Primjene odabranih vrućih alkalijskih para

Rakić, Mario

Doctoral thesis / Disertacija

2013

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:752638

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Mario Rakić

PRIMJENE ODABRANIH VRUĆIH ALKALIJSKIH PARA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2013.

University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Mario Rakić

APPLICATIONS OF SELECTED HOT ALKALI VAPORS

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2013.

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Mario Rakić

PRIMJENE ODABRANIH VRUĆIH ALKALIJSKIH PARA

DOKTORSKI RAD

Mentor: akademik Goran Pichler

Zagreb, 2013.

University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Mario Rakić

APPLICATIONS OF SELECTED HOT ALKALI VAPORS

DOCTORAL THESIS

Supervisor: academician Goran Pichler

Zagreb, 2013.

PRIMJENE ODABRANIH VRUĆIH ALKALIJSKIH PARA

MARIO RAKIĆ

Institut za fiziku, Zagreb

Sažetak: U ovom doktorskom radu obrađena je primjena odabranih vrućih alkalijskih para. Rad je sastavljen od tri cjeline, od kojih svaka predstavlja određenu primjenu alkalijskih para. U prvoj cjelini se proučavaju svojstva i mogućnosti primjene cezijevog visokotlačnog izvora svjetlosti, te moguća poboljšanja. Također, uspoređuje se sa svojstvima natrijevog izvora svjetlosti. Potvrđeno je da je cezijev izvor svjetlosti u spektralnom smislu idealan izvor svjetla budući ima spektar vrlo sličan Sunčevom. Ipak, njegova slabija efikasnost (zbog velikog udjela infracrvenog dijela spektra) je rezultirala time da još nije našao svoju široku primjenu. Pokazano je da je udio infracrvenog dijela spektra znatno veći u cezijevom izvoru svjetlosti nego u natrijevoj izvoru, te da se taj udio smanjuje sa smanjivanjem napona napajanja. Rezultati mjerenja na cezijevom visokotlačnom izvoru svjetlosti, prezentirani u ovom doktorskom radu, iskoristit će se u budućnosti kako pri kreiranju novih izvora svjetlosti, tako i u nekim novim primjenama poput generiranje električne energije putem konverzije sunčeve svjetlosti. Druga cjelina je uključivala izradu eksperimentalnog postava za realizaciju brzinskog češlja na kaliju, te teorijsku simulaciju tih rezultata. Nakon što su već realizirane interakcije femtosekundnih pulseva s atomima rubidija i cezija, u sklopu ove disertacije realizirane su i s atomima kalija koristeći tehniku modificirane direktne spektroskopije frekventnim češljem. Potvrđena je pretpostavka da se pobuđena stanja ne uspijevaju relaksirati između dva nadolazeća pulsa femtosekundnog lasera (period repeticije 12,5 ns). Posljedica toga su promjene u strukturi Dopplerova profila kalijevih rezonantnih spektralnih linija. Teorijski model je pokazao vrlo dobro slaganje s eksperimentalnim rezultatima, što je od velike važnosti za ovu metodu u mogućim daljnjim primjenama. Isti eksperiment je proveden i u homogenom magnetskom polju. Dobiveni rezultati ukazuju na veliku mogućnost primjene kalija u magnetometriji. Zadnja cjelina doktorskog rada je uključivala mjerenje apsorpcijskih spektara alkalijskih mješavina rubidija i cezija, odnosno kalija i rubidija na različitim temperaturama. Na visokim temperaturama (preko 450°C) uočene spektralne pojave (na 418,3 nm i oko 527 nm) pripisane su postojanju RbCs molekularnih satelita u slučaju Rb-Cs mješavine. U slučaju K-Rb mješavine atomskih para pronađeno je nekoliko mogućih molekularnih satelita koji čekaju dodatne teorijske potvrde. Pojava ovih molekularnih satelita se u konačnici povezuje s fotoasocijacijom cezijevih i rubidijevih, odnosno kalijevih i rubidijevih atoma. Potvrda njihova postojanja je vrlo značajna zbog primjene u fizici ultrahladnih molekula. Kao zaključak svega navedenog, u budućnosti je moguće očekivati primjenu alkalijskih para, kako u domeni razvoja novih izvora svjetlosti, interakciji femtosekundnog laserskog frekventnog češlja s atomima kalija u magnetskom polju, tako i u domeni heteronuklearnih molekula s novim satelitskim vrpcama.

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: vidljivi spektar, infracrveni spektar, cezij, natrij, kalij, rubidij, alkalijske mješavine, visokotlačni izvor svjetlosti, brzinski češalj, molekulski sateliti

Mentor: akademik Goran Pichler

Povjerenstvo za obranu: prof. dr. sc. Damir Veža, redovni profesor, *PMF, Fizički odsjek*
akademik Goran Pichler, znanstveni savjetnik, *Institut za fiziku*
dr. sc. Mladen Movre, znanstveni savjetnik, *Institut za fiziku*

APPLICATIONS OF SELECTED HOT ALKALI VAPORS

MARIO RAKIĆ

Institute of Physics, Zagreb

Abstract: The subject of this doctoral thesis is the application of hot alkali vapors. The thesis is composed of three parts each of which represents a certain application of alkali vapors. In the first part, properties, possible applications and improvements of cesium high pressure light source were studied. Furthermore, the comparison with properties of sodium high pressure light source was made. It was confirmed that cesium light source is, in a spectral aspect, ideal source of light giving that it has a spectrum very similar to the sun spectrum. However its poor efficiency, due to large infrared part of spectrum, has resulted in lack of its wide spread application. Additionally, within the scopes of this research, it was shown that the proportion of infrared part of the spectrum is considerably higher in cesium than in sodium high pressure light source, and that this proportion lowers with lowering voltage. Results of the measurements on the cesium high pressure light source presented in this dissertation could be used in creation of new light sources as well as in certain novel applications, such as generating electrical energy through the conversion of the sun light. The second part of the dissertation included realization of the experimental setup for velocity comb on potassium and theoretical simulation of this result. After previous realization of the femtosecond pulses interaction with the rubidium and cesium atoms, the same was achieved with potassium using the technique of modified direct frequency comb spectroscopy. The assumption that the excited states cannot be relaxed between two subsequent pulses of the femtosecond laser (period of repetition was 12,5 ns) was confirmed. Consequence of this is a change in the structure of the Doppler profile of potassium resonant spectral lines. The theoretical model has shown very good agreement with the experimental results which is of great importance for this method and further possible applications. The same experiment was performed in the homogenous magnetic field. These results could be used for application of potassium in magnetometry. The last part of the doctoral thesis is based on the measurement of absorption spectrum of alkali mixture of rubidium and cesium, or potassium and rubidium at different temperatures. At higher temperatures (higher than 450°C) new spectral phenomena was observed (at 418,3 nm and about 527 nm). They were attributed to molecular satellite of RbCs molecule in the Rb-Cs vapor mixture. In the case of K-Rb mixture several new possible satellites were found which need~~s~~ theoretical confirmation. Appearance of these new satellites is related to photoassociation of cesium and rubidium, or potassium and rubidium atoms. Confirmation of their existence is very important for applications in physics of ultracold molecules. As an overall conclusion, it is possible to expect the application of alkali vapors in several areas; in the field of development of new light sources, interacting femtosecond laser frequency comb with potassium atoms in a magnetic field, as well as in the domain of heteronuclear molecules with new satellite bands.

Keywords: visible spectrum, infrared spectrum, caesium, sodium, potassium, rubidium, alkali mixtures, high-pressure light source, velocity comb, molecular satellites

Thesis language: croatian

Supervisor: academician Goran Pichler

Thesis committee: prof. dr. sc. Damir Veža, professor of physics, *Faculty of Science*
academician Goran Pichler, scientific advisor, *Institute of Physics*
dr. sc. Mladen Movre, scientific advisor, *Institute of Physics*

Zahvale

Najprije se želim zahvaliti mojem mentoru akademiku Goranu Pichleru na svemu što je učinio za mene, a posebno na njegovoj potpori u svemu što radim. U poslu koji radim pomoći nikad dosta, pa se zahvaljujem svim članovima naše grupe: Damiru, Gordani, Hrvoju, Nataši, Nevenu, Silviju i Ticijani. Zahvaljujem im se ne samo zbog toga što su mi pomogli kad god sam ih trebao, nego i zbog činjenice da sam znao da na njihovu pomoć mogu uvijek računati. Bilo da sam imao neko teorijsko pitanje ili mi je trebala pomoć u laboratoriju oni su uvijek bili spremni pomoći.

Prof. dr. Damiru Veži i dr. Mladenu Movreu zahvaljujem se na savjetima i vrlo korisnim primjedbama koje su pripomogle da ovaj rad bude još bolji. Zahvaljujem se dr. Robertu Beucu na pomoći i diskusiji oko atomskih satelita. Dr. Đuri Drobcu se zahvaljujem na pomoći oko proračuna vezanih uz izradu zavojnica za magnetsko polje. Dragim djelatnicima tehničkih službi se zahvaljujem za trenutno pretvaranje mojih misli u konkretne objekte.

