko relacije $k(\lambda) = \sigma(\lambda) \cdot N$. $\sigma(\lambda)$ je udarni presjek karakterističan za određeni molekularni prijelaz.

Primjenjujući prethodno opisane relacije na konkretne eksperimentalne uvjete, izmjereni intenzitet probnog lasera bez i sa prisustvom pumpnog lasera može se pisati kao:

- bez pumpnog lasera $\Rightarrow I_1 = I_o e^{-k_1 L}$

-sa pumpnim laserom $\Rightarrow I_2 = I_o e^{-k_2 L}$, gdje je $k_2 < k_1$

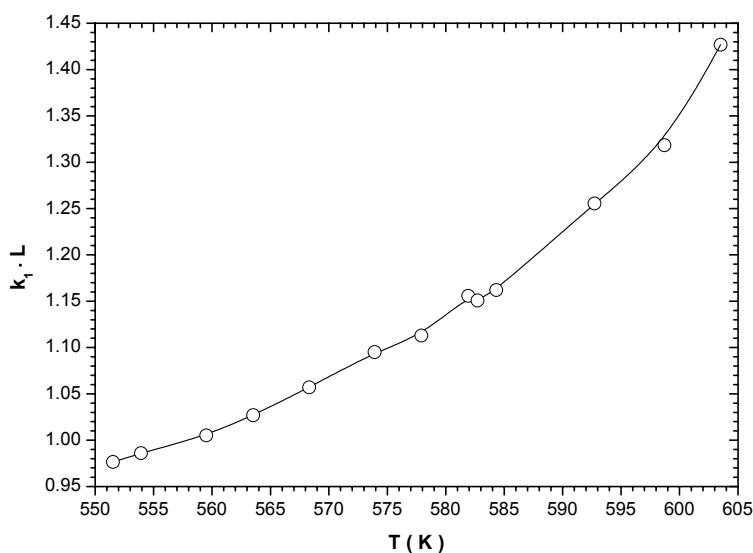
-intenzitet modulacije transmisije $\Rightarrow \Delta I = I_2 - I_1$

Iz navedenih relacija slijedi $\frac{k_2}{k_1} = 1 - \frac{1}{k_1 L} \ln\left(\frac{\Delta I}{I_1} + 1\right)$, odnosno $\frac{k_2 - k_1}{k_1} = \frac{\Delta k}{k_1} = \frac{1}{k_1 L} \ln\left(\frac{\Delta I}{I_1} + 1\right)$.

Veličina $\frac{\Delta k}{k_1}$ jednaka je vrijednosti $\frac{\Delta N}{N_1}$, gdje je $\Delta N = N_2 - N_1$ razlika koncentracija molekula u

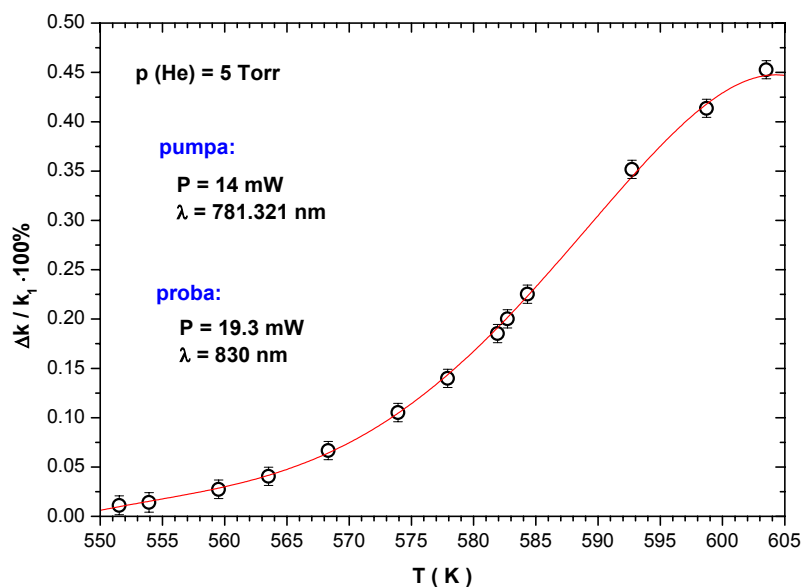
osnovnom stanju u uvjetima kada paru obasjavaju proba i pumpa, N_2 , i kada paru obasjava samo proba N_1 . Vrijednost $\frac{\Delta k}{k_1} \cdot 100\%$ mjera je postotka disocijacije molekula u osnovnom stanju i u daljnjem tekstu zvat ćemo je efikasnost disocijacije. Mjerenjem veličina $I_0, I_1, \Delta I$ može se odrediti postotak disociranih molekula uzrokovan pumpnim laserom. U slučaju 100% disocijacije molekula $\Delta I = I_0 - I_1$, pa iz navedenih relacija slijedi da bi u tom slučaju bilo $k_2 = 0$.

Na slici 3.8. prikazan je produkt $k_1 L$ izračunat iz izmjerenih transmisija probne zrake (bez prisustva pumpnog lasera) za paru na temperaturi sobe I_0 , i paru na nekoj temperaturi T, I_1 . Na slici je prikazan samo interval temperatura u kojem se opaža modulacija transmisije. Za svaku temperaturu bilježili su se I_1 i ΔI intenziteti, iz kojih su se, poznavajući $k_1 L$ izračunavale efikasnosti disocijacije za dane uvjete pare i pumpnog lasera.



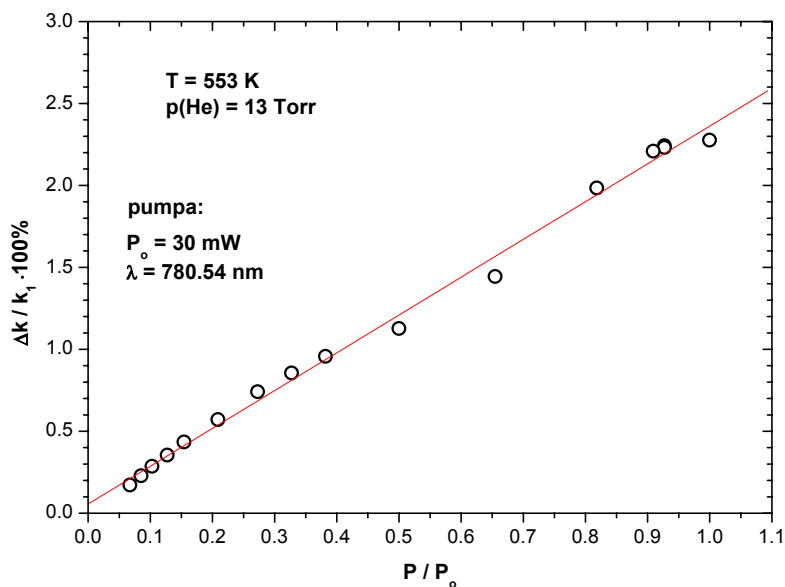
Slika 3.8. Optička debljina pare rubidija za probni laser ugođen oko 830 nm (bez prisustva pumpnog lasera). Prikazan je temperaturni interval u kojem se uz prisustvo pumpnog lasera opaža modulacija transmisije.

Slika 3.9. prikazuje ovisnost efikasnosti disocijacije o temperaturi za uvjete pumpe i probe iste kao na slici 3.7. Za prikazane eksperimentalne uvjete maksimalna izmjerena efikasnost disocijacije manja je od 0.5%. Variranjem temperature pare, tlaka plemenitog plina u peći, valne duljine i snage pumpnog lasera može se postići veća efikasnost disocijacije.



Slika 3.9. Efikasnost disocijacije u ovisnosti o temperaturi pare rubidija. Parametri pumpnog i probnog lasera upisani su na slici.

Ovisnost efikasnosti disocijacije o snazi pumpnog lasera prikazana je na slici 3.10. za temperaturu pare od 553 K. Pumpni laser ugođen je na 780.54 nm, snaga 30 mW. Snaga se mijenjala pomoću sivih filtera različitih koeficijenata apsorpcije. Probni laser ugođen je na valnu duljinu oko 830 nm i njegovi su parametri bili konstantni tijekom mjerenja. Sa slike se vidi da efikasnost disocijacije linearno raste sa porastom snage pumpnog lasera



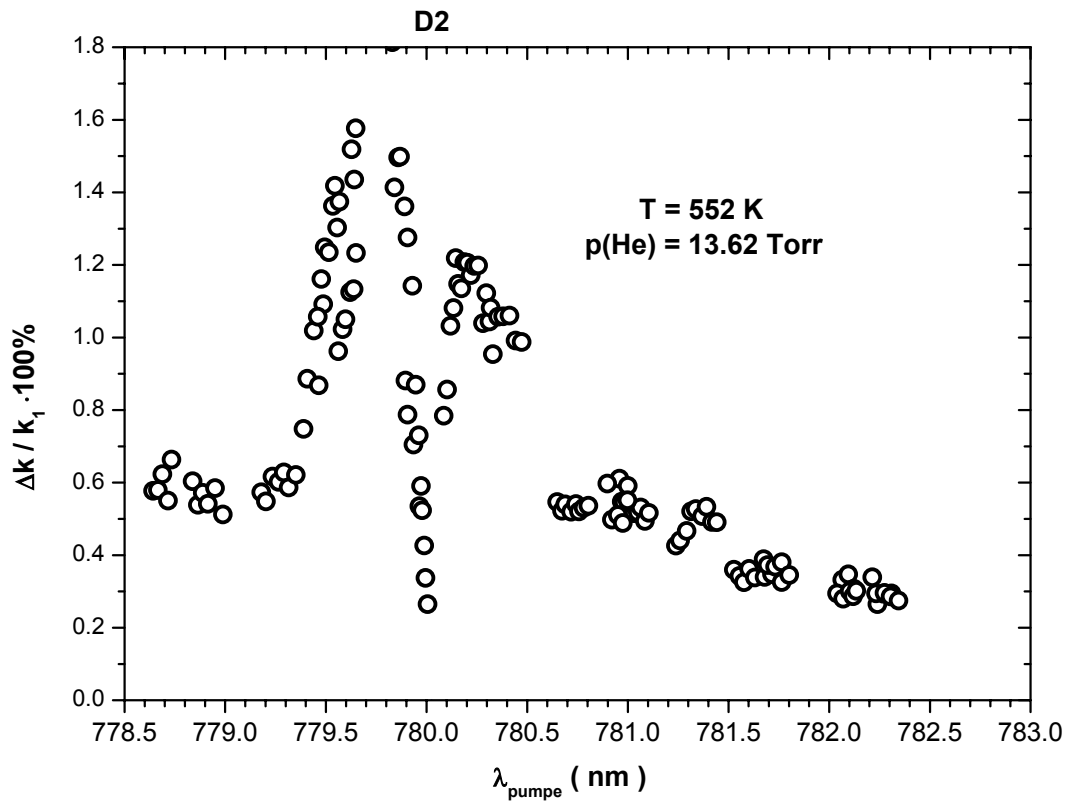
Slika 3.10. Efikasnost disocijacije u ovisnosti o snazi pumpnog lasera.

Mijenjanjem valne duljine pumpnog lasera na način opisan u poglavlju 3.1. izmjerila se ovisnost efikasnosti disocijacije o valnoj duljini pumpnog lasera. Na slici 3.11. prikazana je navedena ovisnost za temperaturu pare od 552 K i 13.62 Torr plemenitog plina helija. Probni laser ugođen je u X→A molekulsku vrpcu i njegovi se parametri tijekom ovog mjerenja nisu mijenjali. Mijenjanjem valne duljine pumpnog lasera mijenjala se i njegova snaga, tako da su sve dobivene vrijednosti efikasnosti disocijacije korigirane na maksimalnu snagu pumpnog lasera od 43.08 mW. Izmjerena efikasnost disocijacije u ovisnosti o valnoj duljini pumpnog lasera ima oblik karakterističan za emisijske linije pobuđenih Rb(5p_{1/2}) i Rb(5p_{3/2}) atoma. Disocijacija molekula opaža se samo za valne duljine pumpnog lasera koje se nalaze unutar spektralnog profila rezonantne 5s_{1/2}→5p_{3/2} linije. Radi usporedbe, na slici 3.12. prikazan je spektar laserom inducirane florescencije Rb D2 5p_{3/2}→5s_{1/2} linije. Pobudni laser ugođen je u crveno krilo rezonantnog prijelaza.

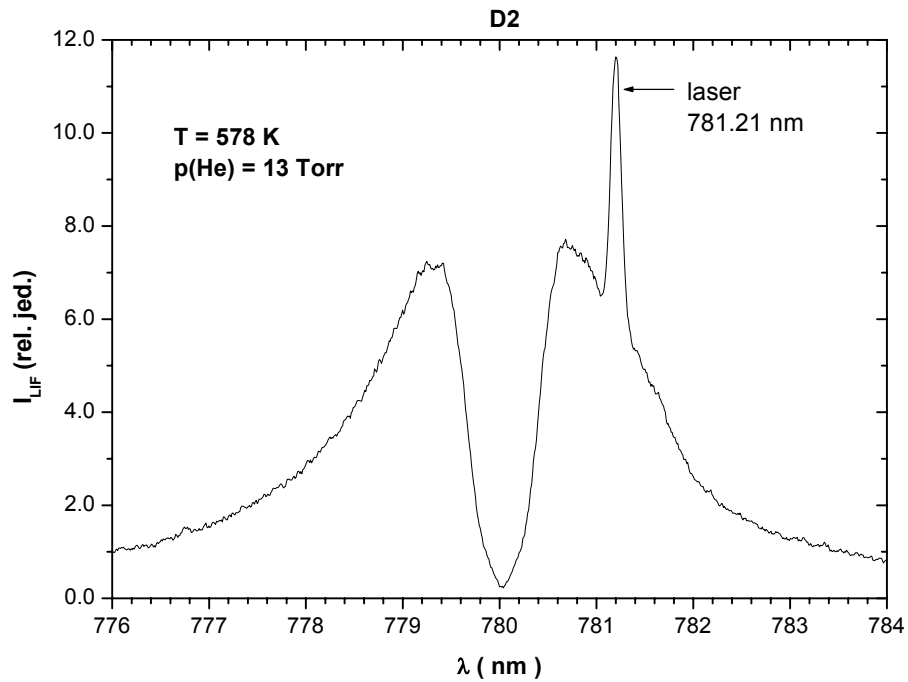
Ovisnost efikasnosti disocijacije o valnoj duljini pumpnog lasera pokazuje asimetrično ponašanje s obzirom na centar Rb D2 linije. Kada je pumpni laser u rezonanciji s rezonantnim 5s_{1/2}→5p_{3/2} prijelazom efikasnost disocijacije se naglo smanjuje i dostiže minimum. Udaljavanjem valne duljine pumpnog lasera od centra rezonancije bilo prema nižim ili višim valnim duljinama efikasnost disocijacije prolazi kroz dva nejednaka maksimuma. Daljnjim udaljavanjem valne duljine pumpe od centra D2 linije efikasnost disocijacije pada na nulu.

Slika prikazuje da je maksimum efikasnosti disocijacije veći za valnu duljinu pumpnog lasera ugođenu u plavo područje valnih duljina, nego u crveno (s obzirom na centar D2 linije). Maksimumi smješteni u plavom i crvenom dijelu valnih duljina razlikuju se za oko 20%. Budući da se kao pumpa koristi diodni laser koji ne može kontinuirano mijenjati valnu duljinu bez preskakivanja modova, te se svaka izmjerena modulacija mora korigirati sa snagom, ne možemo točno utvrditi da li je opažena razlika od 20% uzrokovana netočnošću mjerenja ili je posljedica fizikalnih procesa.

Ovisnost efikasnosti disocijacije o valnoj duljini pumpnog lasera pokazuje da je efikasnost disocijacije upravo proporcionalna koncentraciji pobuđenih Rb(5p) atoma.



Slika 3.11. Ovisnost efikasnosti disocijacije o valnoj duljini pumpnog lasera.



Slika 3.12. Spektar laserom inducirane florescencije u okolini Rb D2 linije.

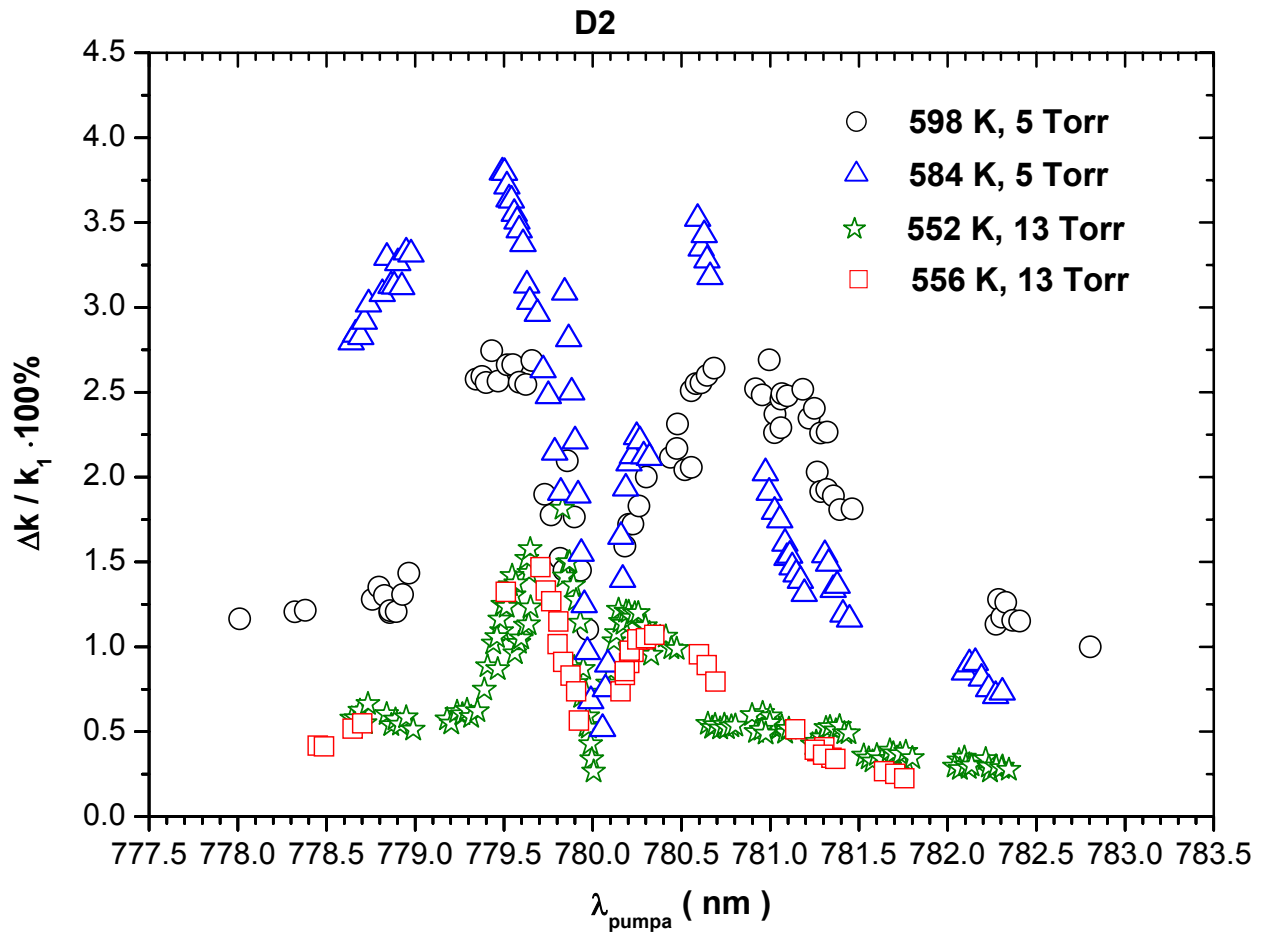
Ovisnost efikasnosti disocijacije o valnoj duljini pumpnog lasera za 5 Torr i 13 Torr plemenitog plina helija unutar peći prikazana je na slici 3.13. Za pojedini tlak plemenitog plina mjerenja su se vršila na temperaturama pare kod kojih se opažala najveća disocijacija. Sva mjerenja prikazana na slici korigirana su na maksimalnu snagu pumpnog lasera koja iznosi 43.08 mW. Sa slike je vidljivo da se najveća disocijacija kod tlaka helija od 5 Torr postiže na višim temperaturama pare nego kod tlaka helija od 13 Torr. Veća efikasnost disocijacije postiže se za tlak od 5 Torr. Uvođenjem plemenitog plina u toplovodnu peć smanjuje se efikasnost disocijacije molekula.

Uvođenjem helija u toplovodnu peć moguća su dva procesa koja bi mogla utjecati na efikasnost disocijacije. Prvo, sudarni prijenos energije s pobuđenih Rb(*5p*) atoma na helij (eng. quenching) čime se direktno smanjuje koncentracija Rb(*5p*) atoma. Drugo, dodatnim uvođenjem helija smanjuje se vjerojatnost sudara Rb(*5p*) atoma i molekula u osnovnom stanju, pa je i disocijacija manja.

Mala efikasnost disocijacije za valnu duljinu pumpnog lasera ugođenu točno u rezonanciju Rb $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ prijelaza posljedica je smanjenja koncentracije pobuđenih Rb(*5p*) atoma zbog saturacije rezonantnog prijelaza. Maksimumi efikasnosti disocijacije odgovaraju uvjetima gotovo neprozirne pare. Tada je sva energija pumpnog lasera pohranjena u pobuđivanje Rb(*5p*) atoma, transmisija pumpne zrake gotovo je jednaka nuli. U takvoj situaciji zbog zarobljavanja rezonantnog zračenja (eng. radiation trapping) efektivno vrijeme života pobuđenih Rb(*5p*) atoma puno je veće od vremena života izoliranog atoma, stoga su i sudari Rb(*5p*) atoma i molekula u osnovnom stanju češći, pa je i efikasnost disocijacije najveća.

U cijeloj ovoj diskusiji zanemarili smo spin-orbitnu interakciju Rb(*5p*) nivoa. Iako je pumpa ugođena na pobuđivanje Rb($5p_{3/2}$) nivoa, na mjerenim temperaturama, zbog velikog kT , sudarnim prijenosima energije populira se i Rb($5p_{1/2}$) nivo, stoga pretpostavljamo da opaženi efekt nije isključivo povezan sa selektivnim pobuđenjem jedne od komponenata fine strukture.

Intenziteti maksimuma efikasnosti disocijacije kada je pumpni laser smješten u plavo i crveno krilo D2 linije razlikuju se u slučaju tlaka helija od 13 Torr, dok su pri tlaku helija od 5 Torr navedeni maksimumi gotovo istog intenziteta. Za bilo kakvo kvalitativnije opisivanje opaženih efekata disocijacije nužno bi bilo ponoviti eksperiment s laserom koji može kontinuirano mijenjati valnu duljinu duž cijelog profila rezonantne linije s približno konstantnom snagom (npr. Ti:Safir kontinuirani laser).

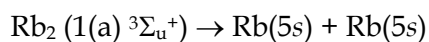
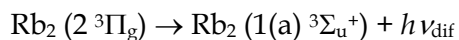
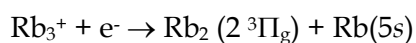
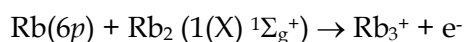
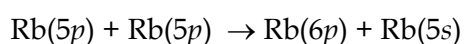


Slika 3.13. Ovisnost efikasnosti disocijacije o valnoj duljini pumpnog lasera za različite uvjete temperature pare rubidija i tlaka plemenitog plina. Maksimalna snaga pumpnog lasera iznosila je 43.08 mW. Proba - Rb₂ X→A vrpca, 830 nm, 20 mW, konstantna tijekom mjerenja.

3.3. Diskusija

U poglavlju 2.3.1. ovog rada istraživana je laserom inducirana florescencija pare rubidija pobuđene laserom ugođenim na Rb $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$ rezonantni prijelaz (D2 linija). Iz prikazanih rezultata na slici 2.11. vidljivo je da se u spektru uz atomske rezonantne linije pojavljuju i A \rightarrow X, B \rightarrow X singletne molekulske vrpce, kao i difuzne vrpce. Pobuđena 1(A) $^1\Sigma_u^+$ i 1(B) $^1\Pi_u$ molekulska stanja, dipolno dozvoljenim radijativnim zračenjem prelaze u osnovno 1(X) $^1\Sigma_g^+$ stanje. Osnovno 1(X) $^1\Sigma_g^+$ stanje ima energiju vezanja od 3994.4 cm⁻¹ [95], stoga pobuđenjem 1(A) $^1\Sigma_u^+$ ili 1(B) $^1\Pi_u$ molekulskih stanja ne može doći do disocijacije molekula, već samo do njihove redistribucije unutar vibracijskih i rotacijskih nivoa vezanog 1(X) $^1\Sigma_g^+$ stanja. Ovakva pobuđenja uzrokovana pumpnim laserom ne bi trebala utjecati na transmisiju probe.

Opažena emisija difuznih vrpce povezana je s $2 \ ^3\Pi_g \rightarrow 1(a) \ ^3\Sigma_u^+$ emisijom. Osnovno, tripletno 1(a) $^3\Sigma_u^+$ stanje ima malu energiju vezanja, oko 250 cm⁻¹ [21], koja je već na sobnoj temperaturi usporediva s termičkom energijom atoma, stoga svaka radijativna relaksacija iz pobuđenog $2 \ ^3\Pi_g$ stanja u 1(a) $^3\Sigma_u^+$ stanje znači disocijaciju. U poglavlju 2.4.1. diskutira se o procesima naseljavanja $2 \ ^3\Pi_g$ stanja rezonantnom pobudom, pri čemu se zaključuje da je za određene eksperimentalne uvjete dominantan tzv. molekularni kanal koji je povezan s disocijacijom preko slijedećih procesa:



Sudarima Rb(6p) atoma, koji se naseljavaju direktno preko pobuđenih Rb(5p) atoma, s molekulama osnovnog stanja naseljava se $2 \ ^3\Pi_g$ stanje koje se zbog svoje simetrije radijativno relaksira u plitko osnovno tripletno stanje. Posljedica ovakavog procesa bila bi povećanje intenziteta transmisije probne zrake. U poglavlju 2.4.1. dobiven je udarni presjek za sudare Rb(6p) atoma i molekula u osnovnom stanju od $\sigma_{6pX} = (4.78 \pm 0.52) \cdot 10^{-13}$ cm² za temperaturu pare od 600 K. Direktnim dvofotonskim pobuđenjem Rb(5s) atoma mogu se pobuditi viša Rb₂ stanja $^3\Pi_g$ simetrije, koja

radijativno zrače u 1(a) $^3\Sigma_u^+$ stanje i disociraju se, međutim ovakvi efekti ne bi trebali imati utjecaja na transmisiju probe već samo na redistribuciju energije Rb(5s) atoma.