Zahvaljujem se i mojem mentoru diplomskog rada dr. Urošu Desnici što mi je pružio priliku da postanem znanstvenik.

Na kraju se zahvaljujem svim mojim prijateljima i Mašenki što me podržavaju u svemu što radim. Velika inspiracija za moje lude ideje dolazi iz mnogobrojnih zajedničkih druženja.

Posebno se zahvaljujem mojem bratu što je bio uz mene svih ovih godina, a Ivi se zahvaljujem što je pristala biti uz mene do kraja života. Na kraju se beskonačno zahvaljujem mojim roditeljima zbog svega što su učinili za mene te im u cijelosti posvećujem doktorski rad.

Ovaj doktorski rad je u potpunosti izrađen u *Laboratoriju za femtosekundnu lasersku spektroskopiju* na *Institutu za fiziku* u Zagrebu u okviru rada na projektu *Femtosekundna laserska fizika atoma i molekula*.

Sadržaj

1. Primjene odabranih vrućih alkalijskih para ... 1
1.1 Uvod ... 1
2. Cezijevi i natrijevi visokotlačni izvori svjetlosti ... 3
2.1 Uvod ... 3
2.2 Eksperiment ... 4
2.3 Rezultati mjerenja i diskusija rezultata ... 5
3. Interakcija frekventnog češlja s atomima kalija ... 15
3.1 Uvod ... 15
3.2 Teorijska podloga ... 16
3.2.1 Opis femtosekundnih pulseva ... 16
3.2.2 Opis medija s kojim laser međudjeluje ... 21
3.2.3 Model interakcije za kalij ... 24
3.2.4 Izborna pravila ... 27
3.2.5 Interakcija u vanjskom magnetskom polju ... 28
3.3 Eksperiment ... 30
3.3.1 Eksperimentalni postav ... 30
3.3.2 Eksperimentalni uređaji ... 32
3.3.3 Saturacijska spektroskopija ... 37
3.4 Rezultati eksperimenta i diskusija rezultata ... 40
3.4.1 Brzinski češalj ... 40
3.4.2 Brzinski češalj u magnetskom polju ... 47
4. RbCs i KRb sateliti ... 55
4.1 Uvod ... 55
4.2 Teorijska podloga ... 55
4.2.1 Fizika dvoatomnih molekula i Schrödingerova jednadžba ... 56
4.2.2 Širenje atomskih spektralnih linija ... 58
4.2.3 Kvazistatička aproksimacija širenja linija ... 62
4.3 Eksperimentalni postav ... 66
4.4 Rezultati eksperimenta i diskusija rezultata ... 68
5. Zaključak ... 76
Literatura ... 78

1. Primjene odabranih vrućih alkalijskih para

1.1 Uvod

Atomska fizika uglavnom se povezuje s istraživanjem atoma ili molekula kao izoliranih cjelina. Obzirom da se atomi i molekule rijetko pojavljuju samostalni, onda se atomskoj fizici pripisuju istraživanja pojava u medijima u kojima se atomi (i molekule) ponašaju približno samostalno. Atomi se u rijetkom plinu kreću približno neovisno o ostalim atomima, a sam plin kao takav je definiran termodinamičkim parametrima. U istraživanjima atomske fizike veliku ulogu igraju i ioni. Stoga općenito kad se govori o atomskoj fizici, govori se o istraživanjima na atomima, molekulama i ionima.

Proučavana atomska svojstva uglavnom su definirana vanjskim elektronima atoma. U najjednostavnijem slučaju zanimljivi su elementi prve skupine periodnog sustava, s jednim vanjskim elektronom; alkalijski metali: litij, natrij, kalij, rubidij, cezij i francij. Svi oni su vrlo mekani, reaktivni na sobnoj temperaturi i lako se ioniziraju. Upravo ovo zadnje svojstvo omogućava znanstvenicima da lako dohvatljivim energijama (npr. iz poluvodičkih lasera) pobuđuju njihove vanjske elektrone.

Doktorski rad je podijeljen u tri cjeline. U prvoj cjelini se proučavaju natrij i cezij. Osim litija koji je svoju masovnu primjenu našao u baterijama najnovijih generacija, natrij ima vjerojatno najrašireniju primjenu već desetljećima – kao izvor svjetlosti na ulicama diljem svijeta. Upravo stoga je bilo važno pogledati koje se pojave odvijaju u natrijevim izvorima svjetlosti, mogu li se poboljšati kao takve i može li se cezijev izvor svjetlosti modificirati da bude efikasan kao natrijev.

Druga cjelina doktorskog rada je bila eksperimentalno najzahtjevnija i daje doprinos najnovijim istraživanjima u atomskoj fizici frekventnim češljem. Realiziran je brzinski češalj na atomima kalija, te je isti eksperiment proveden i u vanjskom magnetskom polju. Kalij već sada ima veliku primjenu u ultraosjetljivim mjerenjima magnetskog polja, a s femtosekundnim laserom mogućnosti primjene se šire.

Zadnja, treća cjelina doktorskog rada, daje uvid u nove spoznaje o molekulskim satelitima heteronuklearnih molekula rubidij-cezij (RbCs) i kalij-rubidij (KRb).

Iako se molekulski sateliti u heteronuklearnim molekulama proučavaju već gotovo pola stoljeća, rezultati eksperimenata provedenih u sklopu doktorskog rada prikazuju nove rezultate. Ovo je vrlo važno za primjenu u budućim istraživanjima vezanim uz ultrahladne sudare, atomske satove i slično.

Kao što je gore navedeno, rad prikazuje rezultate proučavanja odabranih alkalijskih para. Već prvi pogled na tablicu 1 govori da postoji određena sličnost između promatranih alkalija. Svi postaju tekući na temperaturi između sobne temperature i 100 °C, a vrelište im je između 600 °C i 900 °C.

Tablica 1: Prikazuje godinu otkrića, te temperature tališta i vrelišta za nama interesantne alkalije.

Element	**Natrij**	**Kalij**	**Rubidij**	**Cezij**
Godina otkrića	**1807.**	**1807.**	**1861.**	**1860.**
Talište	**97 °C**	**63 °C**	**39 °C**	**28 °C**
Vrelište	**883 °C**	**759 °C**	**688 °C**	**671 °C**

Kalij ima atomski broj 19, dakle ima 19 elektrona i oni su raspoređeni po ljuskama: 2, 8, 8, 1. Ima jedan elektron u vanjskoj ljusci. U prirodi se pojavljuju 3 izotopa kalija [1] i to 39, 40 i 41. Kalij 39 (^{39}K) i kalij 41 (^{41}K) su stabilni, dok se kalij 40 (^{40}K) s vremenom poluraspada od 1,28x10^{9} godina raspada u argon 40. U prirodi se nalazi ispod jedan posto ^{40}K, dok se ^{41}K nalazi oko 6,7 %, a preko 93 % čini najzastupljeniji ^{39}K i glavni dio mjerenja je proveden upravo na njemu.

2. Cezijevi i natrijevi visokotlačni izvori svjetlosti

2.1 Uvod

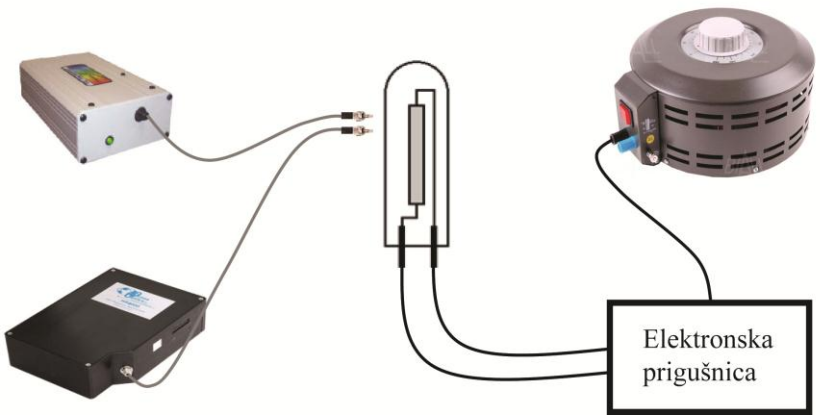
Kroz povijest, atomska i molekularna fizika dale su veliki doprinos razvoju različitih vrsta izvora svjetlosti. Tu se posebno ističu fluorescentni i visokotlačni izbojni izvori svjetlosti. Danas se zna da izvori svjetlosti troše oko 20 % od ukupne potrošnje energije u svijetu. Općenito govoreći teži se izradi novih izvora svjetlosti koji bi trebali biti učinkovitiji, sastojati se od netoksičnih materijala i trebali bi imati dobar indeks odziva boje. Odnosno, trebali bi trošiti malo energije, biti ekološki prihvatljivi i imati spektar poput Sunčeve svjetlosti [2]. Ukoliko se proučavaju samo izvori svjetlosti koji rade na principu izboja tada se govori o potrebnoj učinkovitost od oko 100 do 150 lm/W [3]. Uz takve izvore svjetlosti danas se učestalo koriste i poluvodički (LED) izvori svjetlosti. Oni već imaju tu učinkovitost, no i neka druga slabija svojstva koja ćemo spomenuti kasnije.