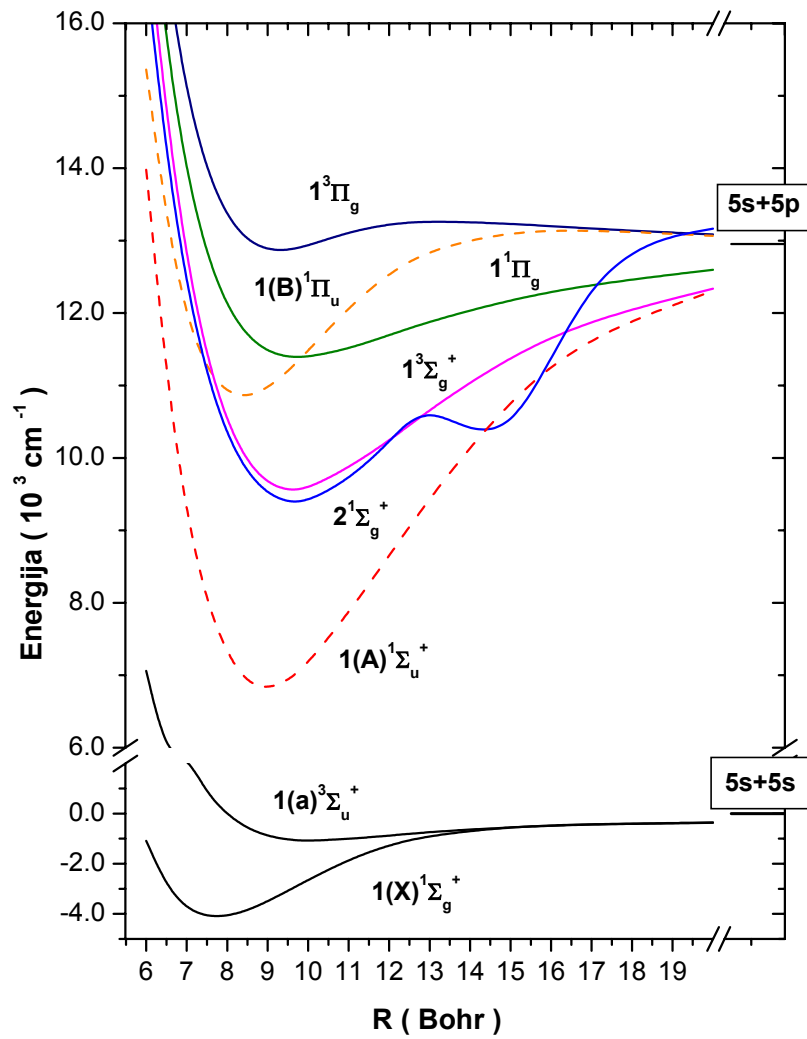
Drugi proces koji također može dovesti do disocijacije molekula osnovnog stanja, a prihvaćen je od strane autora M. Lintz i M.A. Bouchiat [94] povezan je sa stanjima $^1,^3\Sigma_g^+$ i $^1,^3\Pi_g$ simetrije s Rb(5s)+Rb(5p) molekulskim asimptotama (slika 3.14). Na malim međunuklearnim udaljenostima prisustvo Rb(5p) atoma perturbira molekulu na takav način da se prijelazi koji su inače zabranjeni izbornim pravilima mogu odvijati sudarno. U tročestičnim procesima nije zabranjeno pobuđenje u singletna gerade ili čak tripletna gerade stanja. Ako zamislimo molekula+atom potencijalne plohe, tada bismo navedeni proces mogli opisati kao prelazak s potencijalne plohe karakterizirane s Rb₂(1(X) $^1\Sigma_g^+$)+Rb(5p) tročestičnom asimptotom u potencijalnu plohu s Rb₂($^1,^3\Sigma_g^+, ^1,^3\Pi_g$)+Rb(5s) tročestičnom asimptotom. Ovako pobuđena potencijalna ploha radijativno se raspada na potencijalnu plohu s Rb₂(1(a) $^3\Sigma_u^+$)+Rb(5s) asimptotom, nakon čega slijedi disocijacija. Spomenuti autori su u svom radu iznijeli model iz kojeg su izračunali udarni presjek za sudarnu disocijaciju Cs₂ molekula u osnovnom stanju s Cs(6p) atomima, $\sigma=2\cdot 10^{-14}$ cm². Njihov model vrlo dobro reproducira eksperimentalne rezultate. Maksimalna efikasnost disocijacije izmjerena u ovom radu iznosi oko 4% za $N_{Rb}=2\cdot 10^{16}$ cm⁻³. Efikasnosti disocijacija dobivenih u ref. [94] iznose od 50% ($N_{Cs}=3\cdot 10^{14}$ cm⁻³) do 70% ($N_{Cs}\sim 10^{15}$ cm⁻³). Pretpostavljamo, da bi uz pumpni laser snage usporedive sa snagom lasera korištenog u navedenoj referenci (2 W) efekti disocijacije u rubidiju također bili puno veći od opaženih.

Treći proces koji bi mogao dovesti do disocijacije Rb₂ molekula rezonantnom pobudom Rb atoma u Rb(5p) stanje povezan je s prijenosom energije s pobuđenih Rb(5p) atoma na molekulu u osnovnom stanju, a može se prikazati slijedećom jednačinom:



Opisani proces je egzoterman s $\Delta E=9038$ cm⁻¹, što po ekviparticijskoj raspodjeli daje svakom Rb(5s) atomu kinetičku energiju od približno 3013 cm⁻¹. Disocijacijom Rb₂ molekula sudarima s pobuđenim Rb(5p) atomima stvarali bi se brzi Rb(5s) atomi u osnovnom stanju koji bi se nakon određenog vremena termalizirali.

Istraživanje o tome koliki je udio pojedinog od opisana tri procesa u disocijaciji Rb₂ molekula rezonantnim pobuđivanjem Rb atoma izlazi iz okvira ovog rada. Daljnja bi istraživanja, uz poboljšane eksperimentalne uvjete svakako trebala obuhvatiti i ovo pitanje.



Slika 3.14. Rb₂ potencijalne krivulje preuzete iz ref. [52] relevantne za objašnjenje opažene disocijacije molekula pomoću pobuđenja u tročestičnim sudarima.

4. Fotodisocijacija Rb₂ molekula optičkom orijentacijom Rb atoma

Mogućnost utjecanja na pomak kemijske ravnoteže u sistemu $2A \leftrightarrow A_2$ privlači pažnju znanstvenika već niz godina. Pokazano je, da se optičkom orijentacijom atoma može utjecati na termodinamičku ravnotežu u smjeru smanjenja koncentracije dimera u pari. Atomi su se orijentirali optičkim pumpanjem atoma apsorpcijom cirkularno polarizirane laserske svjetlosti, ugođene na rezonantni D1 prijelaz ($ns_{1/2} \rightarrow np_{1/2}$) u prisustvu vanjskog magnetskog polja. Optičkim pumpanjem atoma cirkularno polariziranom D1 svjetlošću stvara se optička orijentacija (eng. optical orientation) atoma osnovnog stanja. Optička orijentacija znači da postoji jedna komponenta projekcije ukupne spinske kutne količine gibanja na os kvantizacije koja je vjerojatnija od svih ostalih, tj. atomi su spinski orijentirani.

Molekule alkalija posjeduju dva osnovna elektronska stanja: singletno $1(X) \ ^1\Sigma_g^+$ s velikom energijom vezanja (3994.4 cm^{-1} za Rb₂ [95]) i tripletno $1(a) \ ^3\Sigma_u^+$ čija je energija vezanja (oko 250 cm^{-1} za Rb₂ [21]) usporediva s termičkom energijom atoma na sobnoj temperaturi. Za paru u termodinamičkoj ravnoteži, molekule se formiraju sudarima $ns_{1/2} + ns_{1/2}$ atoma koji se odvijaju duž $1(X) \ ^1\Sigma_g^+$ (vezanog) ili $1(a) \ ^3\Sigma_u^+$ (odbojnog) potencijala s određenim vjerojatnostima. Dodavanjem atoma nekog inertnog plina omogućuju se tročestični sudari, gdje atom inertnog plina odnosi višak ukupne količine gibanja i na takav način stabilizira stvaranje molekula u $1(X) \ ^1\Sigma_g^+$ stanju. Odvijanje reakcije $2A \leftrightarrow A_2$ na lijevo ili desno određeno je konstantom termodinamičke ravnoteže. Konstanta termodinamičke ravnoteže ovisi o temperaturi pare i može se prikazati relacijom $K(T) = \frac{N_m}{N_a^2}$,

gdje su N_m i N_a koncentracije molekula i atoma na danoj temperaturi T . Kada su atomi optički orijentirani tj. naseljenost jedne komponente projekcije ukupne spinske kutne količine gibanja veća je od svih ostalih, povećava se vjerojatnost sudara atoma duž $1(a) \ ^3\Sigma_u^+$ odbojnog potencijala, a smanjuje se broj sudara duž vezanog potencijala. Time se smanjuje broj molekula u $1(X) \ ^1\Sigma_g^+$ stanju, što znači smanjenje broja dimera u odnosu na ravnotežu i pomak navedene kemijske reakcije u lijevo. U tom slučaju, konstanta ravnoteže ovisi o stupnju orijentacije atoma S preko relacije $K(S, T) = K(0, T)(1 - S^2)$ [96], gdje se S definira kao $S = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow}$. N_\uparrow i N_\downarrow su

koncentracije atoma s projekcijama ukupne spinske kutne količine gibanja na os kvantizacije $\pm 1/2$ (spin gore, spin dolje). Kombiniranjem ovih relacija slijedi da je $N_m = N_{0m}(1 - S^2)$, gdje je

$N_{0m} = K(0,T)N_a^2$ koncentracija molekula kada je orijentacija jednaka nuli tj. kada atomi nisu spinski orijentirani. U idealnom slučaju, kada bi se mogla postići 100% optička orijentacija atomskih spinova ($S=1$) bilo bi moguće u potpunosti zaustaviti proces dimerizacije.

Smanjenje koncentracije dimera metodom optičke orijentacije predloženo je po prvi put za sistem rubidija [97], međutim do danas za taj sistem nije eksperimentalno realizirano. U literaturi postoji niz radova u kojima se opisanom metodom eksperimentalno opaža smanjenje dimera na sistemima litija [98,99,100], natrija [101,102,103], kalija [104], natrij-kalija [105] i cezija [106].

U radu autora R.A. Bernheima i J.H. Xua [107] po prvi se put, uz već opaženo smanjenje dimera optičkim pumpanjem Na D1 prijelaza cirkularno polariziranom laserskom svjetlosti, opaža i povećanje koncentracije Na₂ dimera optičkim pumpanjem Na D1 ili D2 prijelaza linearno polariziranom laserskom svjetlosti. Povećanje koncentracije molekula pobuđivanjem atoma rezonantnom svjetlošću linearne polarizacije može se objasniti pomoću dva efekta. Prvi je fotoasocijacija atoma, pri čemu nastaju molekule u pobuđenom stanju koje se radijativno relaksiraju u osnovno molekulsko stanje. Drugi efekt povezan je s optičkim uređenjem (eng. optical alignment) kod kojeg su jednako vjerojatne projekcije ukupnog spinskog angularnog momenta istog iznosa, ali suprotnog smjera. U takvom uređenju više se atoma sudara duž $1(X) \ ^1\Sigma_g^+$ vezanog potencijala, nego duž $1(a) \ ^3\Sigma_u^+$ odbojnog potencijala, pa je i ukupni efekt povećanje koncentracije dimera.

Tripletna i singletna stanja Rb₂ molekule povezana su relativno jakim spin-orbitnom interakcijom i hiperfinom interakcijom (posebno najniža stanja). Ove interakcije odgovorne su za narušenje Rb₂ gerade-ungerade simetrije i za presjecanje elektronskih potencijalnih krivulja dva atoma. Može se postaviti pitanje da li će se dva spinski orijentirana Rb atoma sudarati adijabatski duž odbojnog, tripletnog potencijala ili će se zbog presjecanja potencijalnih krivulja sudariti dijabatski i pri tome izgubiti orijentaciju spinova. Efekt pomicanja konstante kemijske ravnoteže metodom optičke orijentacije atoma opažen je u ceziju čija je spin-orbitna interakcija veća od spin orbitne interakcije rubidija, stoga možemo pretpostaviti da bi teorijski, spinski orijentirani Rb atomi trebali pomicati konstantu kemijske ravnoteže u smjeru smanjenja Rb₂ dimera.

U sklopu ovog rada istraživali su se efekti smanjenja koncentracije Rb₂ molekula u osnovnom stanju upotrebom metode optičke orijentacije Rb atoma. Prvi korak u savladavanju ove metode bio je istraživanje efikasnosti optičkog pumpanja atoma rubidija pobuđenih cirkularno ili linearno polariziranom svjetlošću ugođenom na rezonantne D1 ili D2 prijelaze za različite temperature rubidijeve pare i tlaka plemenitog plina unutar toplovodne peći.

4.1. Optičko pumpanje atoma rubidija

4.1.1. Principi optičkog pumpanja [97,108,109]

U termodinamičkoj ravnoteži naseljenost energijskih nivoa nekog sistema na temperaturi T određena je Boltzmanovom raspodjelom. Optičko pumpanje znači stvaranje netermalne raspodjele naseljenosti energijskih nivoa nekog sistema na temperaturi T , uzrokovane djelovanjem svjetlosti. Energijski nivoi danog sistema mogu biti magnetski energijski nivoi atoma ili elektronska stanja koja moraju biti populirana da bi se postigla laserska akcija. U ovom radu, posredstvom laserske svjetlosti istraživala se netermalna raspodjela magnetskih nivoa atoma rubidija. Metodu optičkog pumpanja D1 prijelaza cirkularno polariziranom svjetlosti koja se širi paralelno sa smjerom primjenjenog vanjskog magnetskog polja uveo je H. Dehmelt [110]. Bez prisustva magnetskog polja i uz zanemarivanje ukupne spinske kutne količine gibanja jezgre, energijski nivoi Rb(5s) i Rb(5p) atoma ovise samo o ukupnoj elektronskoj kutnoj količini gibanja J . Kada se atom rubidija smjesti u magnetsko polje jakosti H_0 , interakcija magnetskog momenta valentnog elektrona i vanjskog magnetskog polja imati će energiju $E = g\beta H_0 m_s$, gdje je g Landeov faktor, β je vrijednost Bohrovog magnetona, a m_s su projekcije ukupne elektronske kutne količine gibanja na os kvantizacije. Zbog različitih m_s vrijednosti, u prisustvu vanjskog magnetskog polja dolazi do tzv. cijepanja energijskih nivoa.

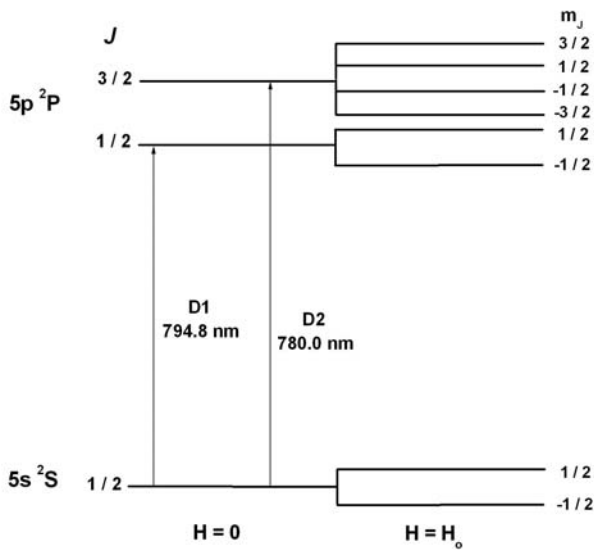
Energijski nivoi atoma rubidija bez prisustva vanjskog magnetskog polja i u prisustvu vanjskog magnetskog polja prikazani su na slici 4.1. Naseljenosti nivoa $m_J = -1/2$ i $m_J = +1/2$ osnovnog Rb(5s) stanja određene su Boltzmanovom raspodjelom. Na sobnoj temperaturi i pri malim magnetskim poljima naseljenosti magnetskih nivoa osnovnog atomskog stanja približno su jednake. Optičkim pumpanjem utječemo na naseljenosti magnetskih nivoa osnovnog stanja atoma na takav način da povećavamo naseljenost jednog magnetskog nivoa u odnosu na naseljenost drugog. Princip optičkog pumpanja cirkularnom svjetlošću shematski je prikazan na slici 4.2. posebno za D1 i D2 liniju.

Desna cirkularna polarizacija označava se simbolom σ^+ (vektor električnog polja promatran iz smjera širenja zrake opisuje 'desnu' spiralu, smjer kazaljke na satu), lijeva cirkularna polarizacija je σ^- (vektor električnog polja promatran iz smjera širenja zrake opisuje 'lijevu' spiralu, smjer suprotan smjeru kazaljke na satu), a simbol za linearnu polarizaciju je π . Izborna pravila za

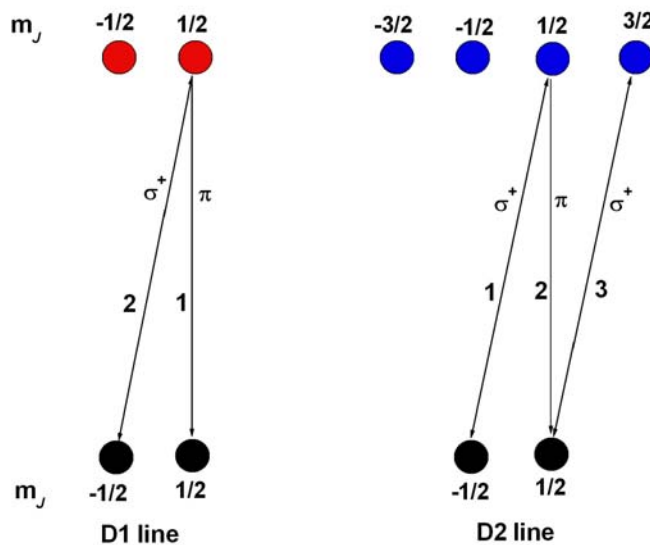
dozvoljene električne dipolne prijelaze povezana su s matričnim elementima umnoška električnog polja elektromagnetskog vala i električnog dipolnog momenta atoma. U geometriji kod koje je os kvantizacije (određena smjerom magnetskog polja) paralelna sa smjerom širenja elektromagnetskog vala linearna polarizacija rastavlja se na dvije komponente, σ^+ i σ^- , koje titraju istom fazom. Izborno pravilo za emisiju ili apsorpciju linearno polarizirane svjetlosti tada glasi $\Delta m_j = \pm 1$. Kada se sistem promatra okomito na os kvantizacije izborno pravilo za apsorpciju ili emisiju linearno polarizirane svjetlosti glasi $\Delta m_j = 0$ [16]. Apсорpcija ili emisija σ^+ polarizirane svjetlosti određena je $\Delta m_j = +1$ izbornim pravilom. Analogno, apсорpcija ili emisija σ^- polarizirane svjetlosti određena je $\Delta m_j = -1$ izbornim pravilom.

Kada se para rubidija obasja σ^+ polariziranom zrakom valne duljine jednake D1 rezonantnom prijelazu, zbog izbornih pravila, samo Rb($5s_{1/2}$) atomi s $m_j = -1/2$ mogu apsorbirati i pobuditi se u Rb($5p_{1/2}$) stanje s $m_j = +1/2$. Pobuđeni atomi će nakon vremena od približno 10^{-8} s spontano izračiti i pri tome će emitirati σ^+ i π fotone relativnim vjerojatnostima prijelaza prikazanim brojkama na slici 4.2. Kako Rb($5s_{1/2}$) atomi s $m_j = +1/2$ ne mogu dalje apsorbirati σ^+ fotone, dolazi do efekta povećanja naseljenosti $m_j = +1/2$ magnetskog nivoa, uz istovremeno smanjenje naseljenosti Rb($5s_{1/2}$), $m_j = -1/2$ nivoa. Kada bi se zanemarili procesi relaksacije koji termaliziraju naseljenosti između dva magnetska nivoa osnovnog atomskog stanja, bilo bi moguće u potpunosti prebaciti sve atome iz $m_j = -1/2$ u $m_j = +1/2$ magnetski nivo. U realnom slučaju, opisanim optičkim pumpanjem postizemo samo višak naseljenosti u $m_j = +1/2$ magnetskom nivou u odnosu na $m_j = -1/2$ magnetski nivo. Zbog razlika u naseljenosti, atomi posjeduju ukupnu spinsku kutnu količinu gibanja u jednom određenom smjeru, tj. kažemo da su atomi optički orijentirani (eng. optical orientation). Optičkim pumpanjem smanjuje se naseljenost Rb($5s_{1/2}$) atoma s $m_j = -1/2$, što uvjetuje smanjenje apsorpcije rezonantne svjetlosti tj. povećanje transmisije. Efikasnost optičkog pumpanja može se opažati monitoriranjem transmisije cirkularno polarizirane zrake ugođene na rezonantni D1 prijelaz.

Za atome kažemo da su optički uređeni (eng. optical alignment) kada se istovremeno povećavaju naseljenosti magnetskih nivoa iste apsolutne vrijednosti (npr. istovremeno se povećava naseljenost $m_j = -3/2$ i $m_j = +3/2$). Atomi se optički uređuju apсорpcijom rezonantnog zračenja linearne polarizacije.



Slika 4.1. Osnovni i prvi pobuđeni energijski nivoi atoma rubidija bez prisustva vanjskog i uz prisustvo vanjskog magnetskog polja (ukupna spinska kutna količina gibanja jezgri je zanemarena).



Slika 4.2. Optičko pumpanje atoma apsorbicijom cirkularno polarizirane svjetlosti ugođene na D1 i D2 rezonantni prijelaz.

Sa slike 4.2. vidljivo je da pumpanjem rezonantnog D1 prijelaza cirkularno polariziranom svjetlosti, nakon jednog kruga apsorbicije i spontane emisije, 1/3 atoma koja je na početku bila u $m_J = -1/2$ osnovnom stanju završava u $m_J = +1/2$ osnovnom stanju. Optičkim pumpanjem rezonantnog D2 prijelaza cirkularno polariziranom svjetlosti navedeni omjer iznosi 2/3. Opisani procesi optičkog pumpanja vrijede u slučajevima tzv. čiste pare generirane u vakuumu. Proces

koji mogu dovesti do relaksacije naseljenosti određenih magnetskih nivoa bilo osnovnog ili pobuđenog stanja također su zanemareni.

U realnom su slučaju, efekti relaksacije veoma važni za efikasnost optičkog pumpanja. Spinski orijentirani atomi relaksiraju se sudarima. Za relaksaciju su najefikasniji sudari sa zidovima peći (za gubitak orijentacije dovoljan je samo jedan sudar orijentiranog atoma sa zidom peći). U vakuumu, optički orijentirani atomi brzo stignu do zidova kiveta ili peći gdje se vrlo efikasno relaksiraju. Efikasnost optičkog pumpanja povećava se uvođenjem plemenitog plina u peći ili kivete. Sudari atoma rubidija s atomima plemenitog plina usporavaju atome rubidija i produžuju vrijeme potrebno da atom stigne do zidova peći gdje će se relaksirati. Zbog sferne simetrije atoma plemenitog plina i atoma rubidija u osnovnom stanju, njihovi međusobni sudari imaju malu efikasnost relaksacije (npr. za Rb-He mješavinu relaksacija orijentiranih Rb atoma događa se nakon približno 10⁹ sudara). S druge strane, uvođenje plemenitog plina u peć uzrokuje termalizaciju naseljenosti magnetskih nivoa pobuđenog Rb(5p_{1/2,3/2}) stanja. Sudarima pobuđenih atoma s određenom m_j projekcijom i atoma plemenitog plina dolazi do raspodjele naseljenosti pobuđenog stanja po svim m_j vrijednostima, pa efikasnost pumpanja postaje proporcionalna vjerojatnosti prijelaza pojedinih rezonantnih linija.

Za Rb D2 liniju (vidi sliku 4.2), osnovno $m_j=-1/2$ stanje prazni se apsorpcijom σ^+ svjetlosti, a puni se spontanom emisijom pobuđenih nivoa s $m_j=-3/2, -1/2$ i $+1/2$, određenim vjerojatnostima prijelaza. Osnovno $m_j=+1/2$ stanje prazni se apsorpcijom σ^+ svjetlosti, a puni se spontanom emisijom s pobuđenih $m_j=+3/2, +1/2$ i $-1/2$ nivoa. Za Rb D1 liniju, osnovno $m_j=-1/2$ stanje prazni se apsorpcijom σ^+ svjetlosti, a puni se spontanom emisijom s $m_j=-1/2$ i $+1/2$ pobuđenih nivoa određenim vjerojatnostima prijelaza. Osnovno $m_j=+1/2$ stanje, zbog izbornih pravila ne može apsorbirati, stoga se samo puni spontanom emisijom s $m_j=-1/2$ i $+1/2$ pobuđenih nivoa, zbog čega dolazi do povećavanja naseljenosti tog stanja u odnosu na stanje s $m_j=-1/2$ i optičkog pumpanja atoma. U prisustvu pozadinskog plina optičko pumpanje D1 prijelaza cirkularno polariziranom svjetlosti efikasnije je od optičkog pumpanja D2 prijelaza.