Današnji visokotlačni, a pogotovo niskotlačni natrijevi izbojni izvori svjetlosti (koji se koriste u uličnoj rasvjeti) nemaju zadovoljavajući indeks odziva boje, zato se i koriste samo u javnoj rasvjeti. U međuvremenu su se pojavili i novi poluvodički izvori svjetlosti koji su prag odziva boje i učinkovitosti podigli još više. Radi se o izuzetno kompaktnim i efikasnim izvorima svjetlosti. Istraživanja provedena u sklopu ovog rada usmjerena su na proučavanje svojstava i procesa koji se odvijaju u cezijevom i natrijevom visokotlačnom izvoru svjetlosti [4,5,6,7,8].

Moderni izbojni izvori svjetlosti kontroliraju se i napajaju ili pomoću klasičnog napajanja i prigušnice ili pomoću vrlo složene elektronske predspojne naprave koja ima mogućnost dinamičke promjene rada. To znači da se regulira jakost struje (napona) tijekom samog rada. Kontinuirano se nadzire rad izvora svjetlosti te se struja, odnosno napon se prilagođavaju radnim uvjetima. Također elektronska prigušnica radi u oku puno ugodnijem režimu (najčešće 300 Hz) dok klasične prigušnice rade na frekvenciji gradske mreže (50 Hz), što se ljudskom oku efektivno prikazuje kao dvostruka vrijednost, odnosno 100 Hz. Mjerenja su rađena [9] koristeći natrijev (bez žive i sa živom) i cezijev visokotlačni izbojni izvor svjetlosti, sve od 70W. Svi izvori svjetlosti su imali žiške od alumine. Promjeri cezijevih žižaka su 3 i 5 mm, dok je natrijev žižak promjera 5 mm. U rezultatima mjerenja su analizirani i međusobno uspoređivani vidljivi (Vis) i bliski infracrveni dio spektra (NIR).

2.2 Eksperiment

Eksperimentalni postav za proučavanje cezijevog i natrijevog visokotlačnog izbojnog izvora svjetlosti prikazan je na slici 1. Postav se sastoji od dijela koji služi za napajanje visokotlačnog izbojnog izvora svjetlosti, samog cezijevog ili natrijevog izvora te od dva spektrometra. Unutar izvora svjetlosti nalazi se žižak u kojem se nalazi alkalij. U slučaju cezija žižak je vanjskog promjera 3 mm ili 5 mm, dok je u slučaju natrija 5 mm. Napajanje se može regulirati tako da se mijenja napon u rasponu od 180 V pa do 240 V. Jedan spektrometar se koristi za mjerenje vidljivog dijela spektra (Ocean Optics HR4000, rezolucije 0,75 nm), a jedan za infracrveni dio spektra (Stellar Net, rezolucije oko 3 nm). Sva mjerenja su rađena nakon stabilizacije rada izvora svjetlosti pri određenim uvjetima u trajanju od minimalno pola sata. Također, spektri cezijevog izvora svjetlosti su snimljeni i kao vremenska evolucija paljenja, svaku 1 sekundu.



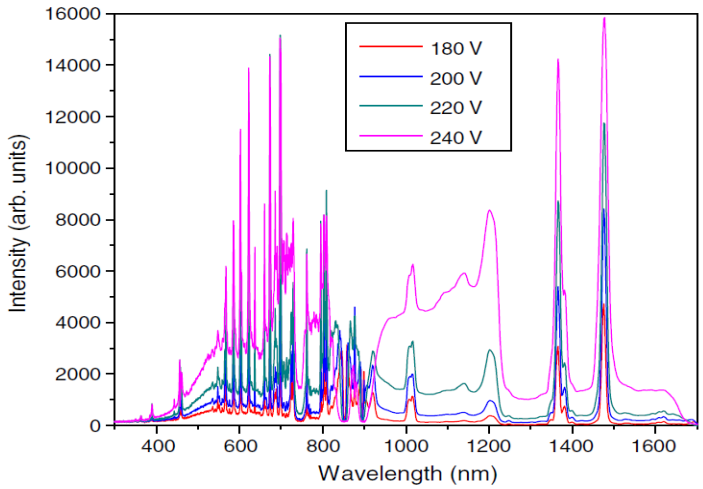
Slika 1: Eksperimentalni postav za mjerenje vidljivog i bliskog infracrvenog dijela spektra cezijevog i natrijevog izbojnog izvora svjetlosti. S lijeve strane gore se vidi spektrometar za mjerenje bliskog infracrvenog dijela spektra, a dolje je spektrometar za mjerenje vidljivog dijela spektra. U središtu slike je cezijev (odnosno natrijev) izbojni izvor svjetlosti. Na desnom dijelu slike uočavamo autotransformator i elektronsku prigušnicu.

Korišteni su komercijalni natrijevi izvori svjetlosti i industrijski prototipi cezijevih izvora svjetlosti. Za regulaciju napona napajanja je korišten autotransformator. Dodatno, korišten je osciloskop i fotodetektor za provjeru frekvencije rada izvora svjetlosti.

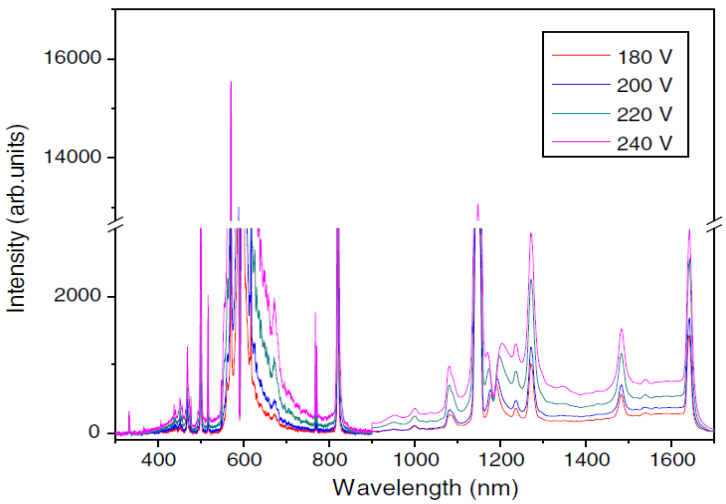
S obzirom na velike intenzitete izvora svjetlosti bilo je moguće raditi s vrlo kratkim vremenima integracije od 10-ak milisekundi.

2.3 Rezultati mjerenja i diskusija rezultata

Na slikama 2 i 3 prikazani su spektri cezijevih, i natrijevih izvora svjetlosti za različite vrijednosti napona napajanja. Prikazani su emisijski spektri u rasponu od 300 nm do 1700 nm. Prvo što se uočava je veliki broj atomskih linija i u natrijevom i u cezijevom spektru. Ipak u cezijevom spektru se uočavaju i tri kontinuuma i to kako slijedi. Prvi širi kontinuum u području od otprilike 500 nm pa do 700 nm dolazi od rekombinacije u kojoj se cezijev ion spaja s elektronom, te pri tome zrači jedan foton. To je slobodno vezani prijelaz za sustav ion-atom. Na većim naponima napajanja taj kontinuum posebno dolazi do izražaja. Zatim opažamo jedan širi *kontinuum* u bliskom infracrvenom dijelu (900 do 1200 nm), koji nije pravi kontinuum, jer se radi o nerazlučenom A-X (singlet) i najnižem tripletnom prijelazu, koji ipak ima pored vezano-vezanih prijelaza i vezano-slobodne prijelaze. Kontinuum u području od otprilike 1500 nm pa do 1650 nm je najvjerojatnije posljedica prijelaza između dva pobuđena stanja.

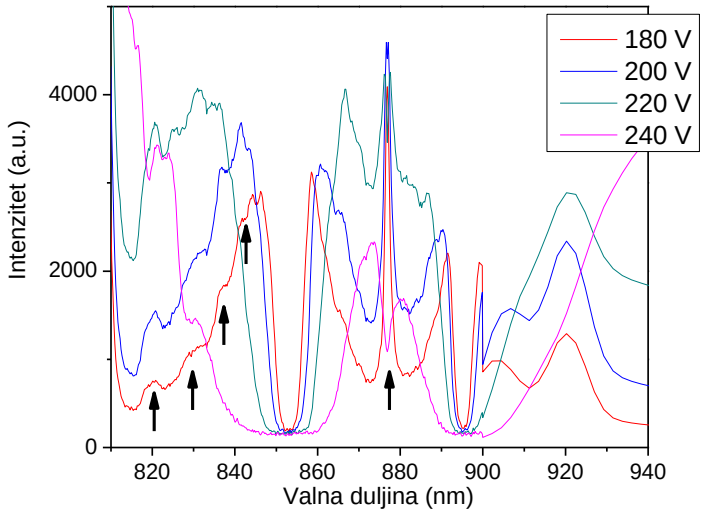


Slika 2: Spektar od 300 nm do 1700 nm cezijevog izvora svjetlosti za različite vrijednosti napona napajanja [9].

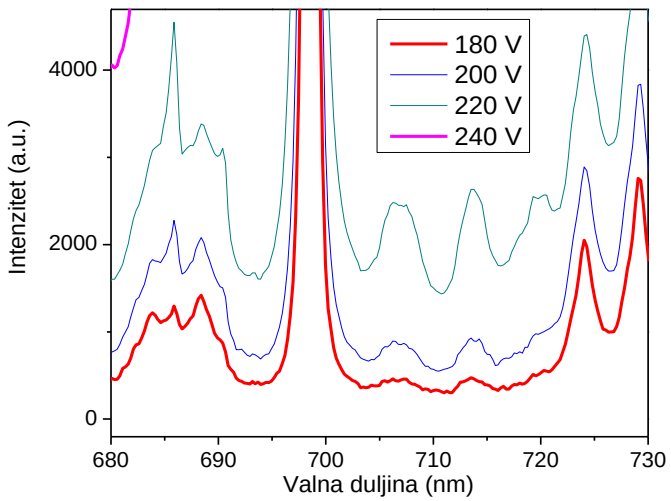


Slika 3: Spektar od 300 nm do 1700 nm natrijevog izvora svjetlosti za različite vrijednosti napona napajanja [9].

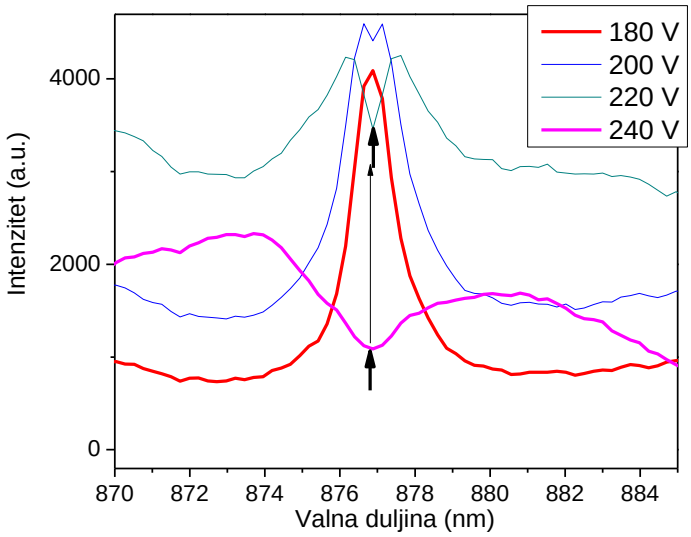
Rezonantne linije na 852 nm i 894 nm [10, 11] su vrlo izražene na svim naponima (slika 4). U plavim krilima tih linija se uočavaju satelitske vrpce, posebno uočljive na najvišem naponu napajanja (240 V). Osim spomenutih, satelitske vrpce se uočavaju (slika 5) i na području oko 705 nm i 715 nm [12, 13]. Na slici 6 se vidi cezijeva spektralna linija na 876 nm i satelit na 875 nm.



Slika 4: Područje između 810 nm i 940 nm u spektru cezijevog izvora svjetlosti. Rasprava o satelitskim vrpcama označenim okomitim strelicama je navedena u tekstu.



Slika 5: Područje od 680 nm do 730 nm u spektru cezijevog izvora svjetlosti. Uočavamo satelite oko 705 nm i 715 nm.



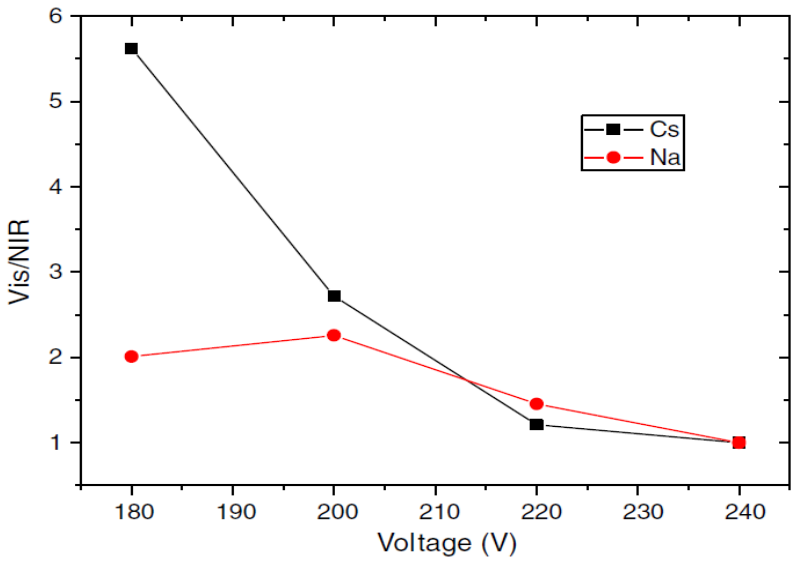
Slika 6: Prikazuje područje oko 875 nm u spektru cezijevog izvora svjetlosti. Uočava se cezijeva spektralna linija na 876 nm i satelitska vrpca na 875 nm.

Prvenstveno nas je zanimao udio infracrvenog dijela spektra u kompletnom spektru za oba izvora svjetlosti, pri različitim naponima napajanja. Taj dio spektra je nepoželjan u emisiji svakog izvora svjetlosti. Kako bi se odredio udio infracrvenog spektra bilo je potrebno integrirati zasebno vidljivi dio (400 nm do 800 nm) i infracrveni dio (900 nm do 1700 nm) spektra, prema izrazima koji slijede:

$$E_{vis} = \int_{400}^{800} S_{vis} d\lambda \,, \tag{1}$$

$$E_{nir} = \int_{900}^{1700} S_{nir} d\lambda \,. \tag{2}$$

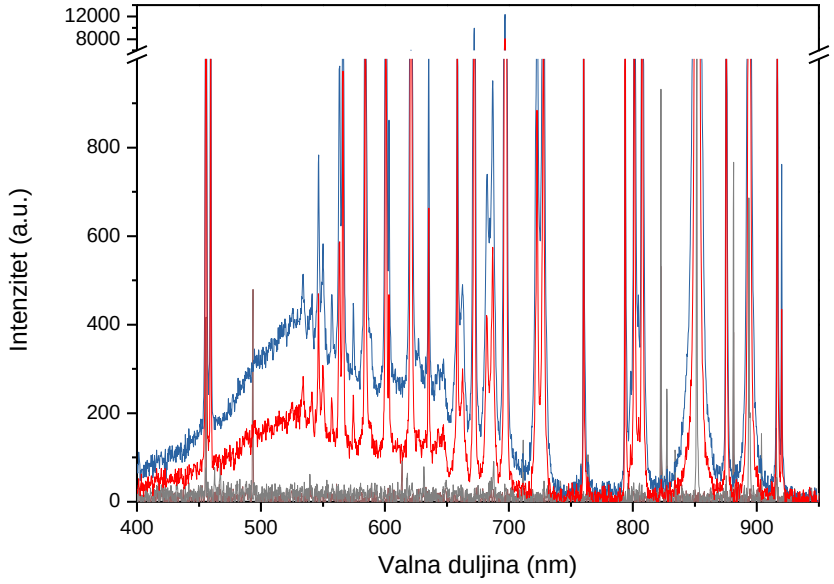
Dobiveni rezultati ukazuju na važnost daljnjih istraživanja. Slika 7 prikazuje omjer vidljivog dijela spektra i bliskog infracrvenog dijela za različite vrijednosti napona napajanja. Upravo ta slika ukazuje na mogućnost daljnjeg usavršavanja cezijevog izvora svjetlosti. Naime u današnje vrijeme kad se posebno gleda cijena energije kao i učinkovitost uređaja, čak i mali pomaci u učinkovitosti mogu u konačnici dovesti do goleme uštede. Cezijev izvor svjetlosti kao komercijalni izvor svjetlosti nikada nije zaživio upravo zbog svoje slabe učinkovitosti. U sklopu eksperimenata tijekom izrade rada realizirani su postavi sa specijalno montiranim zrcalima za poboljšavanje spektra u smislu odziva boje, dok je korištenje selektivnih emitera već poznata stvar [14]. Oku ugodni spektar cezijevog izvora koji uvelike podsjeća na Sunčev zasjenjen je njegovom slabom učinkovitosti.