4.1.2. Hiperfina struktura atoma

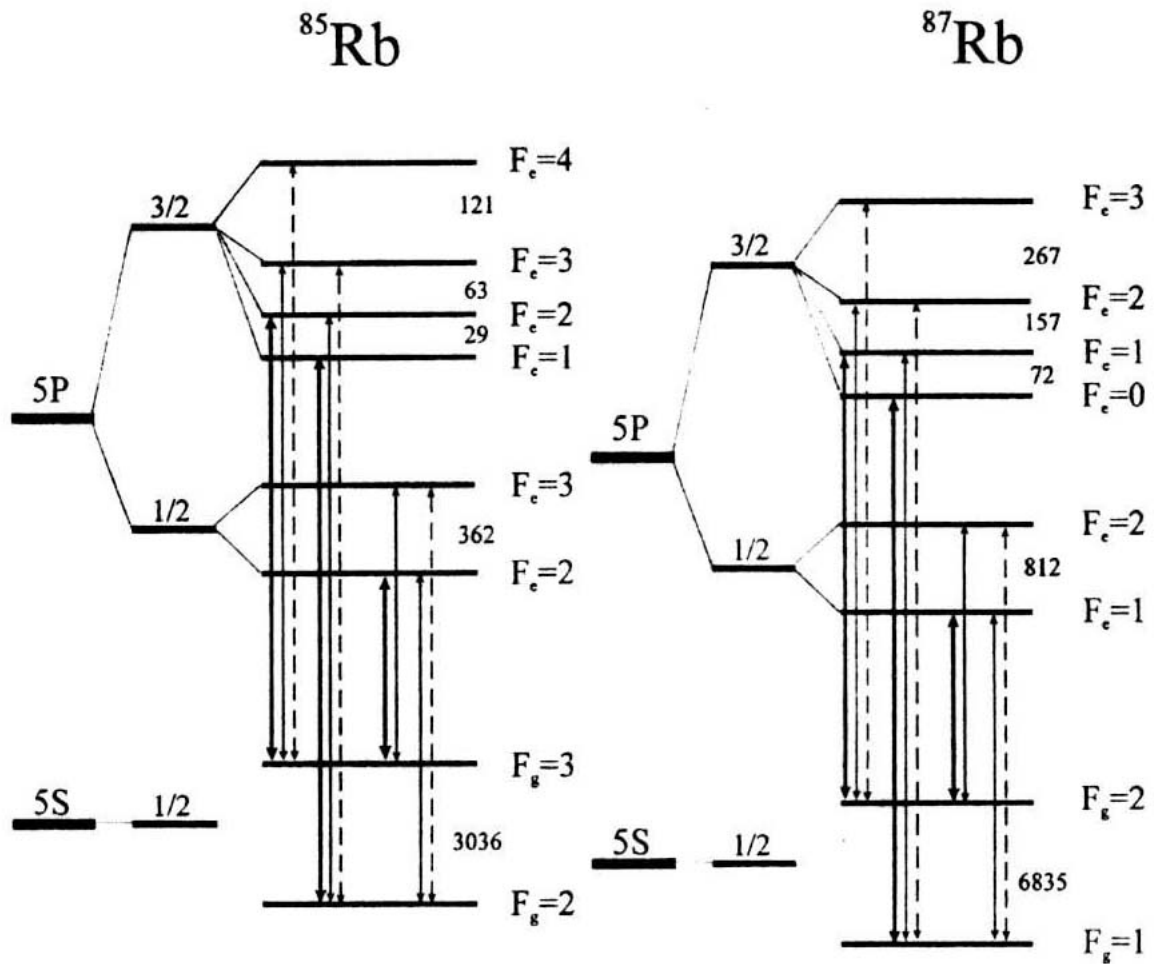
Interakcija magnetskog momenta jezgre s magnetskim poljem kojeg stvara valentni elektron na području jezgre, naziva se hiperfina struktura. To je magnetsko-dipolna interakcija, čija je energija proporcionalna produktu ukupne spinske kutne količine gibanja jezgre I i ukupne

elektronske kutne količine gibanja J . Mali doprinos hiperfinoj interakciji daje i električno-kvadrupolna interakcija koja nastaje zbog konačne volumne raspodjele naboja protona unutar jezgre. Ona opisuje elektrostatsku interakciju protona u jezgri i elektrona u elektronskom oblaku, a ovisi o vrijednosti električnog kvadrupolnog momenta jezgre i gradijenta električnog polja valentnih elektrona na području jezgre. Električni kvadrupolni moment jezgre ovisi o raspodjeli protona i neutrona unutar jezgre. On ima pozitivnu vrijednost kada je jezgra izdužena duž osi ukupne spinske kutne količine gibanja (prolate), a negativnu vrijednost kada je jezgra spljoštena duž osi ukupne spinske kutne količine gibanja (oblate). Uvođenjem hiperfine interakcije, energijski nivoi atoma označavaju se pomoću ukupne kutne količine gibanja $F = I + J$.

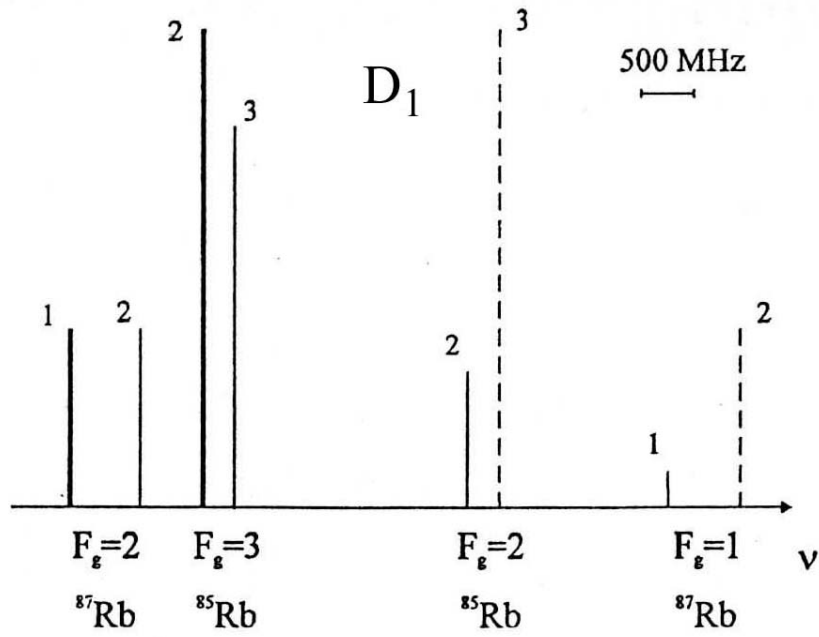
Na slici 4.3. prikazana je hiperfina struktura atoma rubidija, bez prisustva vanjskog magnetskog polja, za Rb D1 i D2 liniju preuzeta iz ref. [111]. Atom rubidija se u prirodi može pronaći u dvije izotopske konfiguracije: ⁸⁵Rb (72.7%) i ⁸⁷Rb (27.3%). Vrijednosti energija cijepanja pojedinih hiperfinskih komponenata prikazane su na slici u MHz. Prijelazi između pojedinih hiperfinskih nivoa nazivaju se hiperfini prijelazi. Izborno pravilo za hiperfine prijelaze glasi $\Delta F = 0, \pm 1$. Na slici 4.3. debelim punim linijama označeni su svi dipolno dozvoljeni Rb(5s)→Rb(5p) prijelazi s $F_g \rangle F_e$, gdje je F_g ukupna kutna količina gibanja osnovnog stanja, a F_e ukupna kutna količina gibanja pobuđenog stanja. Tankim punim linijama označeni su svi dipolno dozvoljeni prijelazi s $F_g = F_e$, a isprekidanim linijama označeni su prijelazi s $F_g \langle F_e$.

Dopplerova poluširina za atom rubidija na sobnoj temperaturi iznosi oko 500 MHz. Sa slike je vidljivo da će već na sobnoj temperaturi svi hiperfini prijelazi iz osnovnog stanja D2 linije u sve dipolno dozvoljene nivoe pobuđenog stanja biti jako preklapljeni, u slučaju oba izotopa. U slučaju D1 linije prekrivanje je manje, međutim različiti $F_g \rightarrow F_e$ hiperfini prijelazi mogli bi se razlučiti jedino u slučaju ⁸⁷Rb izotopa.

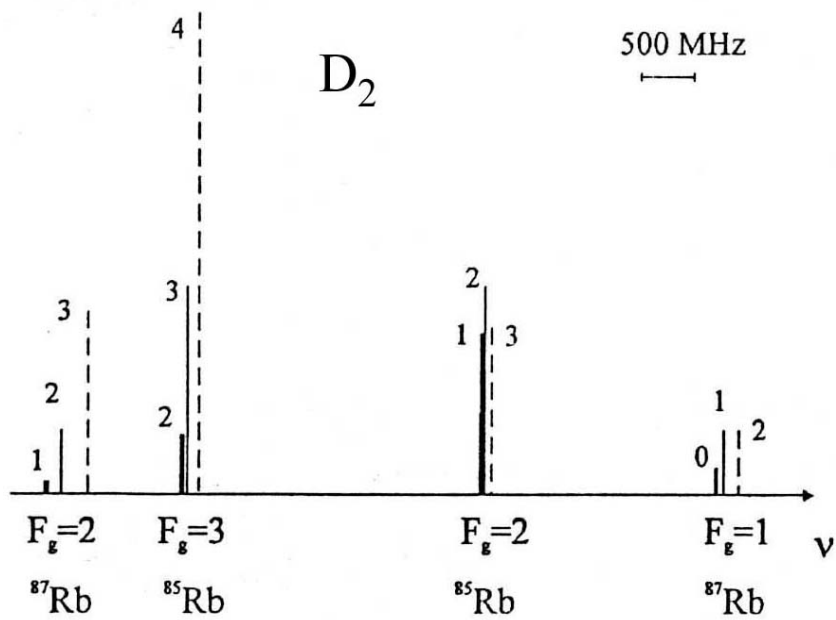
Vjerojatnosti prijelaza svih ^{85,87}Rb $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{1/2,3/2}$ dipolno dozvoljenih hiperfinskih prijelaza prikazane su na slikama 4.4. za D1 liniju i 4.5. za D2 liniju. Vjerojatnosti prijelaza preuzete su iz ref. Y. Dancheva i ostali [111]. Na os apscisa smještene su frekventncije prijelaza, a vjerojatnosti prijelaza proporcionalne su visini linija.



Slika 4.3. Energijski dijagram Rb atoma [111]. Cijepanje nivoa izraženo je u MHz. F_g - ukupna kutna količina gibanja osnovnog stanja, F_e - ukupna kutna količina gibanja pobuđenog stanja. Debele pune linije - $F_g > F_e$, tanke pune linije - $F_g = F_e$, isprekidane linije - $F_g < F_e$.



Slika 4.4. Vjerojatnosti prijelaza za sve dipolno dozvoljene Rb D1 hiperfine prijelaze [111].



Slika 4.5. Vjerojatnosti prijelaza za sve dipolno dozvoljene Rb D2 hiperfine prijelaze [111].

U prisustvu magnetskog polja svaka od hiperfinskih komponenata cijepa se na onoliko nivoa koliko je njena degeneracija ($m_F = -F, -F+1, \dots, F-1, F$). Prijelazi između različitih m_F nivoa jedne hiperfine komponente nazivaju se Zeemanovi prijelazi. U eksperimentu smo koristili vanjska magnetska polja jakosti do 90 Gaussa. Polja navedene jakosti spadaju u srednje jaka polja, te se za određivanje energija pojedinih magnetskih nivoa treba dijagonalizirati hamiltonijan hiperfine interakcije prikazan relacijom (4.1).

$$H_{hfs} = a\vec{I} \cdot \vec{J} + \frac{b}{2I(2I-1)J(2J-1)} \times \left(3(\vec{I} \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2}(\vec{I} \cdot \vec{J}) - I(I+1)J(J+1) \right) + g_I \mu_N \vec{B} \cdot \vec{I} + g_J \mu_B \vec{B} \cdot \vec{J} \quad (4.1)$$

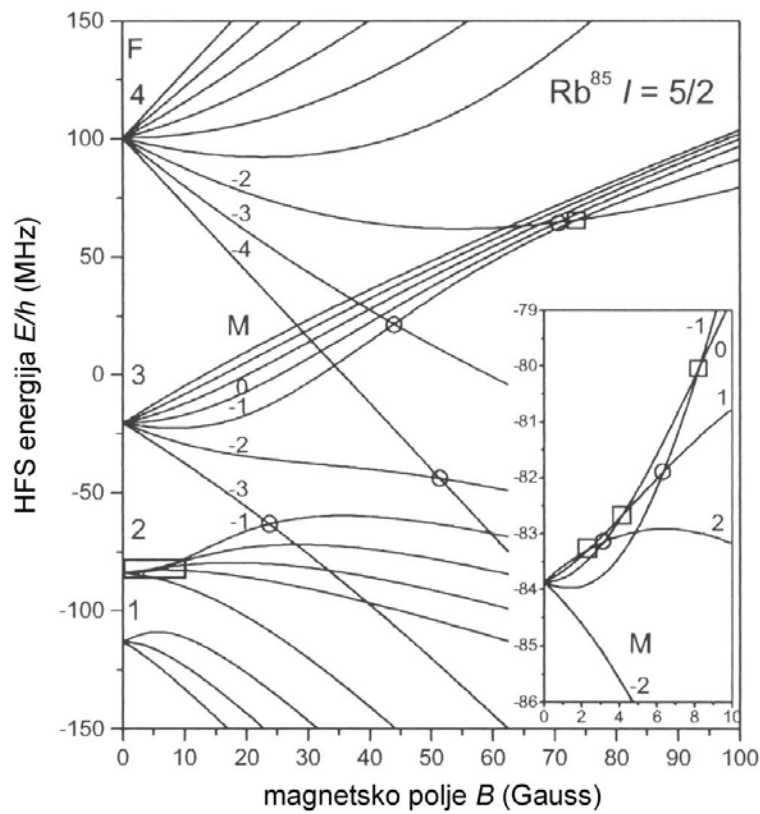
Prvi član hamiltonijana opisuje magnetsku dipolnu interakciju između ukupne kutne količine gibanja jezgre \vec{I} i ukupne kutne količine gibanja valentnog elektrona \vec{J} . a je konstanta hiperfine strukture. Drugi član opisuje električnu kvadrupolnu interakciju, a treći i četvrti članovi opisuju interakciju nuklearnog i elektronskog magnetskog momenta s vanjskim magnetskim poljem \vec{B} . b

je konstanta kvadrupolnog vezanja. $\mu_B = \frac{e}{2m_e}$ je Bohrov magneton, e -naboj elektrona, m_e -masa

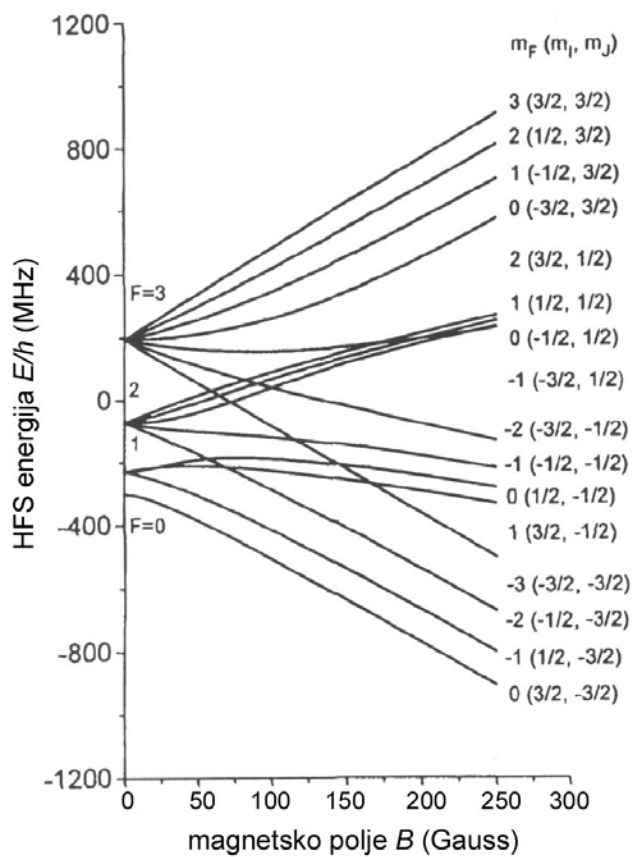
elektrona. $\mu_N = \frac{e}{2m_p}$, m_p -masa protona. g_I je g-faktor jezgre, a g_J je Landeov g-faktor.

Magnetski energijski nivoi pobuđenih ⁸⁵Rb ($5p_{3/2}$) ($F=1,2,3,4$) [112] i ⁸⁷Rb($5p_{3/2}$) ($F=0,1,2,3$) [113] stanja u ovisnosti o jakosti magnetskog polja prikazani su na slikama 4.6. i 4.7. Interakcija s magnetskim poljem uklanja degeneraciju između različitih m_F vrijednosti za određenu vrijednost ukupne kutne količine gibanja F . Energija cijepanja, za male jakosti polja, raste linearno s porastom jakosti magnetskog polja. Na većim jakostima magnetskog polja magnetske energijske krivulje se zakrivljuju i dolazi do presijecanja energijskih krivulja različitih magnetskih nivoa (eng. level crossing). U točkama presjecanja postoji koherencija među stanjima s različitim m_F i F vrijednostima, pa se takve točke mogu upotrebljavati za opažanje magnetskih rezonancija [16,87] i ostalih efekata povezanih s koherencijom dva stanja atoma. Na slici 4.6. kvadratima su označena presjecišta s $\Delta m_F = 1$, a krugovi označavaju presjecišta s $\Delta m_F = 2$.

Cijepanje energijskih nivoa ⁸⁵Rb($5s_{1/2}$) ($F=2,3$) i ⁸⁷Rb($5s_{1/2}$) ($F=1,2$) osnovnih stanja linearno raste s povećanjem jakosti vanjskog magnetskog polja. Magnetske energijske krivulje osnovnog stanja Rb atoma se ne presjecaju za jakosti magnetskih polja do 250 Gauss.



Slika 4.6. Zeemanovo cijepanje pobuđenog ⁸⁵Rb(5p_{3/2}) nivoa [112]. Kvadrati-presjecišta s $\Delta m_F = 1$, krugovi-presjecišta s $\Delta m_F = 2$.



Slika 4.7. Zeemanovo cijepanje pobuđenog ⁸⁷Rb(5p_{3/2}) nivoa [113].

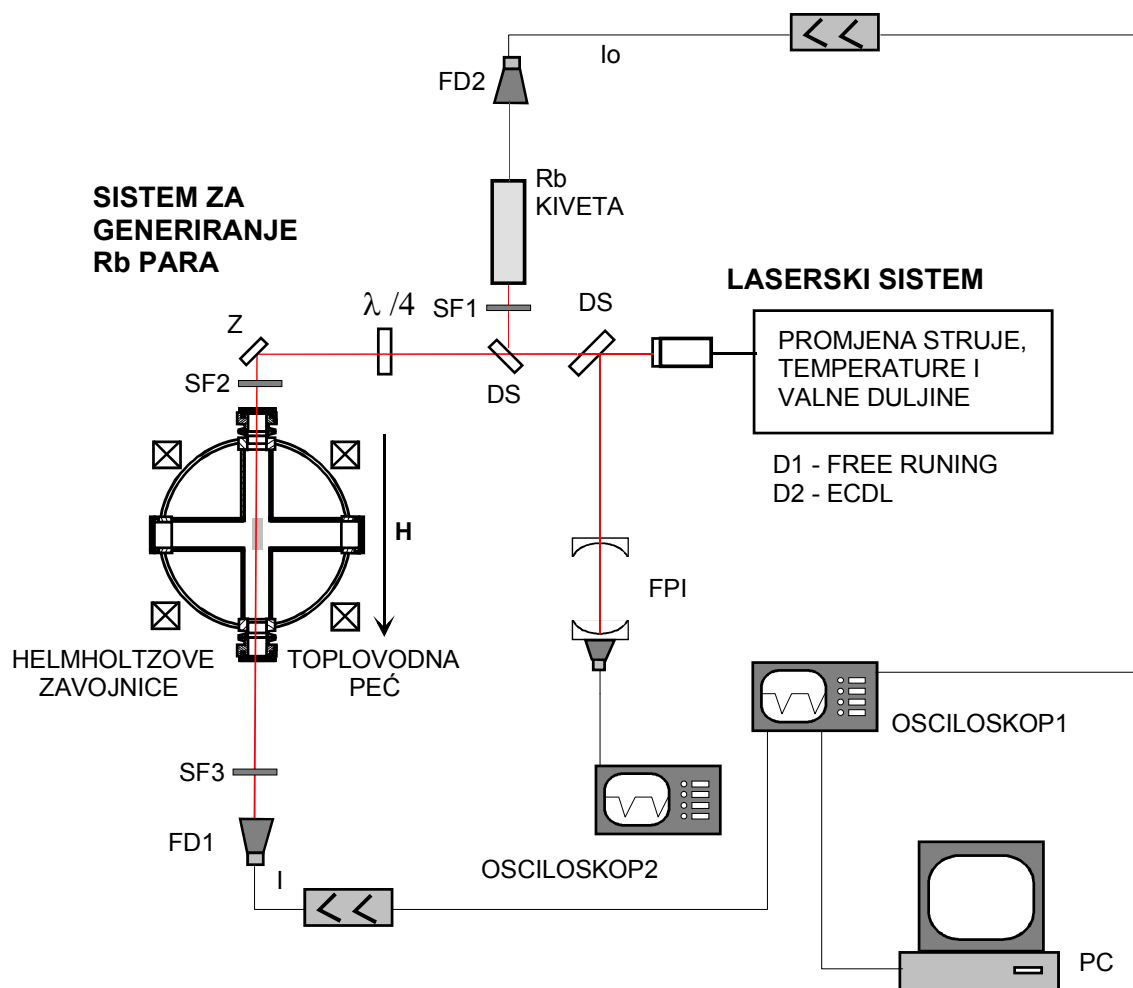
Eksperimenti optičkog pumpanja rezonantnih linija rubidija poznati su već dugi niz godina, međutim u posljednjih nekoliko godina, razvojem diodnih lasera veoma male poluširine linije (reda MHz) optičko pumpanje atoma rubidija postaje jako zanimljivo u eksperimentima koherentnog zarobljavanja naseljenosti (eng. coherent population trapping, CPT) [111,114,115], povećanja transparencije elektromagnetskim zračenjem (eng. electromagnetically induced transparency, EIT) [116,117,118], opažanja tamnih i svjetlih rezonancija (eng. dark and reverse dark resonances) [119],.. Možda jedan od najzanimljivijih eksperimenata, koji se bazira na stvaranju koherentne naseljenosti Zeemanovih nivoa rubidija, je upravo zaustavljanje svjetlosti unutar pare rubidija [120], koji ima direktan utjecaj na eksperimentalno realiziranje teorije kvantnih kompjutera i teleportacije.

Potaknuti izazovom, pokušali smo u sklopu ovog rada opaziti neke od navedenih efekata u našem laboratoriju optičkim pumpanjem atoma rubidija linearnom i cirkularnom polarizacijom ugođenom na D1 i D2 rezonantne prijelaze.

4.1.3. Eksperimentalni postav

Upotrebljavani eksperimentalni postav prikazan je na slici 4.8. On se sastoji od sistema za generiranje para rubidija detaljno objašnjenog u poglavlju 2.1.1., sistema diodnih lasera upotrebljivanih za pumpanje Rb atoma detaljnije opisanih u poglavlju 2.1.2 i sistema za detekciju i obradu signala koji se sastoji od fotodioda, pojačala, osciloskopa i računala.

Za pobuđivanje Rb D2 prijelaza upotrebljavao se Toptica diodni laser s vanjskim rezonatorom (ECDL), nominalne valne duljine 780 nm pri 20 °C, snage 40 mW, poluširine linije oko 1 MHz. Laser je emitirao u jednom modu, a promjena valne duljine moda postizala se pomicanjem rešetke vanjskog rezonatora pomoću piezo elementa ugrađenog u rešetku. Fabry-Perot interferometrom (FSR=2 GHz) kontrolirali su se modovi laserskog zračenja. Maksimalna dobivena promjena valne duljine (frekvencije) jednomodnog zračenja iznosila je oko 20 GHz.



Slika 4.8. Eksperimentalni postav upotrebljavan za opažanje efekata povezanih s optičkim pumpanjem Rb atoma. FD1, FD2 - fotodiode, SF1, SF2, SF3 – sivi filtri, DS – djelitelj snopa, Z – zrcala, FPI – Fabry-Perot interferometar.

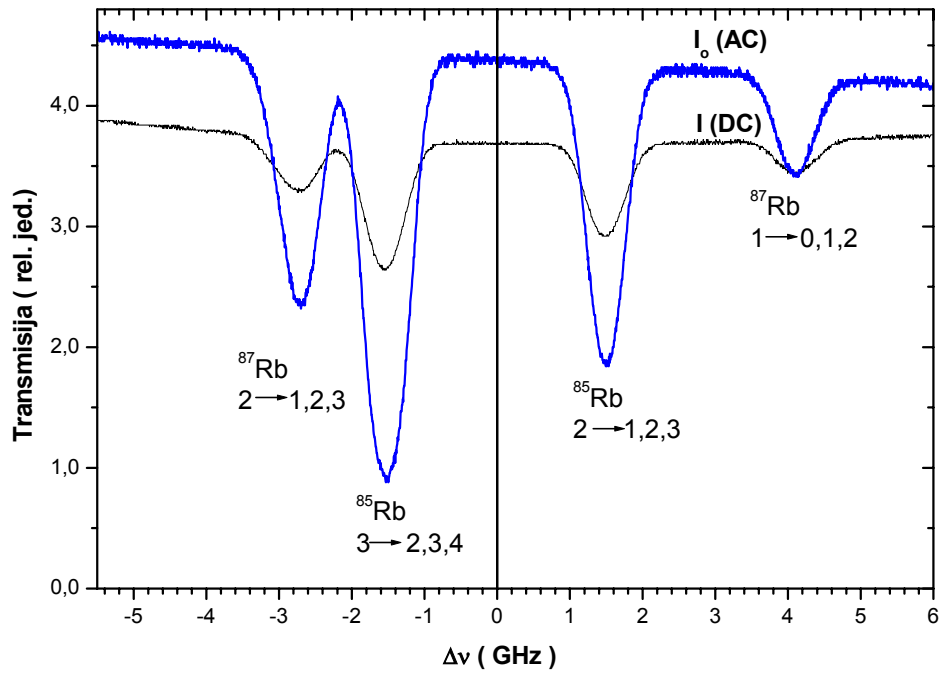
Pobuđivanje Rb D1 rezonantnog prijelaza vršilo se pomoću diodnog lasera u eng. free-running konfiguraciji, Hitachi HL7851G, nominalne valne duljine 787 nm pri 25 °C, snage 40 mW. Za postizanje potrebne valne duljine laserska dioda grijala se na temperature oko 50 °C. Promjena valne duljine unutar željenog apsorpcijskog profila D1 linije vršila se promjenom struje kroz diodu ili temperature laserske diode pomoću naponske rampe narinute od funkcijskog generatora. Kontrola laserskog zračenja u jednom modu vršila se Fabry-Perot interferometrom. Temperatura od 50 °C predstavlja rubni uvjet rada laserske diode, stoga je pobuđivanje Rb D1 linije bilo relativno komplicirano, pa se i dobiveni rezultati nisu mogli sistematizirati kao u slučaju pobuđivanja D2 linije.