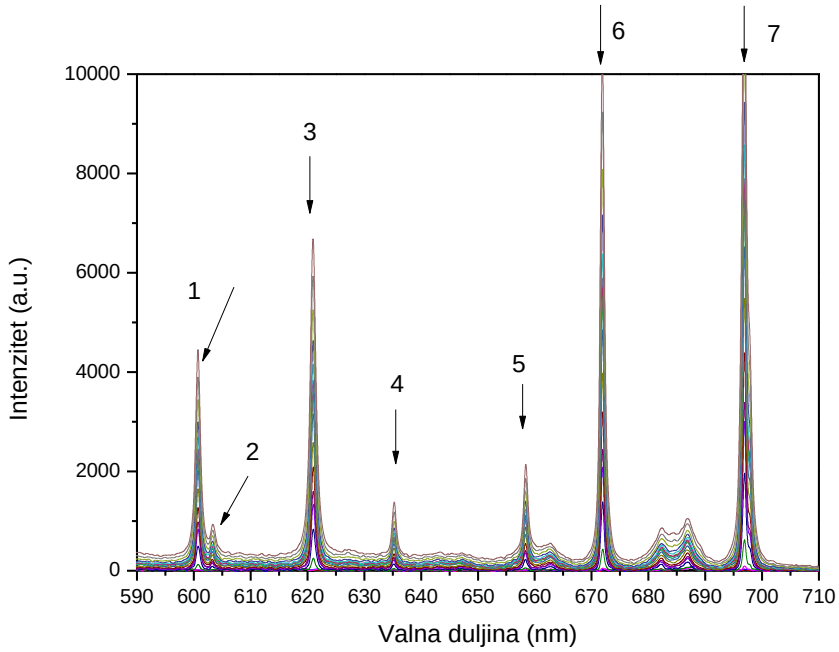
Slika 7: Učinkovitost (omjer vidljivog i infracrvenog dijela spektra) cezijevog i natrijevog izvora svjetlosti za različite napone napajanja [9].

Na slici 8 vidi se vidljivi dio spektra cezijevog izvora zabilježen u razmacima od po 10 sekundi, dok slika 9 prikazuje nešto uži dio spektra, ali u razmacima od po jedne sekunde.

Na slici 9 vidi se i vrlo detaljna analiza prepoznatih atomskih linija (identificirani u tablici 2).



Slika 8: Vidljivi dio spektra cezijevog izvora od trenutka paljenja (crno) pa nakon 10 sekundi (crveno) i nakon 20 sekundi (plavo) od trenutka paljenja. Na početku izboja opažaju se ksenonske spektralne linije na 490, 820 i 880 nm.

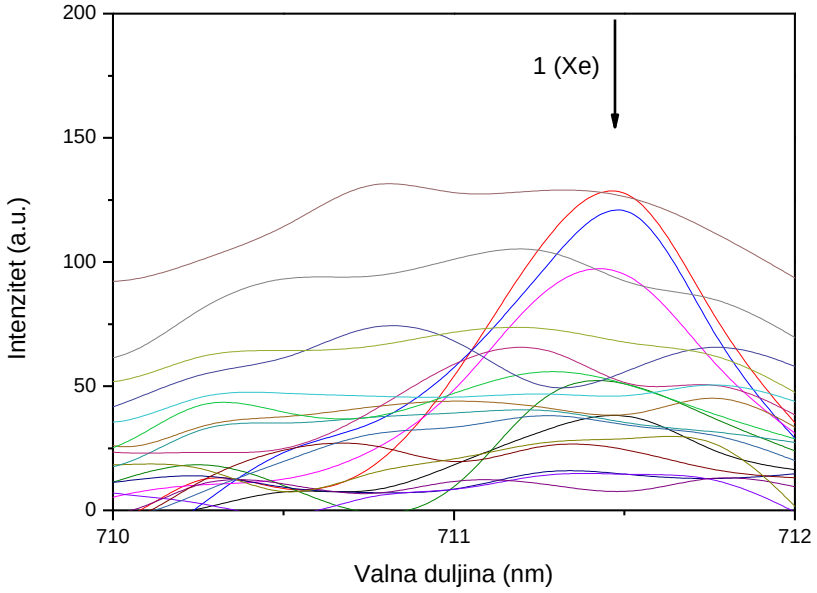


Slika 9: Dio vidljivog dijela spektra (600 do 700 nm) od trenutka paljenja (najdonja krivulja) pa u razmacima od po sekunde (krivulje odozdo prema gore). Numerirane oznake na vrhovima su pobliže prepoznate prema tablici 2.

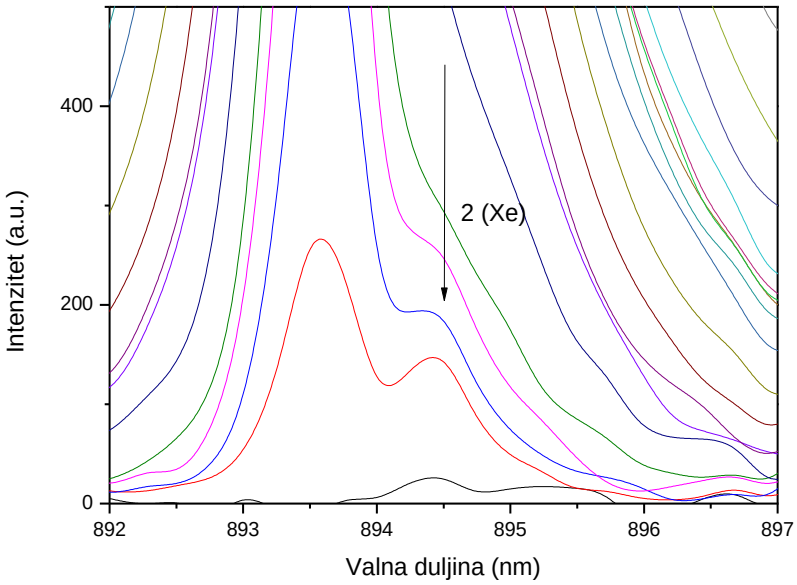
Tablica 2: Točni položaji određenih 7 vrhova prepoznatih na slici 9, prema navedenoj literaturi [15,16].

#	Mjerena valna duljina (nm)	Prijelaz	Relativni intenzitet
1	**600,74**	**$5p^6 6p$ - $5p^6 8d$**	**5000**
2	**603,29**	**$5p^6 6p$ - $5p^6 10s$**	**1000**
3	**621,1**	**$5p^6 6p$ - $5p^6 8d$**	**7000**
4	**635,32**	**$5p^6 6p$ - $5p^6 9s$**	**1500**
5	**658,36**	**$5p^6 6p$ - $5p^6 9s$**	**2300**
6	**672,01**	**$5p^6 6p$ - $5p^6 7d$**	**10000**
7	**697,2**	**$5p^6 6p$ - $5p^6 7d$**	**9000**

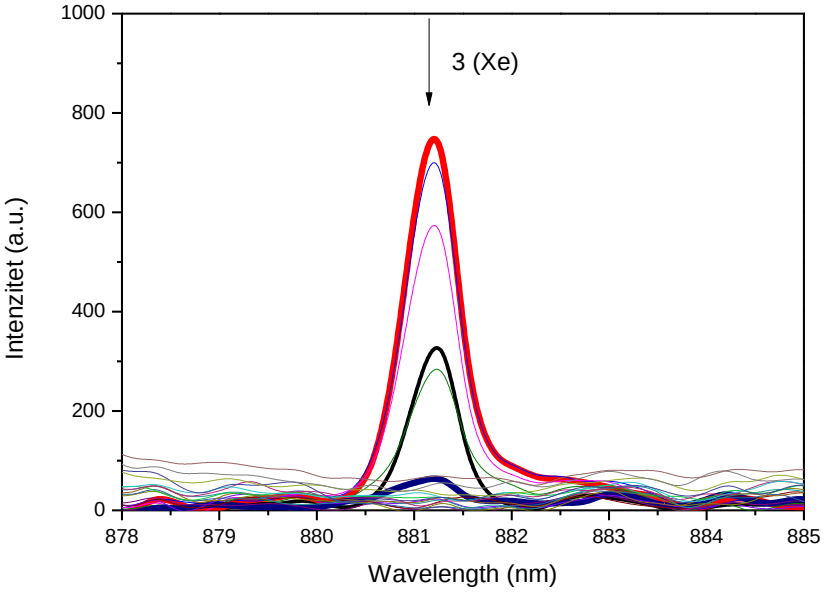
Posebno pažnja posvećena je istraživanju pojava u samim trenucima nakon paljenja cezijevog izvora svjetlosti. Naime, dok je još ugašen, izvor svjetlosti je hladan (sobna temperatura) i obzirom da je vrelište cezija na visokih 671 °C na sobnoj temperaturi praktički nema cezija u plinovitom stanju, odnosno početni izboj teško da može ionizirati takav cezij. Nakon detaljnog pregleda spektra uočena je pojava ksenonovih linija, ali samo u prve tri sekunde izboja (slike 10, 11 i 12, pregledno u tablici 3), te one odmah potom nestaju iz spektra. Ova pojava može se objasniti time što u nedostatku cezija u plinovitom stanju, jedino što je moguće je ionizirati ksenon, i to se očituje u spektru. Nakon što se ionizirao ksenon povećava se temperatura unutar žiška, a samim time raste broj cezijevih atoma u pari. Takvi cezijevi atomi se vrlo lako dalje ioniziraju. Ovo povećanje temperature je pomaknulo vrh Maxwell-Boltzmannove raspodjele za ksenonove atome i položaj u spektru gdje je prije bio vrh raspodjele sad se nalazi u krilu raspodjele. Drugim riječima, povećanjem temperature povećava se doprinos cezijevih atoma u spektru a smanjuje doprinos ksenonovih atoma. Ovo se vidi na slikama 10, 11 i 12. Posebno, radi usporedbe s evolucijom cezijevog intenziteta, dan je prikaz intenziteta na dva mjesta na detektoru, koja približno odgovaraju cezijevoj i ksenonovoj liniji (slika 13).