Laserski snop nakon prolaska kroz vruće pare rubidija bilježi se fotodiodom FD1. Istovremeno se pomoću druge fotodiode (FD2), bilježi referentni signal apsorpcije lasera kroz paru

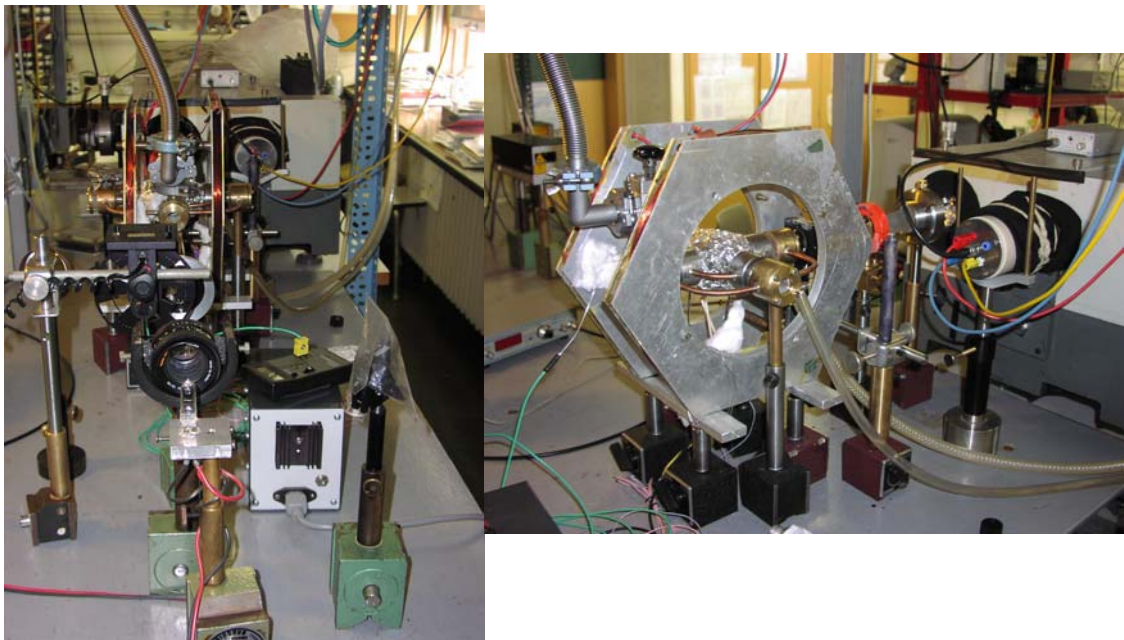
rubidija na sobnoj temperaturi, generiranoj u safirnoj kiveti napunjenoj rubidijem. Oba se signala istovremeno vode na digitalni osciloskop tipa HAMEG HM 1507-3, snimaju i vode u računalo. Referentni signal koristi se za apsolutnu kalibraciju frekventne skale izmjerenih spektara. Na slici 4.9. prikazani su referentni (I_0) signal – apsorpcija u kiveti i signal I – apsorpcija u toplovodnoj peći snimljeni na sobnoj temperaturi. Referentni signal služi samo za apsolutnu kalibraciju frekventne skale, zbog čega je dovoljno snimati samo njegovu AC komponentu. Za pojedinu temperaturu toplovodne peći i primjenjeno vanjsko magnetsko polje istovremeno snimanje referentnog signala (kiveta na sobi, bez polja) i apsorpcije u toplovodnoj peći omogućuje točno određivanje pomaka vrhova apsorpcijskih linija uzrokovanih određenim eksperimentalnim uvjetima.

Vanjsko magnetsko polje generiralo se parom Helmholtzovih zavojnica, smještenim oko toplovodne peći. Zavojnicama se generiralo vanjsko magnetsko polje u smjeru širenja laserske zrake. Primjenjene Helmholtzove zavojnice generirale su polje od 9 Gaussa za 1 A struje kroz zavojnice. Jakosti polja mjerene su u središtu zavojnica, izvan toplovodne peći pomoću sonde koja radi na principu Hallovog efekta. Zavojnice nije bilo potrebno dodatno hladiti. Nikakve korekcije s obzirom na magnetsko polje Zemlje i okoline nisu rađene jer se pretpostavlja da su navedena polja mala u odnosu na primjenjeno magnetsko polje generirano pomoću Helmholtzovih zavojnica. Na fotografijama prikazanim na slici 4.10. prikazani su djelovi eksperimentalnog postava na kojima su prikazane upotrebljavane Helmholtzove zavojnice.

Emitirano zračenje svakog diodnog lasera ima linearnu polarizaciju. Za stvaranje cirkularne polarizacije upotrebljavali smo $\lambda/4$ pločice. Za stvaranje cirkularne polarizacije Rb D2 linije upotrebljavala se $\lambda/4$ pločicu Thorlab, 780 nm. Za stvaranje cirkularne polarizacije Rb D1 linije upotrebljavala se širokopojasna akromatska $\lambda/4$ pločica tipa Halle (500-900) nm. Cirkularna polarizacija određivala se umetanjem $\lambda/4$ pločice između dva ukrižena linearna polarizatora. Os $\lambda/4$ pločice se zakretala dok se ne bi postigao maksimalni intenzitet na detektoru snage. Kada je kut između vektora električnog polja linearne polarizacije i optičke osi $\lambda/4$ pločice iznosio 45° dobivena je σ^+ cirkularna polarizacija, dok je za kut od -45° dobivena σ^- polarizacija.



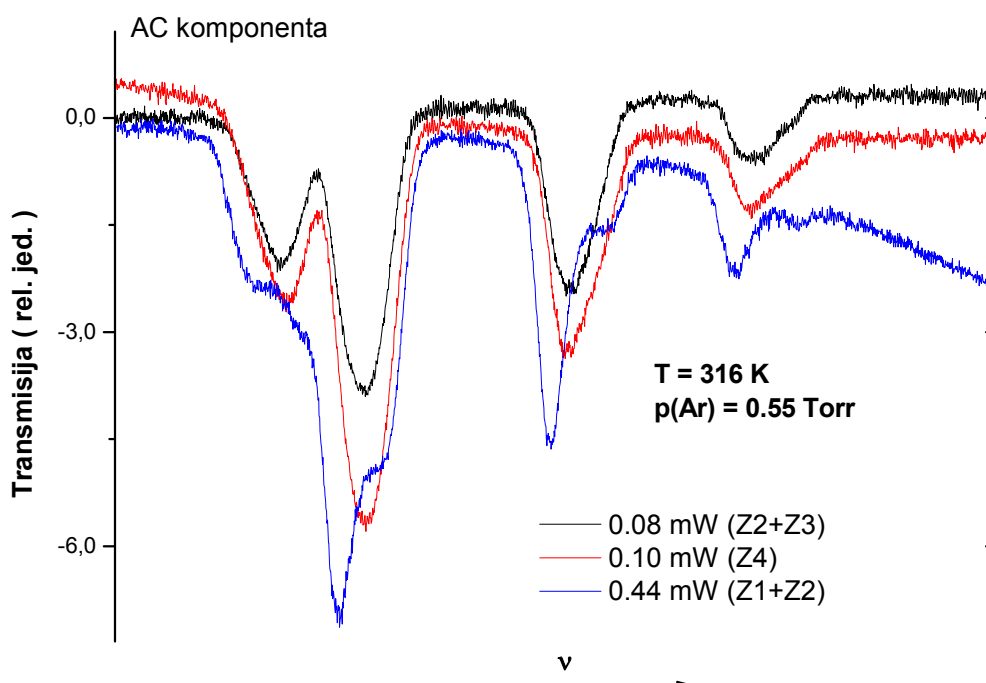
Slika 4.9. Hiperfina struktura Rb atoma na sobnoj temperaturi. I_0 - apsorpcija u kivetu (AC komponenta signala), I - apsorpcija u peći pri tlaku argona od 0.5 Torr.



Slika 4.10. Fotografije dijelova eksperimentalnog postava na kojima su prikazane Helmholtzove zavojnice.

4.1.3. Hiperfini prijelazi Rb D2 linije

Rezonantni se prijelazi zbog velike jakosti oscilatora veoma lako saturiraju kada je valna duljina pobudnog lasera u rezonanciji s frekvencijom prijelaza. Saturacija prijelaza znači izjednačavanje naseljenosti donjeg, osnovnog ($5s_{1/2}$) i gornjeg, pobuđenog nivoa ($5p_{1/2,3/2}$), pri čemu se laserska zraka više ne može apsorbirati i dolazi do povećanja transmisije. U eksperimentu, saturacija se izbjegavala postavljanjem sivih filtera različitih koeficijenata apsorpcije, na put laserke zrake neposredno prije ulaska u toplovodnu peć. Propusnost korištenih filtera je slijedeća: Z1-58%, Z2-38%, Z3-10% i Z4-5%. Na slici 4.11. prikazani su spektri Rb hiperfinih apsorpcijskih linija za nekoliko vrijednosti snaga laserskog zračenja. Prikazana je samo AC komponenta signala. Efekti saturacije su najveći za najveću snagu lasera (filteri Z1+Z2). Na vrhovima svih apsorpcijskih linija dolazi do povećanja transmisije što uzrokuje dodatnu strukturu u apsorpcijskim linijama koja nije ničim povezana sa hiperfinom interakcijom. Sva daljnja mjerenja hiperfine strukture vršila su se s filterima Z3+Z4, pri čemu je snaga lasera koja ulazi u peć bila 0.01 mW, s površinom snopa od 2 mm².



Slika 4.11. Efekti saturacije u Rb D2 hiperfinim apsorpcijskim linijama. Propusnost filtera: Z1-58%, Z2-38%, Z3-10% i Z4-5%. Snaga lasera prije filtera je 2 mW, s površinom snopa 2 mm².

A) LINEARNA POLARIZACIJA LASERSKE ZRAKE

Na slici 4.12. prikazani su spektri Rb D2 hiperfinih linija snimljeni na nekoliko temperatura pare rubidija. Na svakoj temperaturi snimali su se spektri za vanjska magnetska polja jakosti 27 Gaussa, 54 Gaussa i 81 Gauss. Spektri označeni crnom bojom ($B=0$) su spektri snimljeni bez prisutva vanjskog magnetskog polja generiranog Helmholtzovim zavojnicama. Oznaka $B=0$ ne označava, nepostojanje ukupnog magnetskog polja, već se odnosi na vrijednost polja generiranog zavojnicama. Sa slike je vidljivo da za $B=0$ porastom temperature raste i apsorpcija pojedinih hiperfinih komponenata, zbog sve veće koncentracije Rb atoma u osnovnom stanju. Ako promotrimo spektre na jednoj temperaturi, za različite jakosti magnetskog polja, povećavanjem jakosti polja uočavaju se tri efekta:

1. apsorpcijske linije se šire
2. povećava se transmisija vrhova svih komponenti
3. vrhovi se pomiču u odnosu na frekvenciju vrha s $B=0$

1. Širenje apsorpcijskih hiperfinih linija.

Pod utjecajem vanjskog magnetskog polja dolazi do cijepanja Rb hiperfinih energijskih nivoa određenih ukupnom kutnom količinom gibanja F . Spektralne linije dobivaju novu strukturu koja se naziva Zeemanova hiperfina struktura. Energija cijepanja, za mala magnetska polja proporcionalna je magnetskom polju i iznosu projekcije ukupne kutne količine gibanja m_F . Za magnetska polja srednje jakosti cijepanje više nije linearno s poljem, energije cijepanja pojedinih magnetskih nivoa pobuđenog Rb($5p_{3/2}$) nivoa za oba izotopa rubidija prikazane su na slikama 4.6. i 4.7. U postavu kada se transmisija promatra u smjeru vanjskog magnetskog polja (tj. osi kvantizacije) apsorpcija linearno polarizirane svjetlosti uzrokuje prijelaze između hiperfinih nivoa s $\Delta F = 0, +1, -1$ i $\Delta m_F = \pm 1$. Pri tome se $\Delta m_F = \pm 1$ prijelazi događaju istovremeno. Svaki se hiperfina prijelaz apsorpcijom svjetlosti linearne polarizacije u vanjskom magnetskom polju sastoji od dvije linije (Zeemanove linije) pomaknute prema višim i nižim frekvencijama u odnosu na centralnu frekvenciju prijelaza (eng. circular dichroizam). Relativne udaljenosti od centralne frekvencije ovise o energijama cijepanja pojedinih magnetskih nivoa u vanjskom magnetskom polju. Svaka od Zeemanovih hiperfinih linija posjeduje svoju Dopplerovu poluširinu, pa je ukupni efekt širenje hiperfinih linija u vanjskom magnetskom polju.

2. Promjena transmisije vrhova.

Širenjem apsorpcijskih spektralnih linija dolazi do smanjenja transmisije vrhova spektralnih linija, što ukazuje da se za efekte promjene transmisije pojedinih spektralnih linija u vanjskom magnetskom polju koji su povezani s promjenom naseljenosti osnovnog stanja u razmatranje treba uzeti cijela hiperfina linija, a ne samo vrijednost transmisije na vrhu.

U optički tankim sredstvima koeficijent apsorpcije proporcionalan je koncentraciji čestica koje apsorbiraju. Koncentracija ^{85,87}Rb atoma u osnovnom stanju određenom različitim F vrijednostima, $n_F^{85,87}$, može se prikazati pomoću slijedeće relacije:

$$n_F^{85,87} \propto \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k_F(\lambda) d\lambda \propto P_F. \quad (4.2)$$

$k_F(\lambda)$ je koeficijent apsorpcije pojedine hiperfine komponente, a integracija se odvija preko cijele hiperfine linije. Integral koeficijenta apsorpcije jednak je površini ispod krivulje koeficijenta apsorpcije, P_F , određene spektralne linije.

U termodinamičkoj ravnoteži koncentracija atoma u osnovnom stanju određena je temperaturom pare T . Za jednu stabilnu temperaturu pare koncentracija atoma u osnovnom stanju je konstantna, površina ispod krivulje koeficijenta apsorpcije određene spektralne linije se ne mijenja. Optičkim pumpanjem stvara se netermalna raspodjela naseljenosti među magnetskim nivoima osnovnog stanja. Ovisnosti promjene naseljenosti magnetskih nivoa osnovnog stanja o jakosti magnetskog polja za ⁸⁵Rb $2 \rightarrow 1, 2, 3$ i ⁸⁷Rb $1 \rightarrow 0, 1, 2$ hiperfine apsorpcijske prijelaze prikazane su na slici 4.13. Promjena naseljenosti proporcionalna je relativnoj promjeni površine

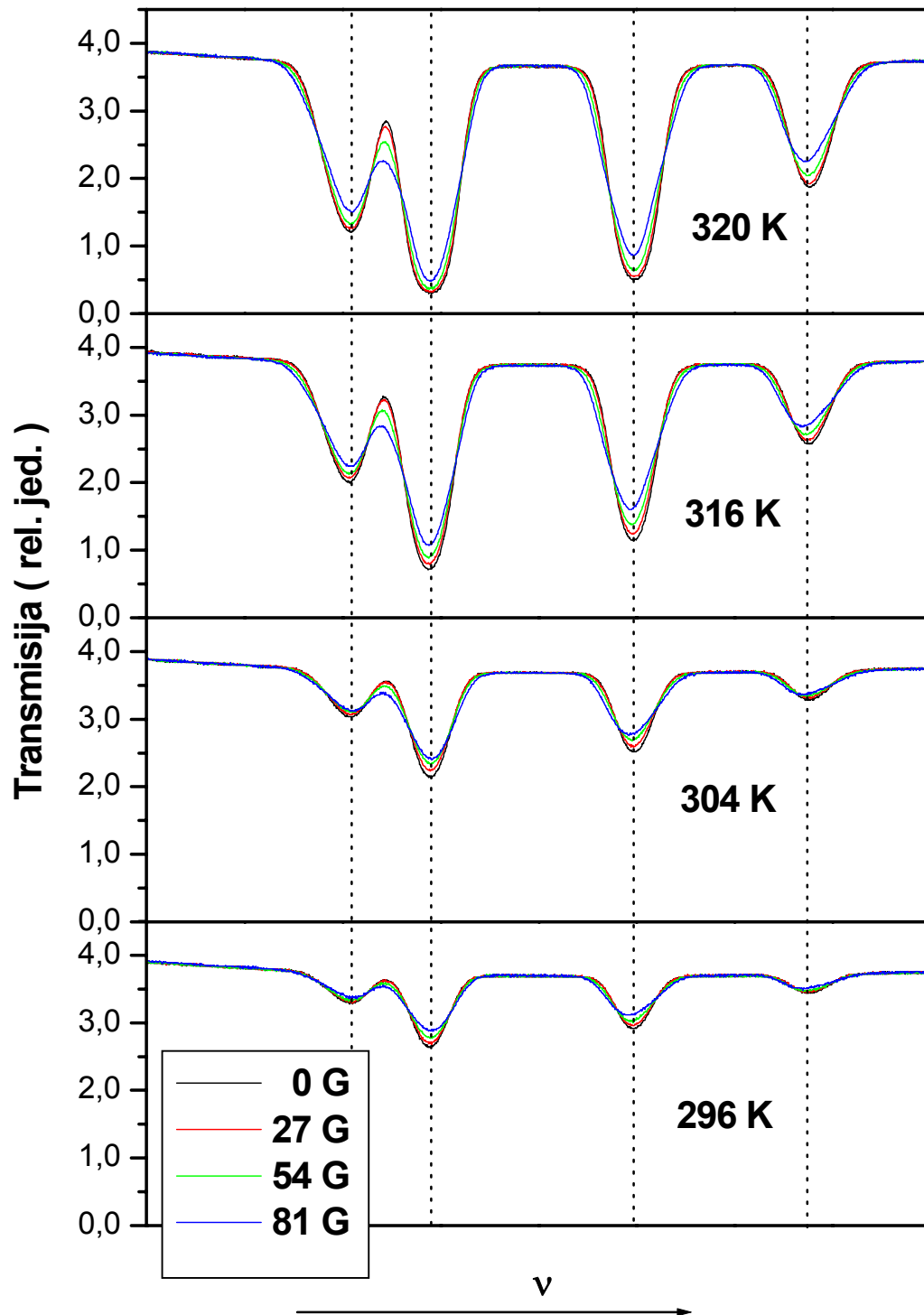
$\Delta P = \frac{P(B) - P(B=0)}{P(B=0)}$ ispod krivulje koeficijenta apsorpcije pojedine spektralne linije. $P(B=0)$ je

površina ispod krivulje koeficijenta apsorpcije bez prisustva vanjskog magnetskog polja, a $P(B)$ je površina ispod krivulje koeficijenta apsorpcije kada na atome djeluje vanjsko magnetsko polje određene jakosti. Sa slike 4.13. vidljivo je da, mijenjanjem jakosti vanjskog magnetskog polja utječemo na koncentraciju atoma u osnovnom stanju. Za jedan hiperfinski prijelaz povećanje jakosti vanjskog magnetskog polja uzrokuje povećanje koncentracije atoma u osnovnom stanju koji mogu apsorbirati linearno polarizirano lasersko zračenje. Zbog Dopplerovog širenja pojedini $(F, m_F) \rightarrow (F', m_F')$ prijelazi ne mogu se razlučiti, laserom određene valne duljine pobuđuju se grupe atoma različitih brzina. Opaženi efekt daje informaciju o ponašanju ukupne naseljenosti svih magnetskih nivoa ⁸⁵Rb ($F=2$) i ⁸⁷Rb ($F=1$) osnovnih stanja u prisustvu vanjskog magnetskog polja.

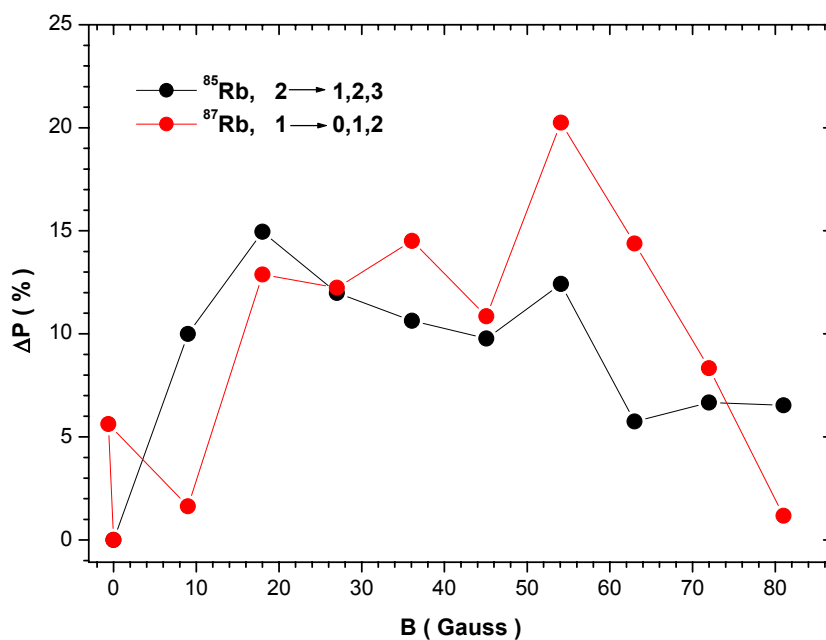
U CPT (eng. coherent population trapping) eksperimentima pojava smanjenja transmisije (odnosno povećanja koncentracije atoma osnovnog stanja koji mogu apsorbirati svjetlost linearne polarizacije) povezana je s eng. reverse dark resonance. Navedene rezonancije nastaju kod prijelaza s $F_g > F_d$, gdje je F_g ukupna kutna količina gornjeg, pobuđenog stanja, a F_d ukupna kutna količina gibanja donjeg, osnovnog stanja. Transmisija se povećava zbog preraspodjele naseljenosti unutar nivoa osnovnog stanja s različitim m_F projekcijama, pri čemu se smanjuje naseljenost nivoa koji apsorbira s najvećom vjerojatnošću i ukupni efekt je povećanje transmisije. U eksperimentima u kojima se opažaju navedene rezonancije obično se uz vanjsko polje generirano Helmholtzovim zavojnicama, primjenjuje i dodatno oscilatorno polje po smjeru okomito na polje Helmholtzovih zavojnica (Hanleova konfiguracija). Namještanjem frekvencije oscilatornog polja u blizinu Larmorove frekvencije, karakteristične za pojedine Zeemanove prijelaze dobiva se preraspodjela naseljenosti po svim nivoima osnovnog stanja s različitim m_F vrijednostima. Rezonancije se opažaju za veoma mala magnetska polja (reda 100 mGauss). Njihove poluširine jako ovise o konkretnim eksperimentalnim uvjetima. Isti efekti mogu se opaziti i na većim magnetskim poljima, ali samo u području presjecanja pojedinih magnetskih nivoa (eng. level crossing).

U našem eksperimentu radili smo u uvjetima magnetskih polja srednje jakosti, gdje dolazi do presjecanja energijskih krivulja pojedinih magnetskih nivoa. Zbog ograničenja aparature nismo bili u mogućnosti fino mijenjati jakost magnetskog polja oko vrijednosti kod koje dolazi do presjecanja energija različitih magnetskih nivoa. Možemo pretpostaviti da se, opaženo povećanje koncentracije može za neke vrijednosti polja povezati s prethodno opisanim rezonancijama, međutim za detaljniju analizu ovog efekta nužno bi bilo usavršavanje postojeće aparature u vidu saturacijske apsorpcije, dodatno oscilirajuće rf magnetsko polje i mogućnost finog mijenjanja stalnog magnetskog polja generiranog Helmholtzovim zavojnicama.

⁸⁵Rb 3→2,3,4 i ⁸⁷Rb 2→1,2,3 hiperfine apsorpcijske linije su frekventno veoma blizu, one u spektrima nisu u potpunosti razlučene, pa nismo bili u mogućnosti razmatrati površinu ispod krivulja koeficijenta apsorpcije svake pojedine linije.



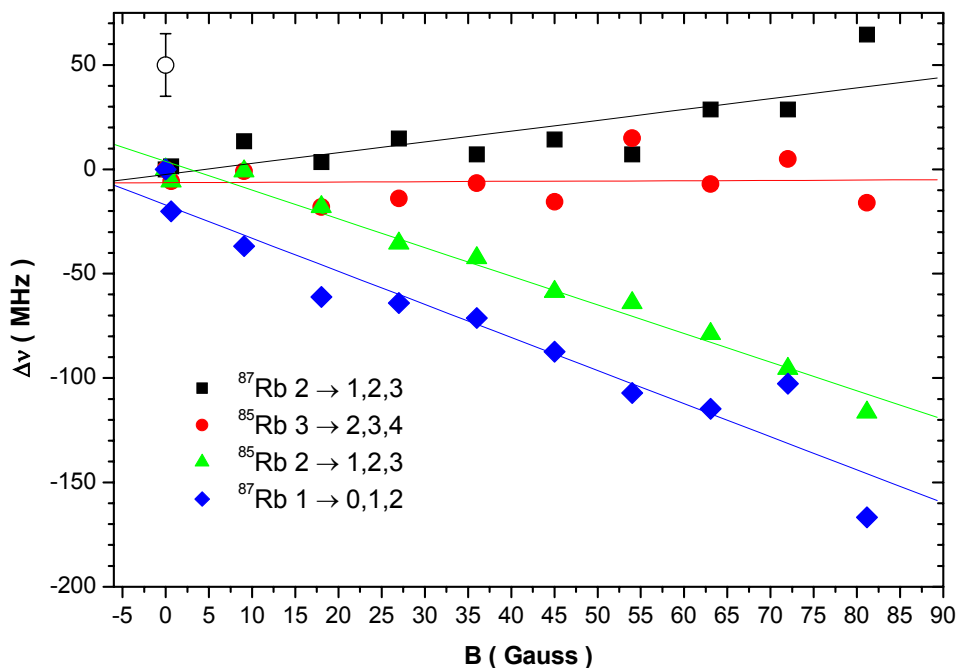
Slika 4.12. Ovisnost hiperfine Rb D2 strukture o temperaturi pare za nekoliko vrijednosti vanjskog magnetskog polja. $p(\text{Ar}) = 0.514$ Torr, energija laserskog zračenja $2.9 \mu\text{W}/\text{mm}^2$.



Slika 4.13. Ovisnost relativnih promjena naseljenosti magnetskih nivoa osnovnog stanja o jakosti magnetskog polja za ^{85}Rb 2→1,2,3 i ^{87}Rb 1→0,1,2 hiperfine apsorpcijske prijelaze. T=317 K, p(Ar)=0.514 Torr.

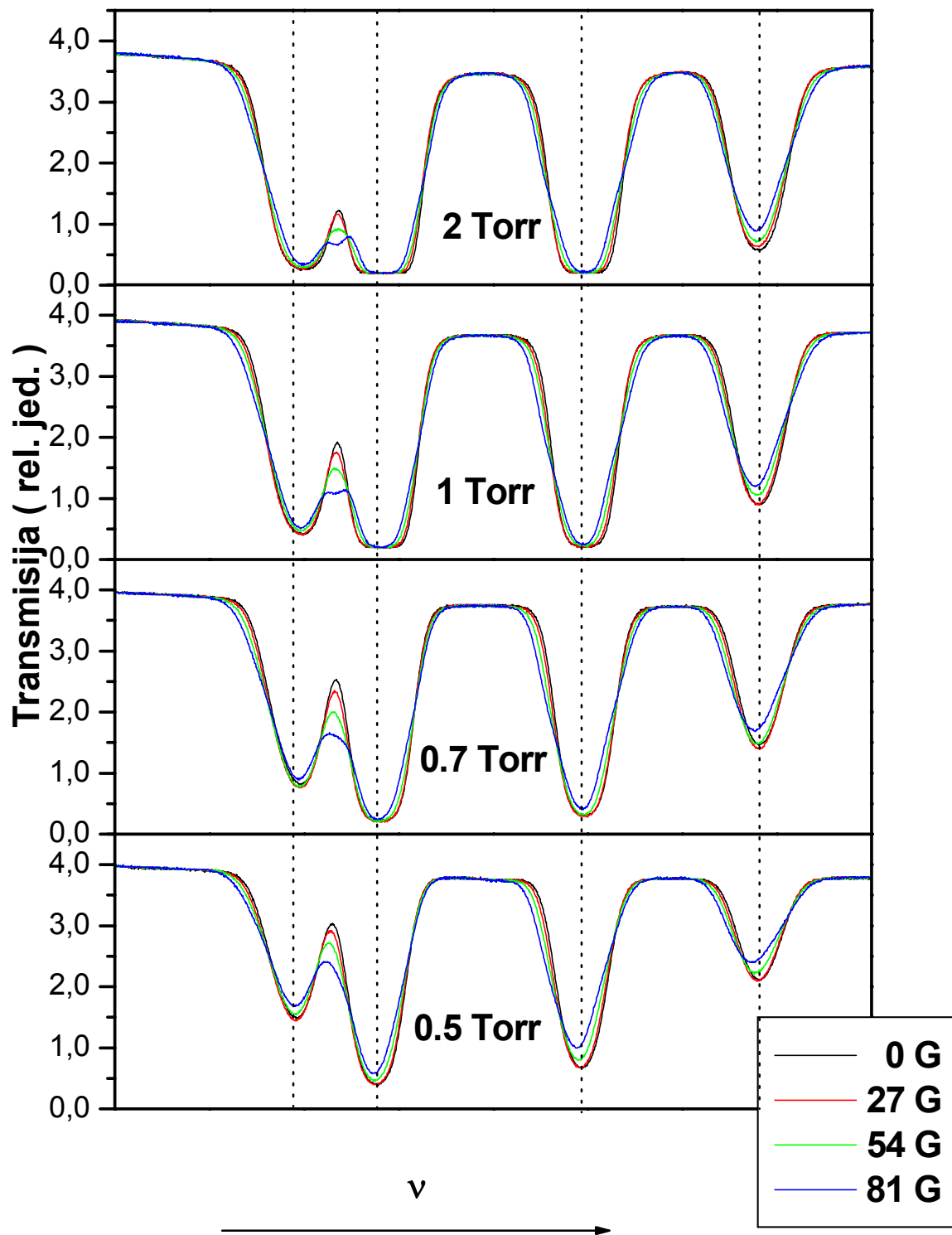
3. Pomak vrhova s magnetskim poljem.

Ovisnost pomaka centara hiperfinskih linija o jakosti vanjskog magnetskog polja prikazana je na slici 4.14. posebno za sve četiri hiperfine komponente. Pomak je izračunat u odnosu na frekvenciju centara hiperfinskih linija kada na atome ne djeluje vanjsko magnetsko polje generirano Helmholtzovim zavojnicama. Sa slike se vidi da je ovisnost linearna za sve četiri komponente. Povećavanjem jakosti vanjskog magnetskog polja ^{87}Rb 1→0,1,2 i ^{85}Rb 2→1,2,3 hiperfine komponente pomiču se prema manjim frekvencijama tj. većim valnim duljinama. ^{87}Rb 2→1,2,3 komponenta se povećavanjem jakosti polja pomiče prema većim frekvencijama, a za ^{85}Rb 3→2,3,4 komponentu možemo reći da se ne pomiče povećavanjem jakosti polja (pomak je manji od netočnosti određivanja vrhova). Za jednaku vrijednost primjenjenog vanjskog magnetskog polja najviše se pomiče ^{87}Rb 1→0,1,2 (-1.58 Mz/Gauss), zatim ^{85}Rb 2→1,2,3 komponenta (-1.37 MHz/Gauss) i na kraju ^{87}Rb 2→2,3 komponenta (0.52 MHz/Gauss). Opaženi pomaci nisu do sada poznati u literaturi. Pretpostavljamo da je razlog tome njihova mala vrijednosti koja je ispod rezolucije diodnih lasera u eng. free-running konfiguraciji.



Slika 4.14. Ovisnost pomaka centara pojedinih Rb D2 hiperfinskih apsorpcijskih linija u ovisnosti o jakosti vanjskog magnetskog polja. Točnost očitavanja pomaka procijenjena je na ± 15 MHz i prikazana je simbolom u lijevom gornjem uglu slike. $T=318$ K, $p(\text{Ar})=0.555$ Torr, energija laserskog zračenja $2.9 \mu\text{W}/\text{mm}^2$.

Na slici 4.15. prikazani su opaženi spektri Rb D2 hiperfinskih apsorpcijskih linija pobuđenih linearnom polarizacijom za nekoliko vrijednosti tlakova plemenitog plina argona unutar peći i nekoliko vrijednosti primjenjenog vanjskog magnetskog polja. Spektri prikazani crnom bojom ($B=0$) daju informaciju o širenju hiperfinskih Rb D2 apsorpcijskih linija tlakom. Na spektrima se uz širenje opaža i pomak centara hiperfinskih linija. Povećanjem tlaka centri linija pomiču se prema nižim frkvencijama, odnosno većim valnim duljinama. Ovaj efekt dobro je poznat u literaturi, a posljedica je sudarne interakcije atoma rubidija i atoma plemenitog plina. Stavljanjem atoma rubidija u magnetsko polje, nastaje Zeemanova hiperfina struktura i linije se zbog toga dodatno šire. Povećanje transmisije povećanjem magnetskog polja najizraženije je kod najnižeg tlaka. Svi spektri prikazani na slici izmjereni su za temperaturu pare od 339 K. Vidimo da, povećanjem tlaka dolazi do povećanja apsolutne apsorpcije.



Slika 4.15. Ovisnost hiperfine Rb D2 strukture o tlaku argona za nekoliko vrijednosti vanjskog magnetskog polja. T=339 K, energija laserskog zračenja 2.9 μW/mm².

B) CIRKULARNA POLARIZACIJA LASERSKE ZRAKE

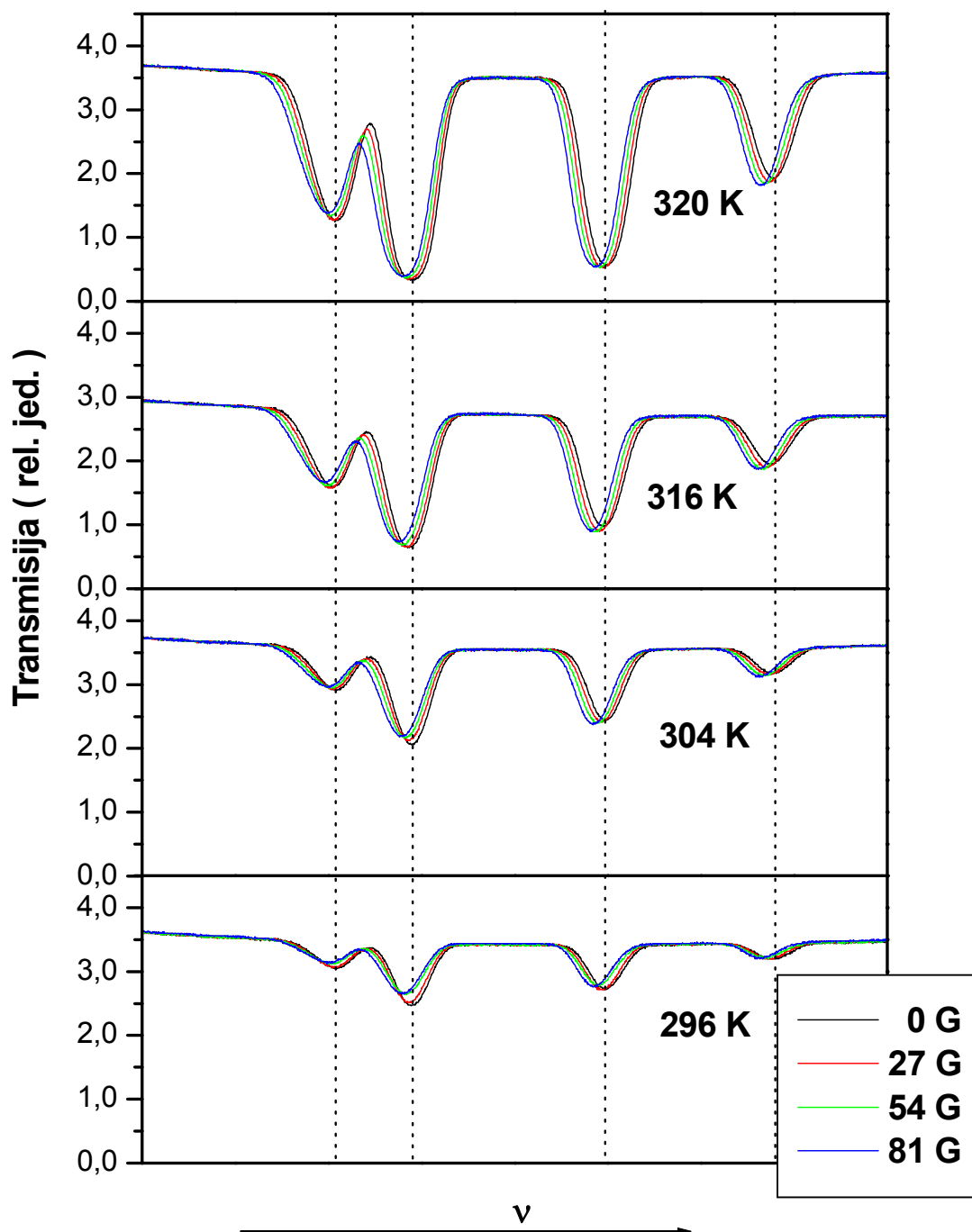
Dipolno dozvoljeni prijelazi kod apsorpcije cirkularno polariziranog zračenja su svi prijelazi kod kojih vrijedi: $\Delta F=0, \pm 1$ i $\Delta m_F=+1$ za σ^+ polarizaciju, odnosno $\Delta m_F=-1$ za σ^- polarizaciju.

Apsorpcijski spektri Rb D2 hiperfine strukture dobiveni apsorpcijom zračenja σ^- polarizacije, u ovisnosti o temperaturi pare, za nekoliko vrijednosti primjenjenog vanjskog magnetskog polja prikazani su na slici 4.16. Povećanjem temperature raste apsorpcija svih hiperfinih komponenata zbog povećanja koncentracije Rb atoma u osnovnom stanju. Na jednoj konstantnoj temperaturi promjenom jakosti vanjskog magnetskog polja opaža se promjena transmisije pojedinih hiperfinih komponenti i pomak vrhova u odnosu na položaje vrha pri $B=0$. Širenje linija vanjskim magnetskim poljem je zanemarivo. Zbog izbornih pravila $\Delta m_F=+1$ ili $\Delta m_F=-1$, istovremeno se odvija samo jedan dipolno dozvoljeni prijelaz, pa cijepanje magnetskih nivoa uzrokuje pomak cijele linije. Iz izmjerenih spektara možemo zaključiti da je pomak centara linija povećanjem vanjskog polja neovisan o temperaturi, međutim iznos smanjenja ili povećanja transmisije ovisi o temperaturi.

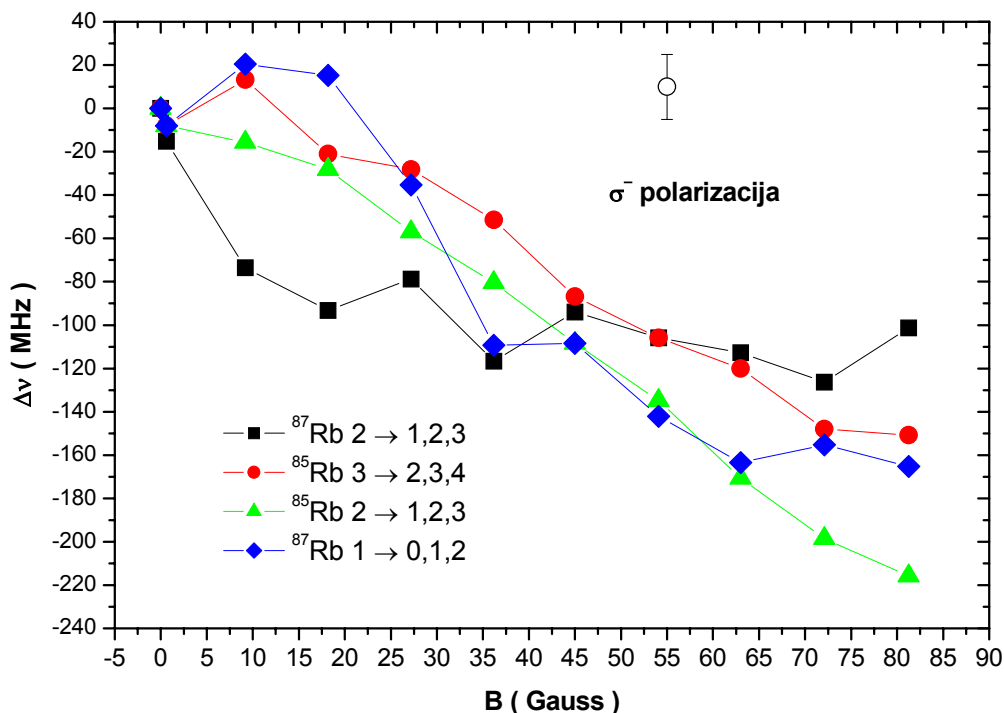
Ovisnost pomaka centara hiperfinih linija za sve četiri komponente o jakosti primjenjenog vanjskog magnetskog polja za apsorpciju svjetlosti σ^- polarizacije prikazana je na slici 4.17. Prikazani pomaci odnose se na pomake od centara linija kada na atome nije primjenjeno vanjsko magnetsko polje. Za magnetska polja veća od 15 Gaussa, povećanjem vrijednosti polja sve linije se pomiču prema manjim frekvencijama. Rezultati za male jakosti polja imaju veliku nepouzdanost zbog toga što se u obzir nije uzela nikakva korekcija magnetskog polja Zemlje i pozadinskih magnetskih polja u laboratoriju. Sa slike je vidljivo da prikazana ovisnost nije linearna, što je direktna posljedica nesimetričnog cijepanja magnetskih nivoa u vanjskom magnetskom polju. Zanimljivo je da, prikazana ovisnost više odstupa od linearnosti za slučaj ⁸⁷Rb atoma, nego u slučaju ⁸⁵Rb atoma. Mijenjanjem polarizacije svjetlosti sa σ^- polarizacije u σ^+ polarizaciju mijenja se i smjer opaženih pomaka vrhova hiperfinih komponenti.

Na slici 4.18. prikazani su apsorpcijski spektri Rb D2 linije dobiveni apsorpcijom cirkularno polarizirane laserske zrake. Laser smo polarizirali desno, σ^+ , ili lijevo σ^- , zakrećući optičku os $\lambda/4$ pločice za 90°. Na slici su prikazani spektri za temperaturu pare od 335 K, tlak argona od 5.37 Torr i nekoliko vrijednosti primjenjenog vanjskog magnetskog polja. Iz slike vidimo da je apsolutni pomak centara linija uzrokovan apsorpcijom σ^+ zračenja manji od pomaka uzrokovanog apsorpcijom σ^- zračenja. Pretpostavljamo, da je ova nejednakost posljedica različite efikasnosti cirkularne polarizacije kada je optička os pločice okrenuta za 90° u odnosu na prvobitni položaj, iako bi opažen efekt mogao biti i posljedica nesimetričnog cijepanja magnetskih nivoa s istim

apsolutnim vrijednostima projekcije ukupne kutne količine gibanja m_F . Kao i u slučaju linearne polarizacije, zbog veoma velikog broja dipolno dozvoljenih prijelaza unutar jedne Dopplerove poluširine nemoguće je provesti kvalitativniju analizu opaženih efekata.



Slika 4.16. Ovisnost hiperfine Rb D2 strukture o temperaturi pare za nekoliko vrijednosti vanjskog magnetskog polja. σ^- polarizacija, $p(\text{Ar}) = 0.514$ Torr, energija laserskog zračenja $2.9 \mu\text{W}/\text{mm}^2$.



Slika 4.17. Ovisnost pomaka centara pojedinih Rb D2 hiperfinih apsorpcijskih linija u ovisnosti o vanjskom magnetskom polju, σ^- polarizacija. Točnost očitavanja pomaka procijenjena je na ± 15 MHz i prikazana je simbolom u desnom gornjem uglu slike. $T=318$ K, $p(\text{Ar})=0.555$ Torr, energija laserskog zračenja $2.9 \mu\text{W}/\text{mm}^2$.

Iz slike 4.18. možemo zaključiti da su utjecaji apsorpcije cirkularne polarizacije na hiperfinu strukturu, povećanjem intenziteta primjenjenog vanjskog magnetskog polja slijedeći:

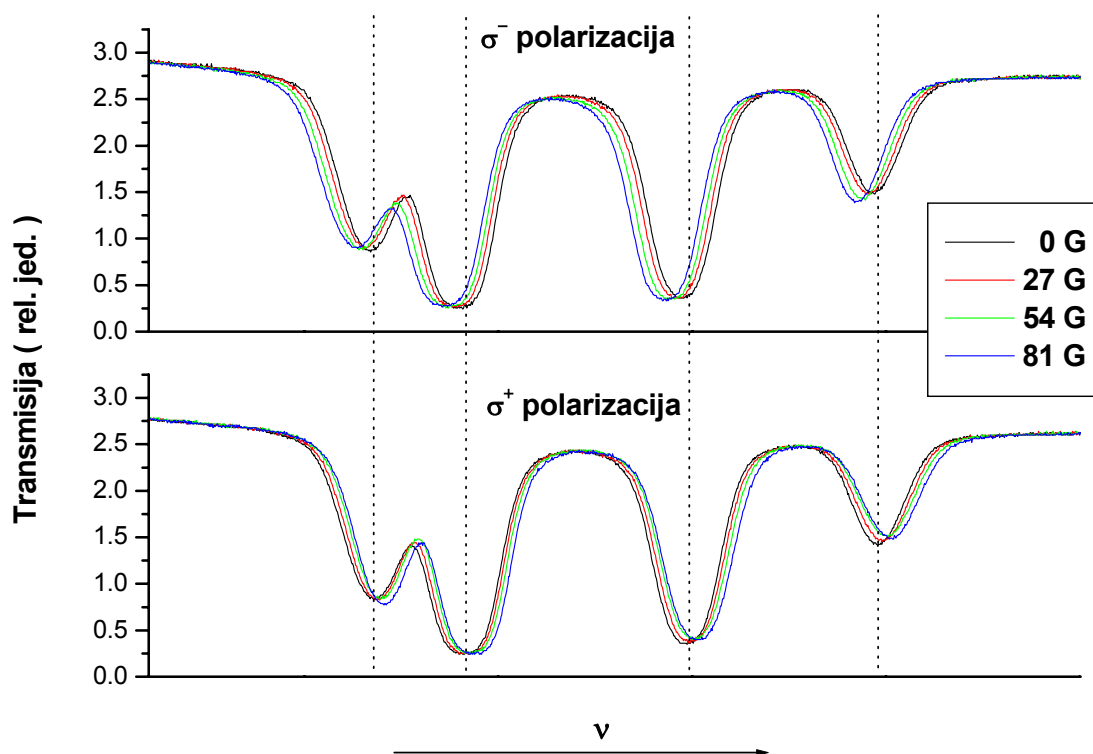
a) σ^+ polarizacija

- pomak centara svih linija hiperfine strukture prema većim frekvencijama
- povećanje transmisije $^{87}\text{Rb } 1 \rightarrow 0,1,2$ i $^{85}\text{Rb } 2 \rightarrow 1,2,3$ hiperfinih komponenti
- smanjenje transmisije $^{87}\text{Rb } 2 \rightarrow 1,2,3$ i $^{85}\text{Rb } 3 \rightarrow 2,3,4$ hiperfinih komponenti

b) σ^- polarizacija

- pomak centara svih linija hiperfine strukture prema manjim frekvencijama
- smanjenje transmisije $^{87}\text{Rb } 1 \rightarrow 0,1,2$ i $^{85}\text{Rb } 2 \rightarrow 1,2,3$ hiperfinih komponenti
- povećanje transmisije $^{87}\text{Rb } 2 \rightarrow 1,2,3$ i $^{85}\text{Rb } 3 \rightarrow 2,3,4$ hiperfinih komponenti

σ^+ i σ^- polarizacija utječu na atome rubidija na isti način, ali u suprotnim 'smjerovima'. Opaženi efekti opisani su u sklopu teorije linearnih opto-magnetskih efekata, a njihovo detaljnije objašnjenje može se pronaći u referenci [121].

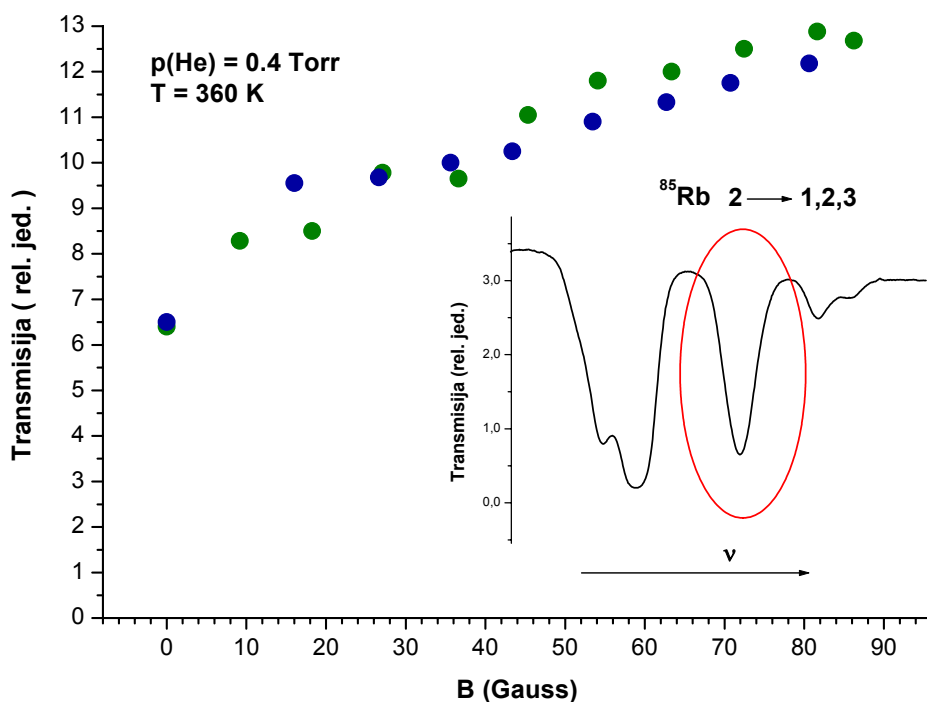


Slika 4.18. Ovisnost hiperfine Rb D2 strukture o σ^- i σ^+ polarizaciji lasera, za nekoliko vrijednosti vanjskog magnetskog polja. $p(\text{Ar}) = 5.37$ Torr $T=335$ K, energija laserskog zračenja $2.9 \mu\text{W}/\text{mm}^2$

Uz prethodno opisane pomake vrhova hiperfinih apsorpcijskih linija, apsorpcijom cirkularno polarizirane svjetlosti dolazi i do promjena u transmisiji promatrane svjetlosti. Kako je za jednu temperaturu širenje magnetskim poljem zanemarivo, promjene u koncentraciji atoma osnovnog stanja uzrokuju promjene u transmisiji vrhova pojedinih hiperfinih komponenti. Slika 4.19. prikazuje ovisnost transmisije, u centru $^{85}\text{Rb } 2 \rightarrow 1,2,3$ hiperfine komponente, o iznosu vanjskog magnetskog polja pri apsorpciji zračenja σ^+ polarizacije. Povećavanjem jakosti vanjskog magnetskog polja povećava se transmisija u centru $^{85}\text{Rb } 2 \rightarrow 1,2,3$ hiperfine komponente. Za polja veća od 10 Gaussa povećanje je linearno. Zbog eksperimentalnih problema s malim poljima, točka $B=0$ može se uzeti kao jako nepouzdana.