Slika 10: Intenzitet cezijevog izvora svjetlosti u vrlo uskom dijelu spektra, snimljeno u razmacima od po jedne sekunde (odozdo prema gore). Crveno je intenzitet nakon jedne sekunde, plavo nakon dvije, roza nakon tri sekunde... Uočava se smanjivanje intenziteta vrha označenog strelicom. Nakon tri sekunde intenzitet ne pada dalje nego počinje rasti. To je doprinos nekih drugih linija u čijem se krilu on nalazi. Objašnjenje je dano u tekstu, a označeni vrh je identificiran kao ksenonov.



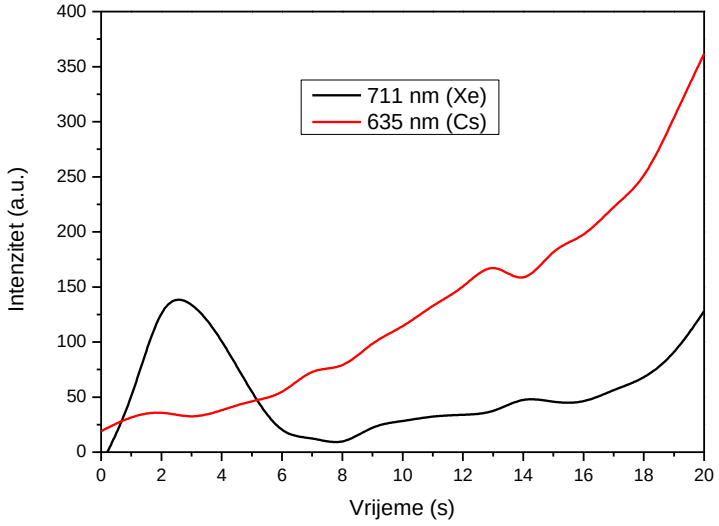
Slika 11: Intenzitet cezijevog izvora svjetlosti snimljen u razmacima od po jedne sekunde (odozdo prema gore) od trenutka paljenja. Crveno je nakon jedne sekunde, plavo nakon dvije, roza nakon tri sekunde… Vidimo da se (naknadno utvrđeno) ksenon pojavio na samom početku i zatim je njegov emisijski spektar nestao, no intenzitet na označenoj valnoj duljini je nastavio rasti, a što je posljedica širenja cezijeve linije koja je u samom spektru lijevo od ksenonove. Točna identifikacija linija je dana u tablicama 2 i 3.



Slika 12: Intenzitet cezijevog izvora svjetlosti zabilježen u okolini ksenonove linije na 881 nm. Uočava se ksenonska linija na početku izboja (crni trag, 1. sekunda), potom dostiže maksimum (crveno, 2. sekunda) te neposredno prije nestanka (plavi trag, 5. sekunda). Spektri su snimljeni u razmacima od jedne sekunde.

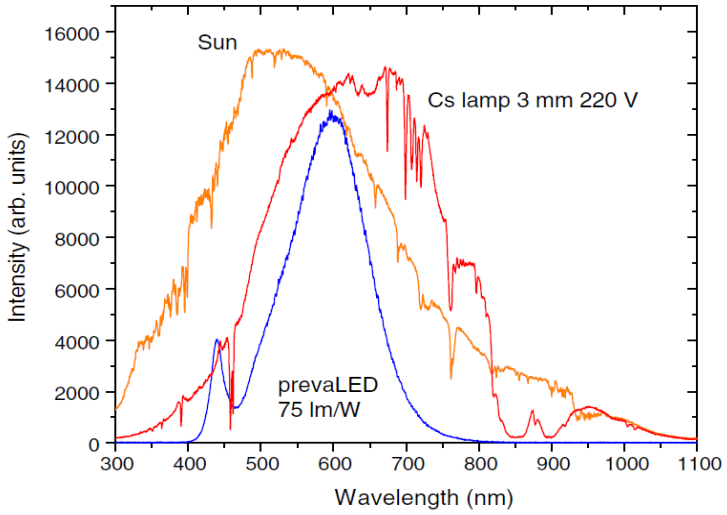
Tablica 3: Identifikacija ksenonovih linija prikazanih na slikama 10, 11 i 12, prema literaturi [17, 18].

#	**Mjerena valna duljina (nm)**	**Prijelaz**	**Relativni intenzitet (a.u.)**
1	**711,52**	$5p^5(^2P^\circ_{3/2})6p$ - $5p^5(^2P^\circ_{3/2})7d$	**100**
2	**894,49**	$5p^5(^2P^\circ_{1/2})6s$ - $5p^5(^2P^\circ_{3/2})7p$	**50**
3	**881,05**	$5p^5(^2P^\circ_{3/2})6s$- $5p^5(^2P^\circ_{3/2})6p$	**700**



Slika 13: Vremenska ovisnost intenziteta za dva određena mjesta na detektoru. Intenzitet jednog mjesta je pripisan evoluciji cezijeve linije koja pripada valnoj duljini od 635 nm (raste kontinuirano od početka), dok je intenzitet drugog mjesta koji pripada na 711 nm (raste prve tri sekunde pa počne padati, pa zatim opet počinje rasti) objašnjen činjenicom da se ksenon pojavio u spektru na početku, a kasnije je to mjesto na detektoru preuzela proširena cezijeva linija.

Ranije je bilo spomenuto da je i poluvodička tehnologija razvoja izvora svjetlosti znatno napredovala zadnjih godina. Jedan od važnih razloga za to je činjenica da je postalo moguće realizirati LED izvor svjetlosti čiji spektar je sličan Sunčevom spektru (slika 14). Upravo zbog toga je važno pokazati koliko je i cezijev spektar sličan Suncu.



Slika 14: Spektri visokotlačnog cezijevog izvora svjetlosti pogonjenog elektronskom prigušnicom, moderne bijele svjetleće diode *prevaLED* i Sunčev spektar [9]. Sunčev spektar je krajnji spektralni cilj inženjera i istraživača diljem svijeta koji se bave razvojem izvora svjetlosti.

Iako se LED izvori svjetlosti na prvi pogled čine kao idealni, zapravo se pokazuje da to i nije tako. Pokazalo se da za određene primjene LED izvori svjetlosti neće moći zamijeniti druge izvore svjetlosti. Svi današnji LED izvori svjetlosti su planarni, tj. površina isijavanja svjetlosti je ravnina. Ukoliko se radi o takvom snažnijem izvoru, tada je on nužno veće površine. Problem je kako takvu svjetlost *skupiti*. To je moguće pomoću dodatne optike i leća čime se onda zapravo dimenzionalno takav izvor svjetlosti dosta povećava. S druge strane ostaje problem usmjerenosti svjetla. Obzirom da je LED izvor svjetlosti planaran, onda on može usmjeravati svjetlost u najviše polovicu prostornog kuta. Ovo je potpuno drugačije nego li je to slučaj s izbojnim izvorima svjetlosti koji isijavaju svjetlost u gotovo cijelom prostornom kutu, izuzev zanemarivo male površine na krajevima žiška koji predstavljaju kontakte.

Dodatni problem LED izvora svjetlosti je i nužno hlađenje, iako ono može biti i pasivno (samo hladnjak), ono ipak dimenzionalno povećava cijeli izvor svjetlosti. Ovo su problemi kojih nemamo kod cezijevih i natrijevih visokotlačnih izvora svjetlosti.

3. Interakcija frekventnog češlja s atomima kalija

3.1 Uvod

Od otkrića lasera 1960. godine, njegove primjene su se samo gomilale. Jedna od najvažnijih je primjena lasera u spektroskopiji. Naime, lasersko svjetlo je gotovo monokromatsko, a može biti i vrlo snažno. Samim time moguće je dobiti veliku snagu na frekventno uskom dijelu spektra. Rezultat toga je da se mogu selektivno pobuđivati određeni prijelazi atoma ili molekula. Od samog otkrića lasera pa do danas sva poboljšanja su se odnosila uglavnom na:

- razvoj mjernih tehnika
- razvoj samog laserskog uređaja

Mjerne tehnike su se poboljšavale i razvijale u laboratorijima diljem svijeta i postoji jako veliki broj različitih mjernih tehnika vezanih uz istraživanja s laserima. Međutim, ne postoji tako velik broj različitih laserskih sustava. Svega nekoliko je krucijalno različitih sustava, a velika većina su zapravo samo različite izvedbe.

Činjenica da je lasersko svjetlo gotovo monokromatsko, odnosno spektralno vrlo usko, je izuzetna kada je potrebno pobuđivati prijelaz na točno određenoj valnoj duljini koju ima laser. S druge strane, ukoliko je potrebno pobuđivati neki drugi prijelaz tada je potrebno nabaviti drugi laser, ili na određeni način prilagoditi postojeći laser da daje svjetlost neke druge valne duljine. Danas su u širokoj upotrebi poluvodički laseri i oni imaju najveću komercijalnu primjenu, zato što su dostupni i geometrijski vrlo kompaktni. Poluvodički laseri imaju i veliku primjenu u istraživačke svrhe, pa ćemo u sljedećem poglavlju pobliže razmotriti kako radi jedan poluvodički laboratorijski laserski sustav.

Monokromatsko u gore spomenutom smislu može biti ipak frekventno preširoko. Dakle, možda su potrebni laseri s još bolje definiranom valnom duljinom i po mogućnosti s još većom snagom. Ovakav izvor je do prije 20-ak godina bio nezamisliv. No, sve se promijenilo nakon što su John Hall i Theodor W. Hänsch demonstrirali tehniku optičkog frekventnog češlja i za njega dobili Nobelovu nagradu [19]. Otkriće takvog laserskog sustava je dovelo lasersku spektroskopiju na jedan novi nivo [20].

Kao što je spomenuto, to je laserski sustav, i kao takav njegov glavni dio ne uključuje izvor laserskog svjetla, nego se kao izvor koristi neki vanjski izvor, poluvodički ili sličan, vrlo snažan i vrlo stabilan. Više detalja o samom sustavu će biti u poglavlju 3.3.1.

Istraživanja provedena u ovom poglavlju su više fundamentalna istraživanja, no njihov doprinos je važan za daljnji razvoj i primjenu frekventnog češlja. Dovoljno je samo znati da je moguća primjena od metrologije pa do biologije i kemije [21, 22, 23, 24].

3.2 Teorijska podloga

U teorijskim simulacijama definira se zasebno promatrani sustav (para kalijevih atoma), a zasebno pobuda (laser). Prvo je potrebno odlučiti kako definirati zasebno sustav, a zasebno pobudu. Tada treba postaviti model njihove međusobne interakcije. Najpogodniji je polu-klasičan opis međudjelovanja. Laserski snop je zapravo elektromagnetski val. Propagacija vala i interakcija s materijom je dobro razrađena unazad nekoliko desetljeća, a počinje se s Maxwellovim jednadžbama. Medij koji je u ovom slučaju para kalijevih atoma se vrlo lako uključi u Maxwellove jednadžbe preko makroskopske polarizacije. Dodatno, potrebno je uvesti veličine prikladne za opis ultrakratkih laserskih pulseva.

3.2.1 Opis femtosekundnih pulseva [25]

Opis femtosekundnih pulseva su u detalje razradili i raspisali D. Aumiler [26] i N. Vujičić [27] u svojim doktorskim radovima, a ovdje su istaknuti samo najvažniji koraci.

Ograničit ćemo se na vremenski promjenjivo električno polje $\mathrm{E(t)}$, dok ćemo prostornu promjenjivost zanemariti. Fourierov transformat $\mathcal{F}[\mathrm{E(t)}]$ zapravo definira kompleksni spektar električnog polja:

$$\tilde{E}(\omega) = \mathcal{F}[E(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} E(t)\, e^{-i\omega t} dt = \left|\tilde{E}(\omega)\right| e^{i\Phi(\omega)}, \tag{3}$$

$\left|\tilde{\mathrm{E}}(\omega)\right|$ predstavlja spektralnu amplitudu, ω predstavlja frekvenciju, a funkcija $\Phi(\omega)$, predstavlja spektralnu fazu. Spektar električnog polja sadrži samo pozitivne frekvencije.

Stoga se koristi i spektralna amplituda samo pozitivnih frekvencija:

$$\tilde{E}^{+}(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{0}^{\infty}\tilde{E}(\omega)e^{i\omega t}d\omega. \tag{4}$$

Iz toga proizlazi i:

$$\tilde{E}^{+}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty}\tilde{E}^{+}(t)e^{-i\omega t}dt\,. \tag{5}$$

Spektralna amplituda polja je u pravilu centrirana oko neke srednje frekvencije ω_l, što predstavlja frekvenciju vala nosioca i ima nezanemarivu vrijednost u njezinoj bliskoj okolini.

Anvelope električnog polja, realna odnosno kompleksna su predstavljene funkcijama $\varepsilon(t)$, odnosno $\tilde{\varepsilon}(t)$. Poznavajući prethodno navedene pojmove dolazi se do izraza:

$$\tilde{E}^{+}(t) = \frac{1}{2}\varepsilon(t)e^{i\varphi(t)}e^{i\omega_l t} = \frac{1}{2}\tilde{\varepsilon}(t)e^{i\omega_l t}. \tag{6}$$

gdje $\varphi(t)$ predstavlja vremenski ovisnu fazu. Ukoliko iskoristimo dvije pretpostavke:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_l} \ll 1\,, \tag{7}$$

$$\left|\frac{d}{dt}\tilde{\varepsilon}(t)\right| \ll \omega_l|\tilde{\varepsilon}(t)|. \tag{8}$$

može se definirati: *aproksimacija sporo promjenjive anvelope*. Sad se može napisati izraz:

$$\omega(t) = \omega_l + \frac{d}{dt}\varphi(t). \tag{9}$$

Nakon što su definirani gornji izrazi, može se upitati kolika je snaga kojom takvo električno polje djeluje na promatrani sustav. Općenito za materijale (pa tako i za naš medij – paru), vrijedi Poyntingov teorem:

$$P(t) = \epsilon_0 cn\int_{A} dS\frac{1}{T}\int_{t-T/2}^{t+T/2}E^2(t')dt'\,. \tag{10}$$

Faktor ϵ_0 predstavlja permitivnost vakuuma, *c* predstavlja brzinu svjetlosti, a *n* indeks loma sredstva. Integriramo po površini presjeka snopa, pa zatim po vremenu. E je električno polje.

Važno je znati intenzitet lasera koji će djelovati na promatrani sustav, a on je zapravo *snaga po površini,* odnosno:

$$I(t) = \epsilon_0 cn \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} E^2(t')dt' = \frac{1}{2}\epsilon_0 cn\tilde{\varepsilon}(t)\tilde{\varepsilon}^*(t). \tag{11}$$

Sve do sad pokazano vrijedi generalno za laserske pulseve, a sad se uvode ograničenja koja će pobliže definirati djelovanje baš za femtosekundne pulseve.

Vrijeme trajanja pulsa se definira preko FWHM (*full width at half maximum*, odnosno puna širina pulsa na polovici njegove visine) i označava s $\Delta\tau_p$, baš kao i spektralna širina koja se označava s $\Delta\omega_p$ (širina profila na polovici njegove visine, na frekventnoj skali). Minimalni produkt trajanja pulsa i spektralne širine mora zadovoljiti relaciju:

$$\Delta\omega_p \Delta\tau_p \geq 2\pi c_B. \tag{12}$$

Konstanta c_B ovisi o obliku pulsa.

Sad kad je objašnjen model interakcije, preostaje pobliže upoznati karakteristike specifične za optički frekventni češalj. Prvo što se mora definirati, to je pojam *lasera sa spregnutim modovima*. Frekvencije ν_m koje će biti dozvoljene su definirane duljinom puta u rezonatoru $n(\nu_m)L$, gdje je *m* pozitivan cijeli broj:

$$\nu_m = \frac{mc}{2n(\nu_m)L}, \tag{13}$$

c je brzina svjetlosti.

Koristeći činjenicu da polje lasera oscilira u *M* uzastopnih longitudinalnih modova, dolazi se do izraza:

$$\tilde{E}^{+}(t) = \frac{1}{2}\tilde{\varepsilon}(t)e^{i\omega_l t} = \frac{1}{2}\varepsilon_0 e^{i\omega_l t}\sum_{m=-(M-1)/2}^{m=(M-1)/2} e^{i(2m\pi\Delta t+\phi_m)}\,. \tag{14}$$

U izrazu 14 ϕ_m predstavlja fazu *m-tog* moda, a zahtijeva se da imamo spregnute modove, odnosno faza mora biti uvijek ista $\phi_m = \phi_0$. To osigurava da će svi modovi rezonatora biti konstruktivno superponirani u jednoj točci. U idealnom slučaju gornji izraz postaje:

$$\tilde{E}^{+}(t) = \frac{1}{2}\varepsilon_0 e^{i\phi_0} e^{i\omega_l t}\frac{sin(M\pi\Delta t)}{sin(\pi\Delta t)}. \tag{15}$$

Za veliki *M* vrijeme repeticije (razmak između pulseva) postaje:

$$T_R = \frac{1}{\nu_1} = \frac{2nL}{c}\,. \tag{16}$$

U prethodnom izrazu je iskorištena frekvecija iz izraza (13) uz *m=1*. Ako se zna da je spektralna širina lasera $\Delta\nu$, tada se zna i da je spektralna širina pulsa:

$$\tau_p \approx \frac{1}{\Delta\nu}. \tag{17}$$

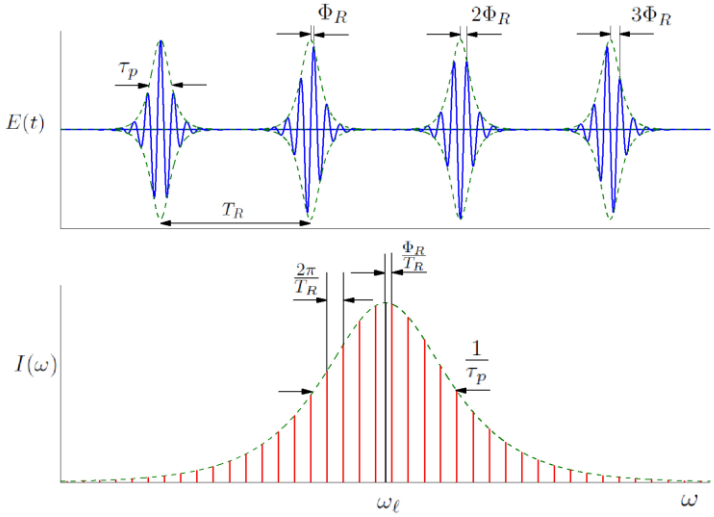
Odmah se može ocijeniti i broj spregnutih modova u laserskom rezonatoru:

$$M \sim \frac{T_R}{\tau_p}\,. \tag{18}$$

Sad kad je objašnjen rezonator sa spregnutim modovima, mogu se proučiti konkretni iznosi veličina na kojima se radi. Naš femtosekundni laserski sustav ima približno frekvenciju repeticije od 80 MHz.