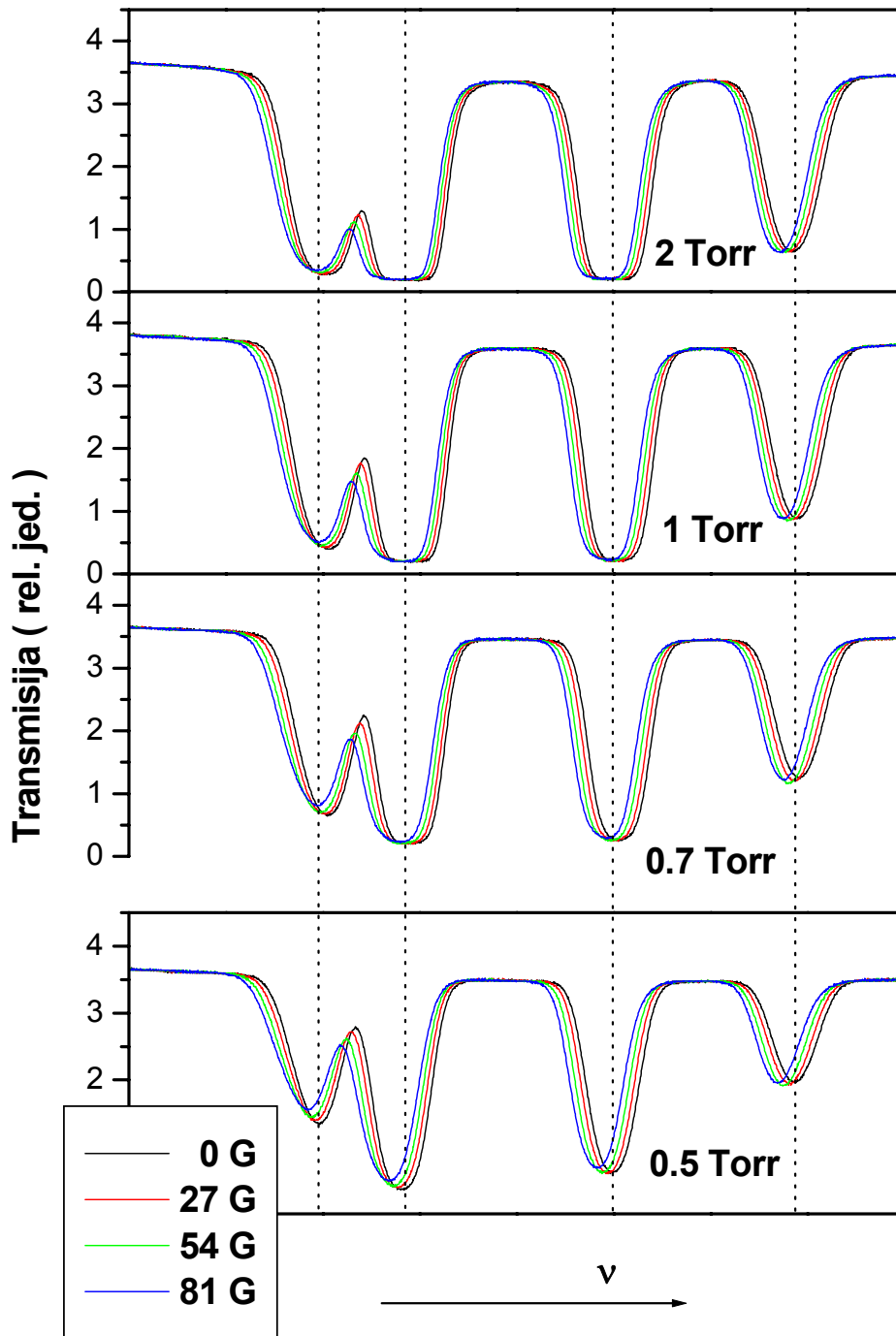
Povećanje transmisije povećanjem jakosti vanjskog magnetskog polja opaža se u CPT eksperimentima i naziva se eng. dark resonances. Ove rezonancije nastaju kod prijelaza s $F_g < F_d$, gdje je F_g ukupna kutna količina gornjeg, pobuđenog stanja, a F_d ukupna kutna količina gibanja donjeg, osnovnog stanja. Diskusija povezana s opažanjima eng. dark resonances analogna je

diskusiji prikazanoj za apsorpciju svjetlosti linearne polarizacije i mogućnosti opažanja eng. reverse dark resonances.



Slika 4.19. Ovisnost transmisije, u centru $^{85}\text{Rb } 2 \rightarrow 1,2,3$ hiperfina komponente, o iznosu vanjskog magnetskog polja pri apsorpciji zračenja σ^+ polarizacije.

Na slici 4.20. prikazani su apsorpcijski spektri Rb D2 hiperfina strukture dobiveni apsorpcijom svjetlosti σ^- polarizacije, u ovisnosti o tlaku plemenitog plina argona, za nekoliko vrijednosti primjenjenog vanjskog magnetskog polja. Sa slike su vidljivi efekti širenja hiperfina linija tlakom plemenitog plina, pomicanje centara linija povećanjem tlaka i povećanjem iznosa magnetskog polja, kao i promjene u transmisiji uzrokovane vanjskim poljem. Povećanjem tlaka plemenitog plina za jednu vrijednost magnetskog polja dolazi do povećanja transmisije, kao i u slučaju apsorpcije linearno polarizirane laserske svjetlosti.



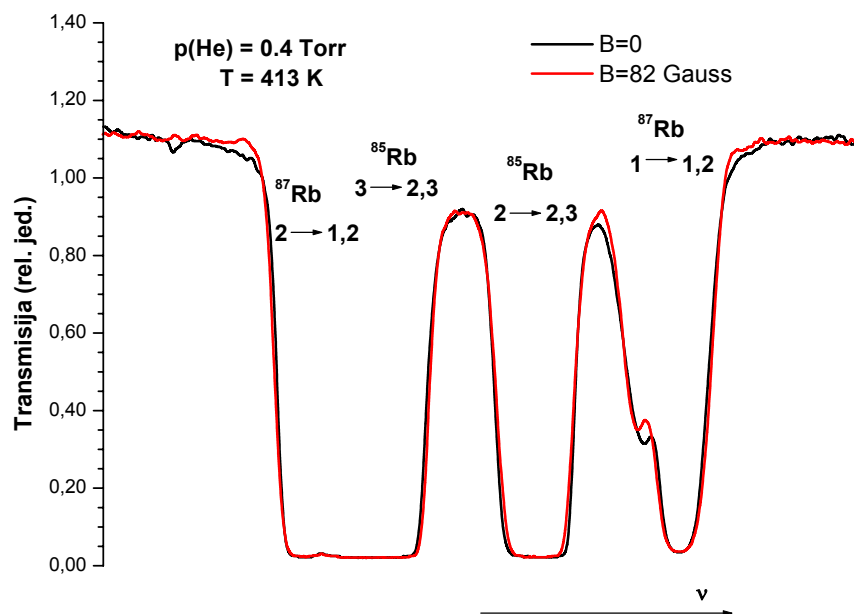
Slika 4.20. Ovisnost hiperfine Rb D2 strukture o tlaku argona za nekoliko vrijednosti vanjskog magnetskog polja. σ polarizacija, $T=339$ K, energija laserskog zračenja $2.9 \mu\text{W}/\text{mm}^2$.

4.1.5. Hiperfina prijelazi Rb D1 linije

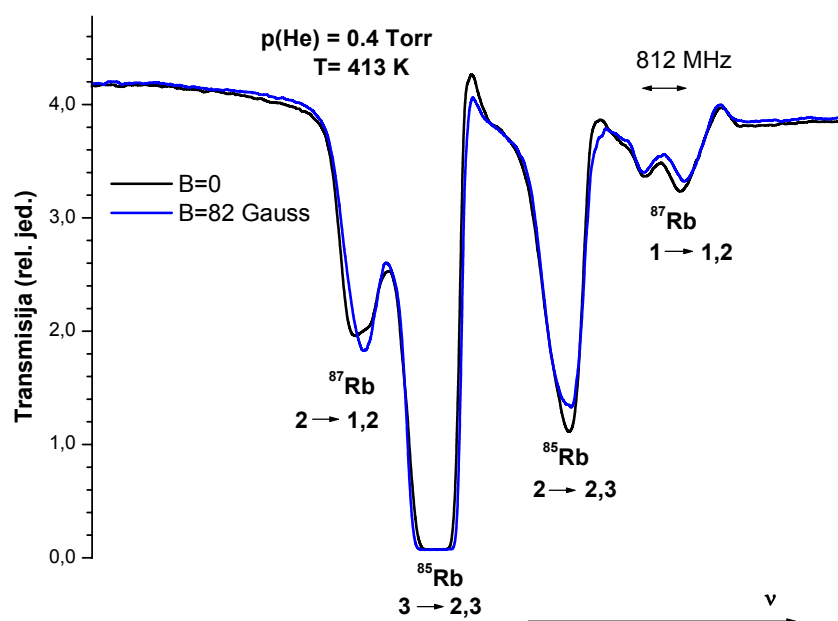
Hiperfina prijelazi Rb D1 linije pobuđivali su se diodnim laserom u eng. free-running konfiguraciji, relativno slabe kvalitete modova s obzirom da se laserska dioda grijala na temperature iznad 50 °C. U ovom eksperimentu imali smo puno problema s tzv. pucanjem modova lasera, tj. laser jednom doveden u rezonanciju vrlo kratko ostaje u tom modu zračenja, on relativno brzo 'preskače' u neki drugi mod zračenja, nakon čega treba ponoviti postupak dovođenja lasera u rezonanciju. Zbog navedenih razloga, nismo bili u mogućnosti ponoviti svu sistematiku mjerenja napravljenju s laserom ugođenim na D2 liniju.

Na slici 4.21. prikazani su apsorpcijski spektri Rb D1 linije ($T=384$ K, $p(\text{He})=0.4$ Torr) dobiveni apsorpcijom linearno polarizirane laserske svjetlosti u uvjetima bez vanjskog magnetskog polja generiranog Hemholtzovim zavojnicama ($B=0$) i sa magnetskim poljem jakosti 82 Gauss. Valna duljina lasera mijenjala se mijenjajući struju kroz lasersku diodu pomoću naponske rampe iz funkcijskog generatora. Zbog velike koncentracije Rb atoma u pari, apsorpcijsko sredstvo je optički debelo, sve četiri komponente hiperfine strukture imaju velike koeficijente apsorpcije. Vanjsko magnetsko polje primjetno utječe na promjenu transmisije vrha smještenog u crvenom krilu ⁸⁷Rb 1→1,2 linije. Spektri prikazani na slici 4.22. nastaju apsorpcijom cirkularno polarizirane laserske svjetlosti. Uvjeti pare i magnetskog polja jednaki su kao u slučaju spektara prikazanih na slici 4.21. Sa slike je vidljivo da pobuđivanjem atoma cirkularnom polarizacijom dolazi do smanjenja koeficijenta apsorpcije za sve četiri linije hiperfine strukture. Smanjenje koeficijenta apsorpcije, odnosno povećanje transmisije laserske zrake rezultat je optičkog pumpanja Rb atoma. Zbog Dopplerove poluširine svake pojedine hiperfine komponente, opaženi efekti rezultat su optičkog pumpanja različitih $(F, m_F) \rightarrow (F', m_{F'})$ magnetskih prijelaza. Jedino ⁸⁵Rb 3→2,3 linija ostaje i dalje optički debela. ⁸⁷Rb 1→1,2 komponenta dobiva dva vrha, tj. mogu se razlučiti ⁸⁷Rb 1→1 i ⁸⁷Rb 1→2 apsorpcijski prijelazi. Udaljenost vrhova iznosi 812 MHz. Linije nemaju lijepi Dopplerov profil, kao u slučaju pobude sa laserom ugođenim na D2 rezonantni prijelaz (na malim tlakovima plemenitog plina). Uzrok može biti saturacija ili nekvalitetni modovi laserskog zračenja. Primjenjeno vanjsko magnetsko polje utječe na oblik apsorpcijskih linija tako da povećava transmisiju ⁸⁷Rb 1→1,2 i ⁸⁵Rb 2→2,3 komponentata i smanjuje transmisiju ⁸⁷Rb 2→1,2 komponente, međutim zbog nestabilnog lasera bilo kakvo daljnje kvalitativno zaključivanje nije moguće provesti. U prikazanim spektrima snaga lasera prije ulaska u peć iznosila je 25 mW, a promjer snopa iznosio je 2.5 mm.

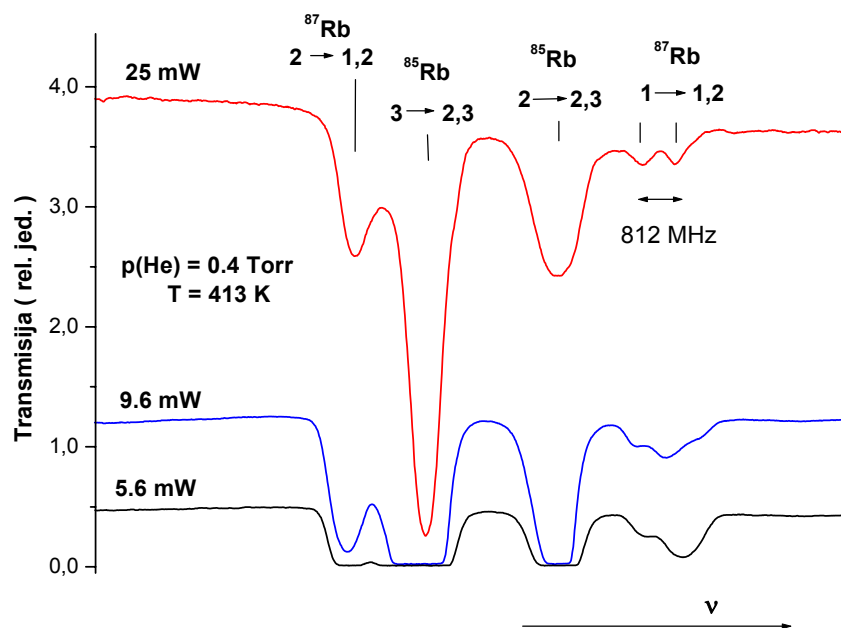
Ovisnost apsorpcijskih spektara o snazi cirkularno polariziranog D1 laserskog zračenja prikazana je na slici 4.23. Koeficijent apsorpcije hiperfinskih prijelaza najmanji je za najveću snagu lasera, što je također posljedica optičkog pumpanja.



Slika 4.21. Apsorpcijski spektri Rb D1 linije dobiveni apsorpcijom lasera linearne polarizacije u uvjetima bez vanjskog magnetskog polja ($B=0$) i s vanjskim magnetskim poljem jakosti 82 Gaussa.



Slika 4.22. Apsorpcijski spektri Rb D1 linije dobiveni apsorpcijom lasera cirkularne polarizacije u uvjetima bez vanjskog magnetskog polja ($B=0$) i s vanjskim magnetskim poljem jakosti 82 Gaussa.



Slika 4.23. Ovisnost apsorpcijskih spektara o snazi cirkularno polariziranog D1 laserskog zračenja.

4.2. Pomak kemijske ravnoteže u $2\text{Rb} \leftrightarrow \text{Rb}_2$ sistemu

Za Rb atome u vakuum, efikasnost optičkog pumpanja D2 prijelaza veća je od efikasnosti optičkog pumpanja D1 prijelaza (vidi poglavlje 4.1.1). Međutim, u realnom eksperimentu spinski orijentirani atomi koji se nalaze u vakuumu jako brzo dolaze do zidova peći gdje se relaksiraju, zbog čega se za efikasno pumpanje u peći uvodi plemeniti plin. Uvođenjem plemenitog plina, sudarima se stvara termalna raspodjela po svim m_F nivoima, efikasnost pumpanja postaje proporcionalna vjerojatnosti prijelaza pojedinih rezonantnih linija. Optičko pumpanje D2 prijelaza pri visokim tlakovima ne daje primjetne efekte, dok optičko pumpanje D1 prijelaza pokazuje značajne efekte u pomicanju naseljenosti pojedinih m_F nivoa osnovnog stanja u odnosu na ravnotežnu naseljenost. Uključivanjem vanjskog magnetskog polja dobivamo os kvantizacije, spinovi atoma uređuju se duž osi kvantizacije.

Optičko pumpanje Rb D1 prijelaza cirkularno polariziranom laserskom svjetlosti pokušali smo iskoristiti za pomicanje konstante ravnoteže u sistemu $\text{Rb}_2 \leftrightarrow 2\text{Rb}$ u smjeru smanjenja dimera. Eksperimentalni postav korišten u tu svrhu prikazan je na slici 4.24. Sistem za optičko pumpanje

Rb atoma opisan je detaljnije u poglavlju 4.1.3, a sastoji se od pumpnog, diodnog lasera cirkularne polarizacije i Helmholtzovih zavojnica. Sistem za monitoriranje Rb₂ molekula sastoji se od probnog lasera (HITACHI nominalno 688 nm na 25°C) ugođenog u Rb₂ X→B molekulska vrpca koji se kroz paru rubidija širi antikolinearno s pumpnim laserom. Probni laser pobuđuje Rb₂ molekule, one radijativno zrače, tako nastala laserom inducirana floescencija skuplja se pod kutem od 90° pomoću sistema leća i Dove prizme na ulaznu pukotinu monokromatora. Daljnji sistem za disperziju i detekciju signala opisan je detaljnije u poglavlju 2.1.3. Monitoriranjem intenziteta laserom inducirane floescencije u prisustvu i bez pumpnog lasera moguće je opažati promjene u broju (koncentraciji) Rb₂ molekula u osnovnom 1(X) ¹Σ_g⁺ stanju. Istovremeno, uz pomoć pomičnog zrcala, moguće je monitorirati transmisiju pumpnog lasera kroz vruće pare rubidija. Eksperimenti su se radili za tlakove helija do 150 Torr.

Mijenjanjem temperature pare i tlaka helija pokušali su se pronaći najbolji uvjeti za efikasnu orijentaciju spina Rb atoma u našem eksperimentalnom sistemu. Efikasnost pumpanja, odnosno parametar orijentacije spina S određivao se transmisijskom metodom i metodom laserom inducirane floescencije. Kada su spinovi atoma potpuno orijentirani $S=1$. U slučaju bez magnetskog polja spinovi atoma raspoređeni su nasumično i $S=0$. Metoda određivanja parametra orijentacije spina metodom laserom inducirane floescencije upotrebljava se na malim temperaturama na kojima nema efekata samoapsorpcije i zarobljavanja zračenja. Parametar orijentacije spina S određuje se iz relacije:

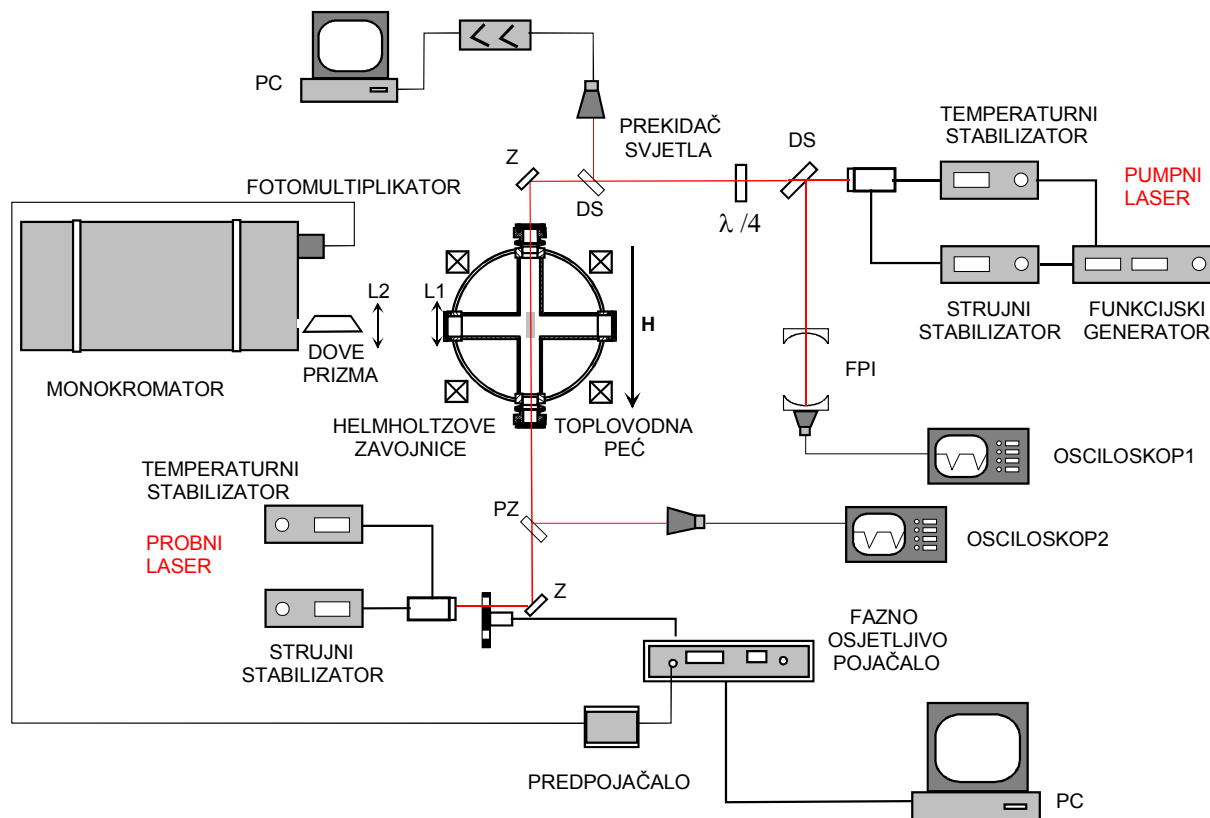
$$S = \frac{I_{LIF}(S=0) - I_{LIF}(S)}{I_{LIF}(S=0)} \quad (4.3)$$

gdje je $I_{LIF}(S=0)$ intenzitet floescencije vrha D1 linije bez prisustva magnetskog polja, a $I_{LIF}(S)$ je intenzitet floescencije uz određenu jakost magnetskog polja.

Na slici 4.25. prikazani su LIF spektri Rb D1 linije, snimljeni za uvjete bez i sa vanjskim magnetskim poljem, za linearnu i cirkularnu polarizaciju pobudne laserske svjetlosti. Spektri su snimljeni za temperaturu pare od 404 K i tlak helija od 0.4 Torr. Valna duljina pobudnog lasera ugođena je tako da za stabilne uvjete temperature, tlaka i polarizacije daje maksimalnu floescenciju. Kako nismo u mogućnosti izmjeriti točnu valnu duljinu pobudnog lasera, pretpostavljamo da je najveća floescencija na ⁸⁵Rb 3→2,3 komponentni koja na slici 4.23. ima najveći koeficijent apsorpcije. Za konstantne uvjete pare, optičko pumpanje cirkularno polariziranom zrakom daje četiri puta veći parametar orijentacije spina nego optičko pumpanje linearno polariziranom zrakom. Parametri orijentacije spina dobiveni optičkim pumpanjem Rb atoma cirkularno polariziranom laserskom svjetlosti, određeni metodom laserom inducirane floescencije za nekoliko temperatura pare rubidija prikazani su u tablici 4.1. Iz tablice je vidljivo

4. Fotodisocijacija Rb₂ molekula metodom optičkog pumpanja

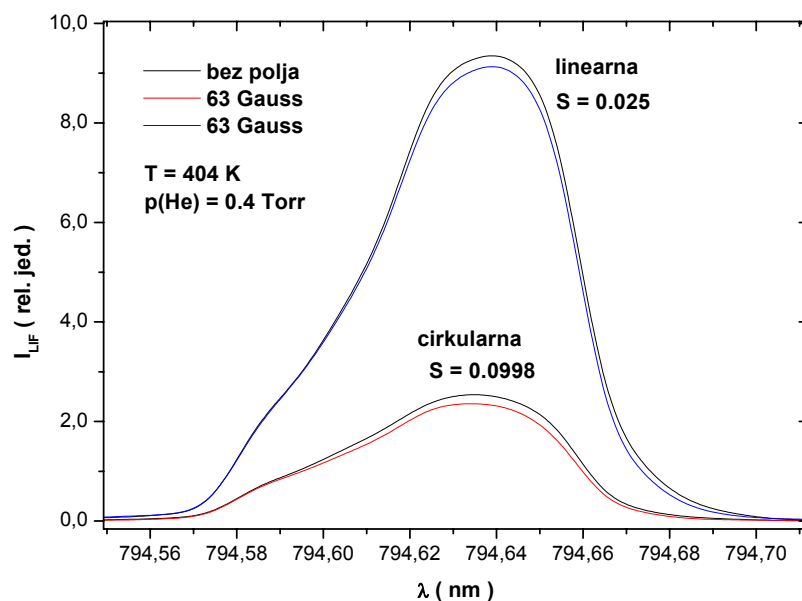
da je za prikazane uvjete parametar S jako ovisan o temperaturi, s maksimumom od 0.283 pri temperaturi od 411 K.



Slika 4.24. Eksperimentalni postav upotrebljavan za opažanje efekata razaranja Rb₂ molekula optičkim pumpanjem Rb atoma cirkularno polariziranom D1 laserskom zrakom. DS - djeljitelj snopa, Z - zrcala, PZ - pomično zrcalo, FPI - Fabry-Perot interferometar.

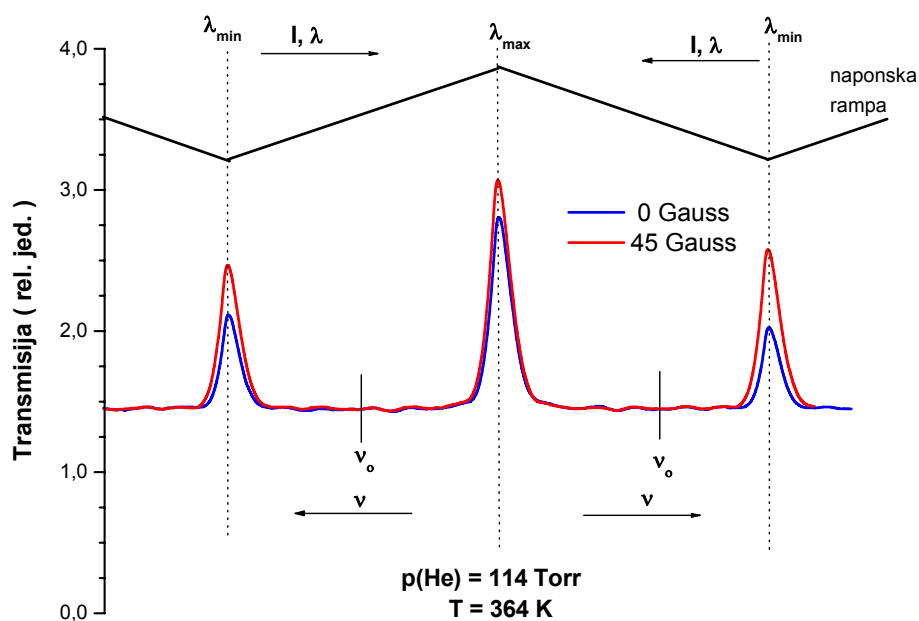
T (K)	S
404	0.0998
411	0.283
415	0.09

Tablica 4.1. Parametri orijentacije S dobiveni optičkim pumpanjem Rb atoma cirkularno polariziranom laserskom svjetlosti određeni LIF metodom. $p(\text{He})=0.4$ Torr.

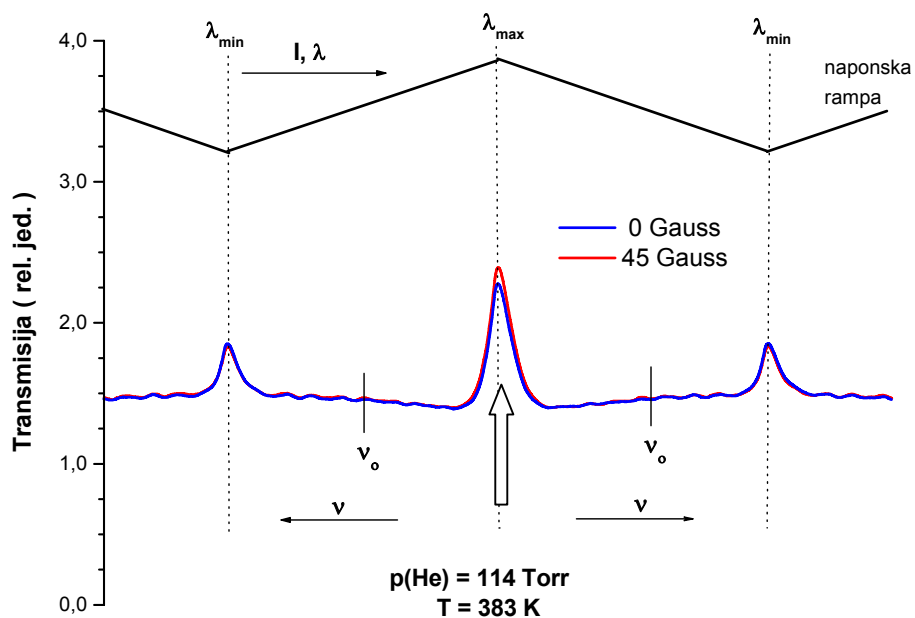


Slika 4.25. LIF spektri Rb D1 linije, snimljeni za uvjete bez i sa vanjskim magnetskim poljem, za linearnu i cirkularnu polarizaciju pobudne D1 linije. Pukotine monokromatora 50 μm .

Mijenjanjem struje kroz lasersku diodu pomoću naponske rampe narinute od funkcijskog generatora mijenjalo se valna duljina pumpnog lasera. Ovisnosti transmisije pumpnog lasera, nakon prolaska kroz vruću paru rubidija, za dvije temperature pare pri tlaku helija od 114 Torr, bez i sa primjenjenim vanjskim magnetskim poljem prikazane su na slikama 4.26. i 4.27. Na tako visokim tlakovima širenje tlakom uzrokuje preklapanje hiperfinskih komponentni, pa se pojedine hiperfine komponente više ne mogu razlučiti. Na slikama su uz apsorpcijske spektre prikazane i odgovarajuće naponske rampe funkcijskog generatora. Promjena valne duljine od λ_{min} do λ_{max} odgovara jednom nagibu rampe. Kada rampa mijenja nagib valna duljina se vraća od λ_{max} do λ_{min} . Prikazano područje mijenjanja valnih duljina je maksimalno područje koje se moglo postići bez pucanja laserskog moda. Kao što je sa slike vidljivo u gotovo cijelom području valnih duljina laser saturira rezonantni prijelaz. Promjene u transmisiji u prisustvu vanjskog polja uočljive su za valne duljine lasera koje su izvan rezonancije tj. u krilima D1 linije. Na većoj temperaturi, zbog veće koncentracije Rb atoma u osnovnom stanju i Dopplerovog širenja povećava se koeficijent apsorpcije, stoga laser saturira rezonantni prijelaz na većim udaljenostima od centra linije nego pri manjim temperaturama. Zbog toga i efekti povezani s magnetskim poljem za isto područje valnih duljina, postaju slabiji.

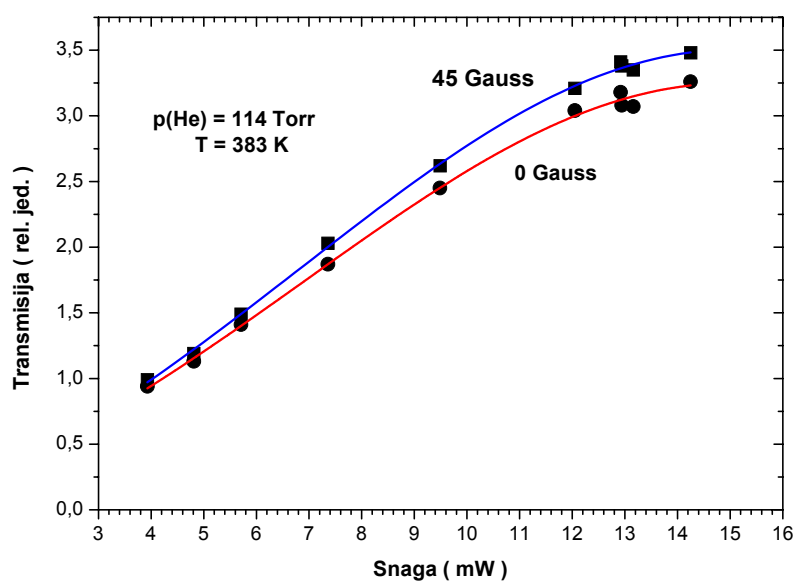


Slika 4.26. Ovisnost transmisije cirkularno polariziranog pumpnog lasera, nakon prolaska kroz vruću paru rubidija o valnoj duljini pumpe, $T=364 \text{ K}$, $p(\text{He})=114 \text{ Torr}$.



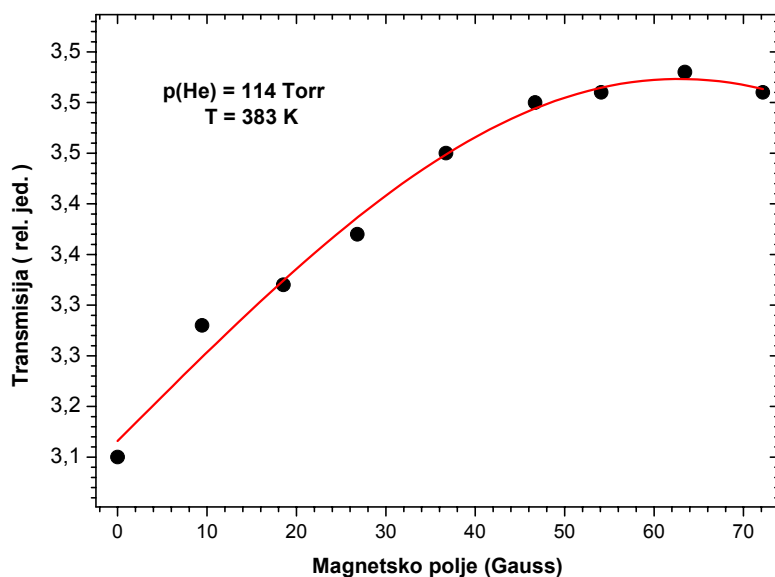
Slika 4.27. Ovisnost transmisije cirkularno polariziranog pumpnog lasera, nakon prolaska kroz vruću paru rubidija o valnoj duljini pumpe, $T=383 \text{ K}$, $p(\text{He})=114 \text{ Torr}$.

Sa slika 4.26. i 4.27. vidljivo je da promjene u intenzitetu transmisije koje su povezane sa spinskom orijentacijom Rb atoma apsorpcijom cirkularno polarizirane svjetlosti ugođene na D1 rezonantni prijelaz ovise o valnoj duljini pumpnog lasera. Kada je pumpni laser ugođen u crveno krilo D1 linije promjene u transmisiji uzrokovane uključivanjem vanjskog magnetskog polja veće su nego u slučaju kada je laser ugođen u plavo krilo rezonantne D1 linije. Na slici 4.28. prikazana je ovisnost transmisije pumpnog lasera o snazi pumpe za konstantne uvjete tlaka helija, temperature ($T=383$ K, $p(\text{He})=114$ Torr) i valne duljine pumpe. Valna duljina pumpe ugođena je u crveno krilo Rb D1 linije, optimirana je na maksimalnu promjenu transmisije pri uključanju vanjskog magnetskog polja (strelica na slici 4.27). Iz prikazane ovisnosti možemo zaključiti da za dane uvjete, lasersko zračenje saturira apsorpcijski prijelaz već za snage pumpe veće od 10 mW. Relativna promjena transmisije pumpnog lasera uzrokovana je orijentacijom Rb atoma i raste s porastom snage pumpe.



Slika 4.28. Ovisnost transmisije pumpnog lasera o snazi pumpnog lasera za laser ugođen u crveno krilo D1 linije.

Ovisnost transmisije pumpnog lasera o jakosti vanjskog magnetskog polja prikazana je na slici 4.29. Eksperimentalni uvjeti u ovom mjerenju jednaki su onima prikazanim na slici 4.28. Povećanjem jakosti magnetskog polja, pri konstantnoj temperaturi pare, tlaku helija i valnoj duljini lasera, povećava se transmisija pumpnog lasera kroz vruće pare rubidija. Za magnetska polja jača od 40 Gaussa dolazi do saturacije, daljnjim povećavanjem polja ne mijenja se transmisija pumpe. Pretpostavljamo da je ovaj efekt povezan s presijecanjem energija različitih magnetskih nivoa.



Slika 4.29. Ovisnost transmisije pumpnog lasera o jakosti magnetskog polja za laser ugođen u crveno krilo rezonantne D1 linije.

Beer-Lambertov zakon za sistem orijentiranih atoma može se izraziti preko relacije:

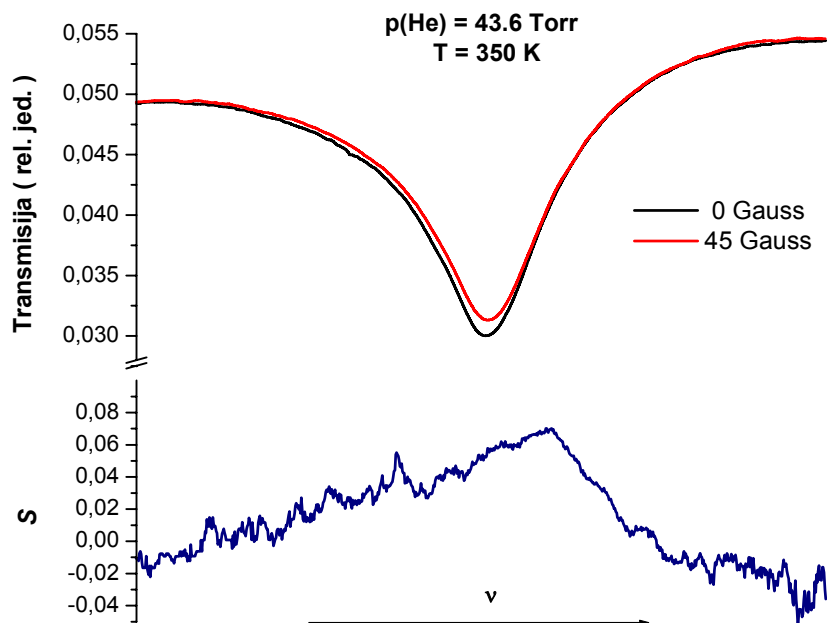
$$I_t^S(\rho) = I_t(\rho = 0) \exp[\alpha l \rho (1 - S)]. \quad (4.4)$$

$I_t^S(\rho)$ je transmisija laserske zrake kroz paru gustoće atoma ρ , koeficijenta apsorpcije α i duljine stupca pare l . Parametar orijentacije spina S , transmisijskom metodom, izračunava se preko relacije 4.5:

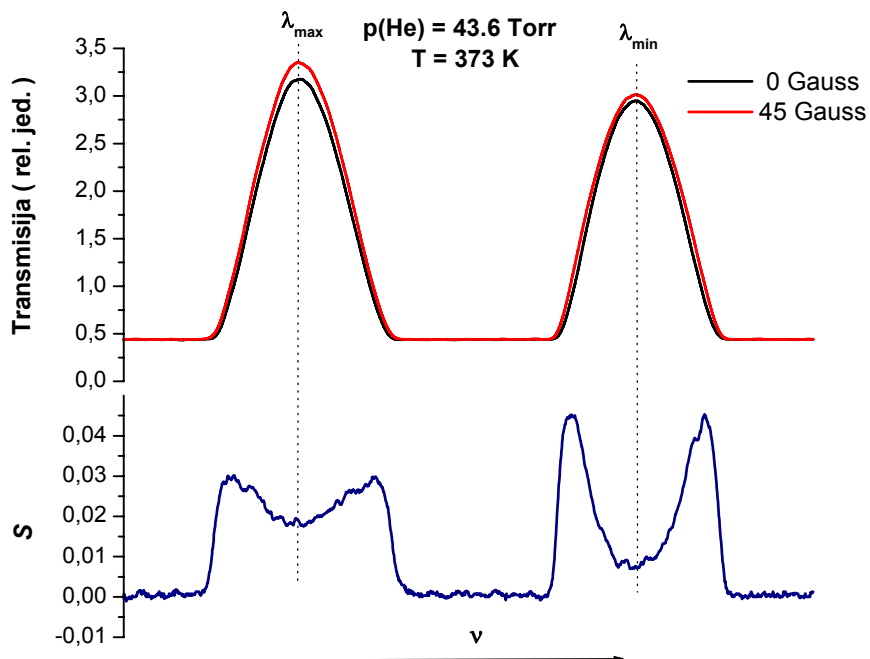
$$S = 1 - \frac{\ln[I_t^S(\rho)/I_t(\rho = 0)]}{\ln[I_t^0(\rho)/I_t(\rho = 0)]} \quad (4.5)$$

$I_t^0(\rho)$ je intenzitet transmisije laserske zrake kada su atomi nasumično orijentirani u prostoru tj. bez uključenog vanjskog magnetskog polja. Izračunati parametri orijentacije spina za dvije temperature pare, pri 43.6 Torr helija prikazani su na slikama 4.30. i 4.31. u ovisnosti o valnoj duljini pumpnog lasera. Sa slika je vidljivo da parametar orijentacije pada s porastom temperature i ovisan je o valnoj duljini pumpnog lasera. Pojavljuje se asimetrija u veličini parametra orijentacije s obzirom da li je valna duljina pumpnog lasera ugođena u crveno ili plavo krilo rezonantne D1 linije. Maksimalnu vrijednost parametra orijentacije, za konstantnu temperaturu pare, postiže se kada je valna duljina pumpnog lasera ugođena u crveno krilo rezonantne D1 linije s valnom duljinom kod koje je sva energija zračenja pohranjena u atomski sistem, ali prijelaz još nije saturiran. U našim eksperimentalnim uvjetima nismo bili u mogućnosti dobiti parametar orijentacije veći od 0.1, što ukazuje na malu efikasnost optičkog pumpanja koja može biti povezana

s raznim procesima relaksacije, nestabilnosti pumpnog lasera, relativno malom snagom pumpnog lasera,...



Slika 4.30. Parametar orijentacije Rb atoma u ovisnosti o valnoj duljini pumpnog lasera. T=350 K, p(He)=43.6 Torr.

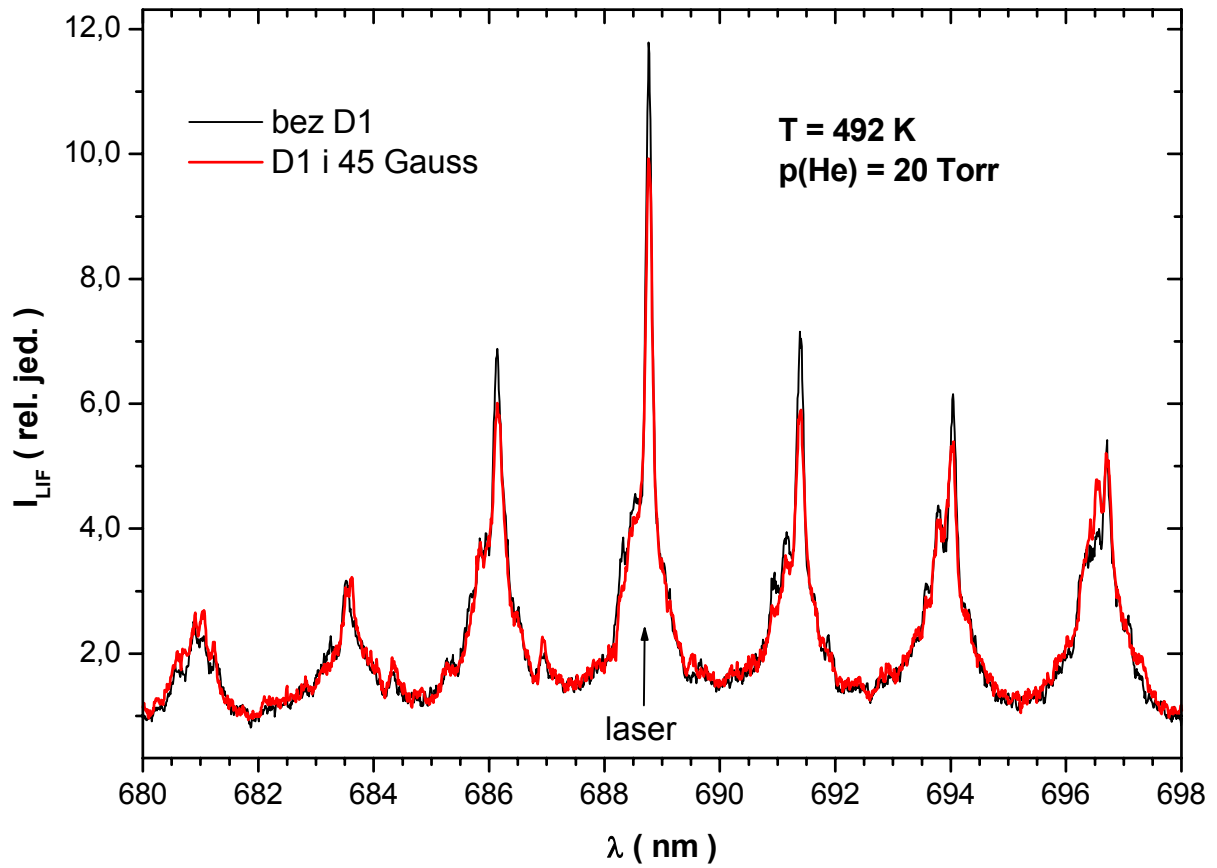


Slika 4.31. Parametar orijentacije Rb atoma u ovisnosti o valnoj duljini pumpnog lasera. T=373 K, p(He)=43.6 Torr.

Pomicanje ravnoteže u Rb₂↔2Rb sistemu u korist smanjenja dimera orijentacijom Rb atoma pomoću apsorpcije cirkularno polarizirane laserske zrake ugođene na rezonantni D1 prijelaz kontrolirali smo pomoću intenziteta laserom inducirane fluorescencije pobuđenih Rb₂ molekula. Probni laser ugođen u Rb₂ X→B vrpcu pobuđivao je Rb₂ molekule. Smanjenje broja molekula u osnovnom stanju, uzrokovano orijentacijom Rb atoma pomoću D1 linije u vanjskom magnetskom polju, odrazilo bi se kao smanjenje LIF signala. Za razne temperature pare i tlakove helija istraživali su se LIF spektri u uvjetima Rb atoma nasumično orijentiranih (bez D1 i magnetskog polja) i orijentiranih Rb atoma (sa D1 i magnetskim poljem).

Na slici 4.32. prikazani su prethodno opisani LIF spektri snimljeni za paru na T=492 K i p(He)=20 Torr. Na pojedinim Rb₂ emisijskim linijama uočava se promjena u intenzitetu LIF signala kada se uz probu u paru pusti pumpna zraka cirkularne polarizacije ugođena na rezonantni D1 prijelaz. Iako bismo ovakvo ponašanje očekivali u slučaju disocijacije molekula orijentacijom Rb atoma, dobivene rezultate treba uzeti s oprezom. Postoji nekoliko razloga koji bi mogli utjecati na dobiveni signal, a nemaju nikakve veze s fotodisocijacijom molekula, npr. nestabilna valna duljina probnog lasera, dodatno grijanje pare uključivanjem Helmholtzovih zavojnica,...

Kako za opaženi efekt nismo bili u mogućnosti provesti daljnju sistematiku zbog tehničkih problema s pumpnim laserom, ne možemo biti sigurni da je opaženo smanjenje LIF signala posljedica disocijacije Rb₂ molekula. Nadamo se da ćemo uz poboljšanje eksperimentalnih uvjeta uspjeti ponoviti i detaljnije ispitati opaženi efekt, međutim taj dio izlazi iz eksperimentalnih okvira ovog rada.



Slika 4.32. Dio spektra LIF u okolini pobudnog lasera snimljen sa i bez pumpnog lasera. Pumpni laser - crveno krilo Rb D1 linije, probni laser - Rb₂ X→B vrpca, 688.8 nm.

II Zaključak

Pomicanje konstante kemijske ravnoteže bilo u smjeru povećanja dimera (fotoasocijacija) ili u smjeru povećanja atoma (fotodisocijacija) ima vrlo velike primjene u nizu eksperimenata gdje atomi ili molekule predstavljaju smetnju. Kada bi se uspjela povećati efikasnost fotoasocijacije (fotodisocijacije) bila bi uklonjena smetnja iz sistema koji se istražuje, pa bi i dobiveni rezultati bili puno precizniji i pouzdaniji. U sklopu ovog rada po prvi put su se primjenile neke od nedavno razvijenih metoda na sistem rubidija.

Pokazano je da opaženi K_2 , Rb_2 i Cs_2 ionski sateliti nastaju fotoasocijacijom atoma alkalija u $(9)0_g^+$ i $(8)0_u^+$ vezana molekulska stanja smještena na velikim međunuklearnim udaljenostima. U slučaju para kalija i rubidija glavni doprinos opaženim satelitima dolazi zbog $(1)1_u \rightarrow (9)0_g$ molekulskih prijelaza. U slučaju para cezija, u stvaranju ionskih satelita pored $(1)1_u \rightarrow (9)0_g$ prijelaza sudjeluju i $(1)0_g^+ \rightarrow (8)0_u^+$ molekulski prijelazi. Fotoasocijacijom ultrahladnih atoma cezija u potencijalne jame $(9)0_g^+$ i $(8)0_u^+$ molekulskih stanja mogle bi se vrlo efikasno stvarati ultrahladne Cs_2 molekule. Od svih opaženih satelita najzanimljiviji je rubidijev satelit zbog relativno duboke jame pobuđenog $(9)0_g^+$ stanja. Fotoasocijacijom ultrahladnih atoma rubidija u navedenu potencijalnu jamu stvarale bi se pobuđene, ultrahladne Rb_2 molekule, veoma zanimljivih fizikalnih i kemijskih svojstava. Takve molekule u području velikih međunuklearnih udaljenosti do sada nisu opažene i naša je pretpostavka da je upravo $(9)0_g^+$ molekulsko stanje u rubidiju pogodno za njihovo opažanje.

Jedna od metoda detekcije ultrahladnih molekula stvorenih fotoasocijacijom dva ultrahladna atoma je ionizacija. $2\ ^3\Pi_g$ stanje koristi se kao međustanje u procesu ionizacije. Emisija $2\ ^3\Pi_g \rightarrow 1(a)\ ^3\Sigma_u$ tzv. difuzna vrpca dugo je godina predlagana kao dobar medij za ostvarivanje laserske akcije u alkalijima. Ispitivani su procesi koji učestvuju u naseljavanju $Rb_2\ 2\ ^3\Pi_g$ stanja pri $5s_{172} \rightarrow 5p_{3/2}$ i $5s_{172} \rightarrow 6p_{3/2}$ rezonantnim pobudama atoma rubidija. Pokazano je da su za to odgovorna dva procesa, koja se ističu ovisno o eksperimentalnim uvjetima pare. Prvi proces naziva se atomski kanal, a uvjetovan je naseljavanjem $Rb(4d)$ asimptote. Drugi proces naziva se molekulski kanal kod kojeg u naseljavanju $2\ ^3\Pi_g$ stanja učestvuju Rb_3^+ ioni. Atomski kanal ovisan je o tlaku plemenitog plina argona i dominantan je za male tlakove. Molekulski kanal postaje

dominantan na višim tlakovima, a povećanjem tlaka plemenitog plina nadjačava atomski kanal na sve nižim koncentracijama rubidija.

Za fotodisocijaciju Rb_2 dimera u osnovnom stanju primjenjivale su se dvije metode.

Fotodisocijacijom Rb_2 molekula u osnovnom stanju laserom ugođenim u krilo Rb D2 rezonantne linije izmjerila se maksimalna efikasnost disocijacije od 4%. Mjerene su ovisnosti efikasnosti disocijacije o valnoj duljini i snazi pumpnog lasera, temperaturi pare rubidija i tlaku plemenitog plina u toplovodnoj peći. Efikasnost disocijacije raste linearno s povećanjem snage pumpnog lasera. Maksimalna efikasnost disocijacije izmjerena je za valnu duljinu pumpnog lasera ugođenu u krilo rezonantnog prijelaza, koja odgovara uvjetima gotovo neprozirne pare. Uvođenjem plemenitog plina argona u peć smanjuje se efikasnost disocijacije Rb_2 molekula. Maksimalna snaga pumpnog lasera kojim se vršila disocijacija iznosila je oko 43 mW. Zaključeno je da se značajniji efekti disocijacije mogu opaziti poboljšanjem karakteristika pumpnog lasera: veće snage i kontinuirano mijenjanje valne duljine bez preskakanja modova.

Istraživalo se optičko pumpanje atoma Rb cirkularno i linearno polariziranom laserskom svjetlosti ugođenom na Rb D1 i D2 rezonantne prijelaze. Mjerila se ovisnost hiperfine strukture Rb D2 linije o polarizaciji laserske zrake, temperaturi pare rubidija, tlaku argona, jakosti primjenjenog magnetskog polja. Opaženo je širenje hiperfinskih linija (tlakom, temperaturom i poljem), pomicanje njihovih vrhova (tlakom i poljem), te promjena u iznosu transmisije (temperaturom i poljem).

U procesu fotodisocijacije Rb_2 molekula optičkom orijentacijom atoma rubidija glavnu ulogu ima optičko pumpanje Rb atoma cirkularno polariziranom D1 linijom u prisustvu vanjskog magnetskog polja. Za određene eksperimentalne uvjete izmjeren je parametar optičke orijentacije spina za optičko pumpanje Rb atoma cirkularno polariziranom D1 svjetlosti. Opažena je do sada nepoznata asimetrija u iznosu parametra orijentacije spina u odnosu na pumpanje plavog ili crvenog krila Rb D1 linije. Izmjerena orijentacija spina atoma rubidija na temperaturama pare kod kojih je moguće opažati Rb_2 molekule LIF metodom za približno 50 Torr plemenitog plina helija u peći manja je od 0.1. Povećanje orijentacije spina moglo bi se postići za paru generiranu u toplovodnim pećima ili kivetama obloženim nekim reflektivnim materijalom (npr. parafin u tankom sloju). Pri sudaru spinski orijentiranih atoma s tako pripremljenim zidovima peći ili kiveta ne dolazi do efikasne relaksacije kao u slučaju zidova od nehrđajućeg čelika. Opazio se efekt disocijacije Rb_2 molekula optičkom orijentacijom Rb atoma, međutim dobiveni se efekt nije mogao detaljnije istražiti zbog tehničkih problema s pumpnim laserom. Usavršavanjem eksperimentalne aparature u vidu poboljšanja spektralnih karakteristika pumpnog lasera i primjenom peći ili kiveta obloženih tankim slojem parafina može se očekivati značajna fotodisocijacija Rb_2 molekula.

III Literatura

- [1] J.D. Miller, R.A. Cline i D.J. Heinzen, *Phys. Rev. A* **47**, R4567 (1993).
- [2] W. Ketterle, K.B. Davis, M.A. Joffe, A. Martin i D.E. Pritchard, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 253 (1993).
- [3] K. Lindquist, M. Stephens i C. Weiman, *Phys. Rev. A* **46**, 4082 (1992).
- [4] K. Niemax i G. Pichler, *J. Phys. B* **8**, 2718 (1975).
- [5] M. Movre i G. Pichler, *J. Phys. B* **10**, 2631 (1977).
- [6] D. Veža, M. Movre i G. Pichler, *J. Phys. B* **13**, 3605 (1980).
- [7] C.G. Carrington i A. Gallagher, *Phys. Rev. A* **10**, 1464 (1974).
- [8] D. Veža, R. Beuc, S. Milošević i G. Pichler, *Eur. Phys. J. D* **2**, 45 (1998).
- [9] R. Beuc, H. Skenderović, T. Ban, D. Veža, G. Pichler i W. Meyer, *Eur. Phys. J. D* **15**, 209 (2001).
- [10] T. Ban, H. Skenderović, R. Beuc, I. Krajcar Bronić, S. Rousseau, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon i G. Pichler, *Chem. Phys. Lett.* **345**, 423 (2001).
- [11] D.H. Sarkisyan, A.S. Sarkisyan i A.K. Yalanusyan, *Appl. Phys. B* **66**, 241 (1998).
- [12] T. Ban, S. Ter-Avetisyan, R. Beuc, H. Skenderović i G. Pichler, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 110 (1999).
- [13] T. Ban, H. Skenderović, R. Beuc i G. Pichler, *Europhys. Lett.* **48**, 378 (1999).
- [14] T. Ban, H. Skenderović, S. Ter-Avetisyan i G. Pichler, *Appl. Phys. B* **72**, 337 (2001).
- [15] T. Ban, *Magistarski rad*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2000.
- [16] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy: Basics Concepts and Instrumentation* (Springer, New York, 1996).
- [17] G. Herzberg, *Molecular spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950).
- [18] S. Rousseau, A.R. Allouche i M. Aubert-Frecon, neobjavljeno.
- [19] C.E. Moore, *Atomic Energy Levels*, NSRDS-NBS 35, 125 (1971).
- [20] J.V. Neumann i E. Wigner, *Physik. Z.* **30**, 467 (1929).
- [21] M. Foucrault, Ph. Millie i J.P. Daudey, *J. Chem. Phys.* **96**, 1257 (1992).
- [22] I.I. Sobelman, L.A. Vainshtein i E.A. Yukov, *Excitation of Atoms and Broadening of Spectral Lines* (Springer-Verlag, New-York, 1981).
- [23] R. Beuc, *Disertacija*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 1993.
- [24] R. Beuc i V. Horvatić, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **13**, 3605 (1980).

- [25] R. Beuc, H. Skenderović, T. Ban, D. Veža, G. Pichler i W. Meyer, *Eur. Phys. J. D* **15**, 209 (2001).
- [26] M. Marinescu i A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **52**, 311 (1995).
- [27] I.D. Petrov, V.L. Sukhorukov i H. Hotop, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 973 (1999).
- [28] M. Marinescu i A. Dalgarno, *Z. Phys. D* **36**, 239 (1995).
- [29] G. Hadinger, G. Hadinger, O. Bouty i M. Auber-Frécon, *Phys. Rev. A* **50**, 1927 (1994).
- [30] K. Orlovsky, V. Grushevsky i A. Ekers, *Eur. Phys. J. D* **12**, 133 (2000).
- [31] S. Magnier, M. Aubert- Frécon, O. Bouty, F. Masnou-Seeuws, Ph. Millie i V.N. Ostrovsky, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 1723 (1994)
- [32] NIST, baza podataka atomske i molekulske fizike, <http://www.nist.gov/srd/phys.htm>.
- [33] I.D. Petrov, V.L. Sukhorukov i H. Hotop, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 973 (1999).
- [34] D.L. Moores i D. W. Norcross, *Phys. Rev. A* **10**, 1646 (1974).
- [35] A.A. Radcig i B.M. Smirnov, *Parametry atomov i atomnyh ionov* (Energoatomizdat, Moskva, 1986)
- [36] S. Magnier, *Disertacija*, 1993
- [37] R. Beuc, privatno komuniciranje.
- [38] J. Schlejen, J.P. Woerdman, J.J. de Groot, *J. Phys. B* **20**, L367 (1987).
- [39] M.-L. Almazor, O. Dulieu, M. Elbs, E. Tiemann i F. Masnou-Seeuws, *Eur. Phys. J. D* **5**, 237 (1999).
- [40] R. Gupta, W. Happer, J. Wagner i E. Wennmyr, *J. Chem. Phys.* **68**, 799 (1978).
- [41] G. Pichler, S. Milošević, D. Veža i R. Beuc, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16**, 4619 (1983).
- [42] J. P. Woerdman, *Opt. Comm.* **26**, 216 (1978).
- [43] D. Xing, K. Ueda i H. Takuma, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2960 (1992).
- [44] A. Fioretti, C. Amiot, C.M. Dion, O. Dulieu, M. Mazzoni, G. Smirne i C. Gabbanini, *Eur. Phys. J. D* **15**, 189 (2001).
- [45] C.M. Dion, O. Dulieu, D. Comparat, W. de Souza Melo, N. Vanhaecke, P. Pillet, R. Beuc, S. Milošević i G. Pichler, *European Physical Journal D.* **18**, 365 (2002).
- [46] S. Milošević, *The Physics of Ionized Gases*, Spig 88, (Nova Science Publishers, New York 1988).
- [47] S. Milošević i G. Pichler, *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters* **1**, 223 (1986).
- [48] S. Milošević, G. Pichler, R. Düren i E. Hasselbrink, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 145 (1986).
- [49] C.R. Vidal i J. Cooper, *J. Appl. Phys.* **40**, 3370 (1969).
- [50] C.R. Vidal, *Experimental Methods in the Physical Sciences* (Academic Press, New York, 1996).
- [51] D. Aumiler, *Diplomski rad*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2002.
- [52] F. Spiegelmann, D. Pavolini i J-P Daudey, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 2465 (1989).

- [53] C. Amiot, O. Dulieu i J. Vergés, *Phys. Rev. Lett* **83**, 2316 (1999).
- [54] C. Amiot i J. Vergés, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 91 (1997).
- [55] A. N. Nesmeyanov, *Vapor Pressure of Elements* (Academic Press, New York, 1963).
- [56] G. Pichler, S. Milošević, D. Veža i D. Vukičević, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16**, 4633 (1983).
- [57] C.Y.R. Wu i J.K. Chen, *Opt. Commun.* **44**, 100 (1982).
- [58] L. Barbier i M. Chéret, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16**, 3213 (1983).
- [59] L. Caiyan, A. Ekers, J. Klavins i M. Jansons, *Physica Scripta* **53**, 306 (1996).
- [60] Zh.L. Shvegzhda, S.M. Papernov i M.L. Janson, *Chem. Phys. Lett.* **101**, 187 (1983).
- [61] G.V. Pitatelev i V.I. Lukashenko, *Optics Comm.* **55** 110, (1985).
- [62] C. Gerald Carrington i A. Gallagher, *Phys. Rev. A* **10** 1464, (1974).
- [63] M.-L. Almazor, F. Masnou-Seeuws, O. Dulieu, R. Beuc i G. Pichler, *Eur. Phys. J. D*, **15**, 355 (2001).
- [64] C. Gabbanini, A. Fioretti, A. Lucchesini, S. Gozzini i M. Mazzoni, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2814 (2000).
- [65] R.F. Gutterres, C. Amiot, A. Fioretti, C. Gabbanini, M. Mazzoni i O. Dulieu, *Phys. Rev. A* **66**, 4502 (2002).
- [66] E.J. Breford i F. Engelke, *Chem. Phys. Lett.* **75**, 132 (1980).
- [67] J.M. Brom i H.P. Broida, *J. Chem. Phys.* **61**, 982 (1974).
- [68] L.T. Xiao, C.Y. Li, S.Q. Guo, S.T. Jia i G.S. Zhou, *Appl. Phys. B* **68**, 727 (1999).
- [69] Li Li, R.V. Field, *J. Phys. Chem.* **87**, 3020 (1983).
- [70] H. Skenderović, *Disertacija*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 1999.
- [71] D. Veža, S. Milošević i G. Pichler, *Opt. Commun.* **56**, 172 (1985).
- [72] Yu P. Korchevoi, V.I. Lukashenko i S.N. Lukashenko, *Phys. Scr.* **19**, 271 (1979).
- [73] J.T. Bahns i W.C. Stwalley, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 826 (1984).
- [74] D. Xing, K. Ueda i H. Takuma, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2960 (1992).
- [75] S. Shahdin, M.A. Gondal i S. M. Sharada, *Optics Comm.* **71**, 65 (19889)
- [76] G.H. Jeung, M. Broyer i P. Labastie, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 494 (1990).
- [77] K.K. Verma, J.T. Bahns, A.R. Rajaei-Rizi, W.C. Stwalley i W.T. Zemke, *J. Chem. Phys.* **78**, 3599 (1983).
- [78] S. Martin, J. Chevalere, S. Valignat, J.P. Perrot, M. Broyer, B. Cabaud i A. Hoareau, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 235 (1982).
- [79] W.C. Stwalley i J.T. Bahns, *Laser and Particle Beams* **11**, 185 (1993).
- [80] V. Horvatić, *Magistarski rad*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 1993.

- [81] E. Caliebe i K. Niemax, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **12**, L45 (1979).
- [82] W.L. Wiese i G.A. Martin, NSRDS-NBS **68**, (1980).
- [83] P. Kowalczyk, S. Milošević i G. Pichler, Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters **11**, 213 (1989).
- [84] D. Veža i C.J. Sansonetti, Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters **22**, 463 (1992).
- [85] J.L. Hall, IEEE J. Quantum Electron. **2**, 361 (1966).
- [86] D. Cotter, D.C. Hanna i R. Wyatt, Opt. Commun. **16**, 256 (1976).
- [87] W. Happer, Phys. Rev. C **36**, 2244 (1987).
- [88] W.D. Phillips i C. Cohen-Tannoudji, Physics Today **43**, **33** (1990).
- [89] W. Ketterle, Physics Today **52**, 30 (1990).
- [90] M.H. Anderson, J.R. Ensher, M.R. Matthews, C.E. Wieman i E.A. Cornell, Science **269**, 198 (1995).
- [91] M.A. Bouchiat, J. Guéna, Ph. Jacquier i M. Lintz, Chem. Phys. Lett. **199**, 85 (1992).
- [92] M.A. Bouchiat, J. Guéna, Ph. Jacquier i M. Lintz, Opt. Commun. **104**, 157 (1993).
- [93] S. Milosević, R. Beuc i G. Pichler, Applied Physics B-Photophysics & Laser Chemistry **B41**, 135 (1986).
- [94] M. Lintz i M.A. Bouchiat, Phys. Rev. Lett. **80**, 2570 (1997).
- [95] C. Amiot, J. Chem. Phys. **93** (1990).
- [96] A. Kastler, Acta Phys. Polon. **34**, 693 (1968).
- [97] R. Bernheim, *Optical Pumping, An Introduction* (Benjamin, New York, 1965).
- [98] R.A. Bernheim, C. He, G. Alzetta, J. Chem. Phys. **92**, 5959 (1990).
- [99] C. He i R.A. Bernheim, J. Chem. Phys. **95**, 8131 (1991).
- [100] R.J. Hoobler i R.A. Bernheim, Phys. Rev. A **57**, 1967 (1998).
- [101] H.G. Weber i M. Stock, Physics Letters **50A**, 343 (1974).
- [102] R. Huber i H.G. Weber, Chem. Phys. **37**, 173 (1979).
- [103] M. Komptisas i H.G. Weber, Chem. Phys. Lett. **35**, 277 (1975).
- [104] G. Alzetta, A. Gozzini i L. Moi, C.R. Acad. Sci. Paris **274**, 39 (1972).
- [105] M. Allegrini, P. Bicchi i S. Gozzini, J. Chem. Phys. **82**, 457 (1985).
- [106] J.J. Ho, C. Wang i R.A. Bernheim, J. Chem. Phys. **89**, 2635 (1988).
- [107] R.A. Bernheim i J.H. Xu, Phys. Rev. Lett. **83**, 3394 (1999).
- [108] W. Happer, Reviews of Modern Physics **44**, 169 (1972).
- [109] A. Corney, *Atomic and Laser Spectroscopy* (Oxford University Press, London 1977).
- [110] H. Dehmelt, Phys. Rev. **105**, 1487 (1957).

- [111] Y. Dancheva, G. Alzetta, S. Cartaleva, M. Taslakov i Ch. Andreeva, *Opt. Commun.* **178**, 130 (2000)
- [112] J. Alnis, *Disertacija*, Sveučilište u Lundu, Lund 2000, Švedska.
- [113] H.S. Lee, S.H. Yang, Y.B. Kim, S.E. Park, H. Cho i J.D. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 276 (1996).
- [114] M. Stähler i ostali, *Opt. Lett.* **16**, 1472 (2002).
- [115] V.M. Entin, I.I. Ryabtsev, A.E. Boguslavsky i Y.V. Brzhazovsky, *Opt. Commun.* **207**, 201 (2002).
- [116] D. Wang i ostali, *Europhysics Letters* **54**, 456 (2001).
- [117] H. Van Kampen, V.A. Sautenkov, E.R. Eliel i J.P. Woerdman, *Opt. Commun.* **180**, 81 (2000).
- [118] X.M. Su, P. Dong, J.Y. Gao i K. Muraoka, *Eur. Phys. J. D.* **12**, 193 (2000).
- [119] J. Alnis i M. Auzinsh, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 3889 (2001).
- [120] D.F. Phillips, A. Fleischhauer, A. Mair i R.L. Walsworth, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 783 (2001).
- [121] D. Budker i ostali, *Rev. of Modern Phys.* **74**, 1153 (2002).

IV Sažetak

U radu se istražuju procesi povezani s utjecajem laserske svjetlosti na metalnu paru alkalija u vidu povećanja ili smanjenja koncentracije dimera u pari. Mogućnost kontroliranja koncentracije dimera u pari pomoću lasera predstavlja veliki izazov. Postoje mnogobrojni eksperimenti kod kojih prisustvo dimera u pari predstavlja smetnju. S druge strane postoji niz eksperimenata u kojima se istražuju procesi povezani s dimerima, povećavanje koncentracije dimera doprinosi točnijim eksperimentalnim rezultatima.

Fotoasocijacija je jedna od najvažnijih tehnika u stvaranju ultrahladnih molekula. U ovom se radu istraživala fotoasocijacija (na termičkim energijama) dva atoma K, Rb i Cs u vezane potencijalne jame smještene na velikim međunuklearnim udaljenostima. Kao posljedica procesa fotoasocijacije u eksperimentalnim se spektrima opažaju K_2 , Rb_2 i Cs_2 ionski sateliti smješteni u krilima drugog rezonantnog dubleta atoma K, Rb i Cs. Napravljene su poluklasične teorijske simulacije opaženih ionskih satelita. Diskutirano je o važnosti opaženih pobuđenih molekulskih stanja u fizici ultrahladnih atoma i molekula.

Pobuđeno Rb_2 $2^3\Pi_g$ stanje veoma je zanimljivo s gledišta ostvarivanja laserske akcije u parama alkalijima. Poznato je da se Rb_2 $2^3\Pi_g$ stanje može naseljavati raznim neselektivnim pobuđivanjem Rb atoma, međutim procesi koji učestvuju u takvom naseljavanju nisu nikada do kraja razjašnjeni. U slopu ovog rada Rb_2 $2^3\Pi_g$ stanje pobuđivalo se pobuđivanjem Rb atoma pomoću lasera ugođenih na jednu od linija Rb prvog ($5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$) i drugog ($5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$) rezonantnog dubleta. Istraživani su atomski i molekulski procesi koji sudjeluju u naseljavanju $2^3\Pi_g$ stanja i zaključeno je da za određene eksperimentalne uvjete ključnu ulogu u procesu naseljavanja imaju Rb_3^+ ioni.

Fotodisocijacija Rb_2 molekula u osnovnom stanju laserom ugođenim u krilo rezonantne D2 linije dala je efikasnost razaranja od maksimalno 4% za koncentracije atoma rubidija od $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i maksimalnu snagu pumpnog lasera oko 43 mW. Zaključeno je da bi se veća efikasnost disocijacije Rb_2 molekula postigla primjenom pumpnih lasera veće snage i tzv. čiste pare rubidija (para generirana u vakuumu). Raspravlja se o mogućim procesima odgovornim za opaženu disocijaciju i predlažu se, uz usavršavanje aparature, novi eksperimenti kojima bi se mogla potvrditi jedna od pretpostavljenih tezi.

Optičko pumpanje Rb D1 i D2 atomskih prijelaza ključni je mehanizam u efektima pomicanja konstante kemijske ravnoteže u $2A \leftrightarrow A_2$ (gdje je A simbol za alkalij) sistemima, bilo u smjeru smanjenja ili povećanja koncentracije dimera. Istraživani su efekti optičkog pumpanja Rb D1 i D2 prijelaza za različite eksperimentalne uvjete. Rb atomi optički su se orijentirali apsorpcijom cirkularno polarizirane laserske svjetlosti ugođene na rezonantni D1 prijelaz. Za primjenjene eksperimentalne uvjete, izračunati su parametri uređenja spina atoma. Efekti fotodisocijacije metodom optički orijentiranih atoma mogu se prepoznati, međutim zbog eksperimentalnih problema s aparaturom oni nisu detaljno istraženi i ispitani. Usavršavanjem aparature mogli bi se opaziti značajni efekti disocijacije Rb₂ molekula metodom optičke orijentacije Rb atoma.

V Summary

The photoassociation and photodissociation processes in the alkali vapor induced by the absorption of the laser light were investigated. The possibility of laser guided chemistry in the way of decreasing or increasing the concentration of dimers in the alkali vapor represent a big challenge. There are lots of experiments where the presence of dimers in the vapor constitutes a limitation or even a serious handicap. On the other hand, there are lots of experiments where the creation of dimers in the vapor constitutes the advantage.

The photoassociation is one of the most important technique for the creation of ultracold molecules. The photoassociation (at thermal energies) of the two K, Rb and Cs atoms into the bound potential wells located in the long range internuclear separations is investigated. In blue wings of the second principal series doublet of K, Rb and Cs atoms the K_2 , Rb_2 and Cs_2 ion-pair satellite bands are observed. Semiclassical spectral simulations of the observed satellite bands are performed. The importance of these satellite bands in the physics of ultracold atoms and molecules is discussed.

Ten years ago the Rb_2 $2^3\Pi_g$ excited state was recommended for the realization of the laser action in the alkali vapor. It is known that this molecular state can be populated by the different excitation of alkali atoms, but the processes which are involved in a such kind of the population have not been understood until now. In this work the Rb_2 $2^3\Pi_g$ state is populated by the laser excitation of the Rb first ($5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$) and second ($5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$) resonance doublets. The atomic and molecular processes involved in such population are investigated. It is concluded that for some typical experimental conditions of the rubidium vapor, the Rb_3^+ ions are responsible for the population of the Rb_2 $2^3\Pi_g$ state.

The photodissociation of the Rb_2 molecules by a laser close to the atomic resonance line is investigated. The measured dimer destruction efficiency is 4% for the rubidium atom density of approximately $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and the destruction laser power of approximately 43 mW. It is concluded that the higher dimer destruction efficiency could be reached with the more powerful lasers and for the rubidium vapor generated in the vacuum (no buffer gases). The processes responsible for the observed dissociation are investigated. The new experiments which will confirm one of the investigated processes are proposed.

The optical pumping has the most important role in the shifting the point of the equilibrium of a gas phase atomic dimerization reaction $2A \leftrightarrow A_2$ (where A represents the alkali atom) in the way of increasing or decreasing the concentration of dimers. The optical pumping of the Rb D1 and D2 resonance lines for different experimental conditions are investigated. The Rb atoms are optically oriented by absorption of the circularly polarized laser light resonant with the Rb D1 atomic transition. The degree of atomic orientation for different experimental conditions is determined. The photodissociation of the Rb_2 molecules by optical orientation of Rb atoms could be recognized, but the results could not be investigated in a detail because of the technical problems with the apparatus. With the further improvement of the apparatus the high efficiency of dimer destruction by optically oriented Rb atoms could be reached.

VI Popis radova

1. T. Ban, H. Skenderovic, B. Resan and G. Pichler, *Laser induced fluorescence of $Li_2 A^1\Sigma_u^+$ state*, Fizika A **6**, 161 (1997).
2. H. Skenderovic, T. Ban and G. Pichler, *Constriction in lithium glow discharge in a heat - pipe oven*, Optics Comm. **161**, 217 (1999).
3. T. Ban, S. Ter-Avetisyan, R. Beuc, H. Skenderović and G. Pichler, *Photoassociation of cesium atoms into the double minimum $Cs_2 3^1\Sigma_u^+$ state*, Chemical Physics Letters, **313**, 110 (1999).
4. T. Ban, H. Skenderović, R. Beuc and G. Pichler, *Photoassociation of cesium atoms into $Cs_2 3^3\Pi_g$ state at 543.5 nm*, Europhysics Letters **48**, 378 (1999).
5. H. Skenderović, T. Ban and G. Pichler, *LiH emission spectrum from the glow discharge in the heat-pipe oven*, J. Phys. D: Applied Physics **33**, 396 (2000).
6. T. Ban, H. Skenderović, S. Ter-Avetisyan and G. Pichler, *Absorption measurements in dense cesium vapor using UV-violet light emitting diode*, App.Phys. B **72**, 337 (2001).
7. R. Beuc, H. Skenderović, T. Ban, D. Veža, G. Pichler and W. Meyer, *Cesium satellite band at 875.2 nm stemming from the $Cs_2 0_g^+$ ($6p^2P_{1/2}+6s^2S_{1/2}$) state*, Eur. Phys. J. D **15**, 209 (2001).
8. T. Ban, H. Skenderović, R. Beuc, I. Krajcar Bronić, S. Rousseau, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon and G. Pichler, *Pure long-range ion-pair Cs_2 molecules*, Chem. Phys. Lett. **345**, 423 (2001).
9. H. Skenderović, R. Beuc, T. Ban and G. Pichler, *Blue Satellite Bands of KRb Molecule: Intermediate Long-Range States*, Eur. Phys. J. D. **19**, 49 (2002).
10. V. Margetic, T. Ban, F. Leis, K. Niemax and R. Hergenröder, *Hydrodynamic expansion of a femtosecond laser produced plasma*, prihvaćeno za tisak u Spectrochimica Acta B.

VII Životopis

Ime: Ticijana
Prezime: Ban
Datum rođenja: 15. 10. 1972.
Mjesto rođenja: Pula, Hrvatska

Obrazovanje:

Osnovna škola: 1979-1987, Fažana, Pula

Srednja škola: 1987-1991, matematičko informatička gimnazija, Pula

Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 1991- 1997:

Diplomski rad (B. Sc.) - srpanj 1997: *Atomska i molekulska spektroskopija litijevih para* (mentor Dr.G. Pichler).

Magistarski rad (M.Sc.) Poslijediplomski studij prirodnih znanosti, Fizika – Atomska i molekulska fizika, Sveučilište u Zagrebu, ožujak 2000: *Fotoasocijacija cezijevih atoma* (mentor: Dr. G. Pichler).

Zaposlenja

Zaposlena na Institutu za fiziku, Zagreb od veljače 1998. u grupi Dr. G. Pichlera

-**mlađi asistent**: 1998-2000

-**asistent** : od ožujka 2000.