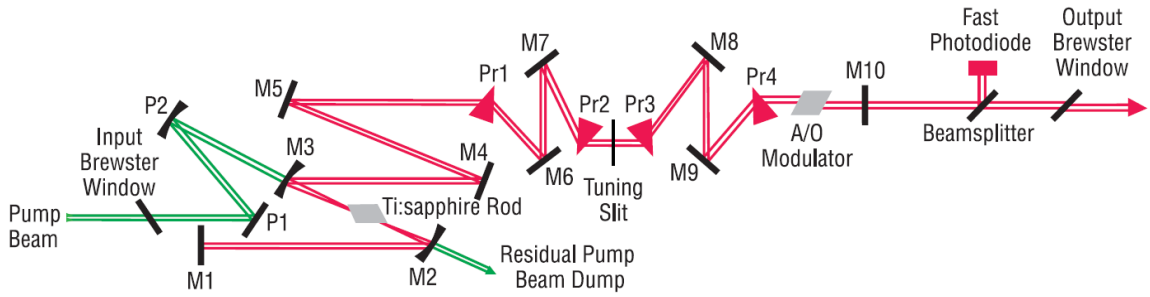
To odgovara vremenu repeticije od približno 12,5 ns, dok je duljina pojedinog pulsa približno 100 fs. Imajući u vidu činjenicu da je vrijeme života naših pobuđenih atoma nekoliko desetaka nanosekundi, može se zaključiti da će promatrani sustav (ti atomi) interagirati sa nizom pulseva, bolje rečeno sa spektrom niza pulseva, a ne samo sa jednim pulsom.

Što je veći broj pulseva s kojima se *radi*, to će frekventni češalj imati izraženije modove. Promotrimo pobliže kako zapravo izgleda struktura pojedinog pulsa i koji ga parametri definiraju.



Slika 15: Na gornjoj slici je dana vremenska karakteristika frekventnog češlja, a na donjoj frekventna karakteristika. Slika je preuzeta iz [26].

Proučavajući sliku 15 mogu se prepoznati neka osnovna svojstva femtosekundnog laserskog frekventnog češlja. Najprije, u vremenskoj domeni, pulsevi su karakterizirani širinom pulsa τ_p i razmakom između dva pulsa (vremenom repeticije) T_R. Frekvencija repeticije je $1/T_R$, a Φ_R predstavlja fazu i karakteristika je samog rezonatora. Vrijeme repeticije je vrijeme koje je potrebno da puls prođe kroz cijelu rezonatorsku šupljinu (*cavity*) dva puta (odnosno u jednom i nazad u drugom smjeru). Zbog mogućnosti izbora valne duljine koja će biti propuštena kroz pukotinu između prizmi (*slit* na slici 16), neće sve valne duljine imati isti optički put, pa samim time frekvencija repeticije neće biti ista. Sada se dolazi do važnog detalja da modovi nisu statistički slučajni nego su spregnuti, odnosno kažemo *mode-locked*.



Slika 16: Skica rasporeda elemenata unutar Tsunami laserskog oscilatora. Preuzeto iz Spectra physics *Tsunami* dokumenta (elektronska verzija) [28].

Smatra se da je upravo poboljšanje tehnike zaključavanja omogućilo stvaranje ultrakratkih pulseva.

Naime, ono je direktno odgovorno za frekventnu stabilizaciju lasera i mogućnosti njihove primjene u širokom rasponu istraživanja. Niz optičkih pulseva nastalih tehnikom sprezanja modova se u frekventnoj domeni pojavljuju kao niz pravilno razmaknutih diskretnih spektralnih linija koje formiraju optički frekventni češalj odnosno engl. *optical frequency comb*.

Pažljivim promatranjem slike 15, može se direktno napisati frekvencija *m-tog* moda:

$$\omega_n = \omega_l + \frac{\phi_R}{T_R} \pm \frac{2\pi n}{T_R}. \tag{19}$$

Što se tiče sprezanja modova, postoje dva osnovna načina: aktivno i pasivno sprezanje modova. Aktivno sprezanje modova uključuje aktivne elemente poput akusto-optičkog modulatora, dok pasivno sprezanje uključuje saturirajući apsorber koji je u slučaju korištenog Tsunami laserskog sustava ujedno i aktivni medij titan safir. Kratkoća pulseva definirana je konačnim vremenom života pobuđenog stanja (apsorbera), disperzijom grupne brzine i ostalim svojstvima rezonatora.

3.2.2 Opis medija s kojim laser međudjeluje [29]

Preostaje opisati medij s kojim laser interagira. Koristit će se formulizam matrice gustoće. Kreće se od valne funkcije $\psi_s(\mathbf{r}, \mathrm{t})$ jednog atoma koji se nalazi u stanju *s*, na koordinati *r*, u trenutku *t*:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_s(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = \widehat{H}\psi_s(\boldsymbol{r}, t), \tag{20}$$

gdje je $\hbar$ reducirana Planckova konstanta. Hamiltonijan $\widehat{\mathrm{H}}$ sastoji se od hamiltonijana slobodnog atoma i dijela koji predstavlja energiju interakcije.

Svojstvena stanja hamiltonijana slobodnog atoma čine potpun skup baznih funkcija:

$$\psi_s(\boldsymbol{r},t) = \sum_n C_n^s(t) u_n(\boldsymbol{r}). \tag{21}$$

S desne strane izraza 21 se nalaze koeficijenti $C_n^s(t)$ koji predstavljaju amplitudu vjerojatnosti i funkcije $u_n(\boldsymbol{r})$ koje predstavljaju rješenja vremenski neovisne Schrödingerove jednadžbe. Uvrštavajući izraz (20), u izraz (21), dobiva se:

$$i\hbar \sum_n \frac{dC_n^s(t)}{dt} u_n(\boldsymbol{r}) = \sum_n C_n^s(t) \hat{H} u_n(\boldsymbol{r}), \tag{22}$$

praktično je uvesti matrični element hamiltonijana:

$$H_{mn} = \int u_m^*(\boldsymbol{r}) \hat{H} u_n(\boldsymbol{r}) d^3r. \tag{23}$$

Također vrijedi da je matrični element operatora A:

$$A_{mn} = \langle u_m | \hat{A} | u_n \rangle = \int u_m^* \hat{A} u_n d^3r. \tag{24}$$

S obzirom da u promatranom slučaju (atomi u pari) nije moguće poznavati točno stanje sustava, pogodno je koristiti matricu gustoće sustava s elementima:

$$\rho_{nm} = \sum_s p(s) C_m^{s*} C_n^s, \tag{25}$$

gdje je *s* određeno stanje sustava, a *p(s)* vjerojatnost da se sustav nalazi baš u tom stanju. Za vremensku derivaciju elementa matrice gustoće koristimo izraz:

$$\frac{d\rho_{nm}}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left(\hat{\rho}\hat{H} - \hat{H}\hat{\rho}\right)_{nm} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{\rho}\right]_{nm}. \tag{26}$$

Dijagonalni elementi ρ_{nn} takve matrice gustoće predstavljaju vjerojatnost da se sustav nalazi u stanju *n*, dok nedijagonalni elementi ρ_{nm} predstavljaju koherenciju stanja *n* i *m*.

Najprije je definiran model koji predstavlja laser odnosno njegovo električno polje. Zatim je pomoću matrice gustoće definiran medij s kojim laser interagira. Na koncu je pokazano kako se mijenjaju elementi matrice gustoće pod utjecajem hamiltonijana.

Postoje interakcije koje ipak nisu općenito obuhvaćene s hamiltonijanom interakcije, nego se one naknadno dodaju u izraz (26):

$$\frac{d\rho_{nm}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H},\hat{\rho}\right]_{nm} - \gamma_{nm}\rho_{nm}\,, \qquad n \neq m$$

$$\frac{d\rho_{nm}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H},\hat{\rho}\right]_{nm} + \sum_{E_m > E_n} \Gamma_{nm}\rho_{mm} - \sum_{E_m < E_n} \Gamma_{mn}\,\rho_{nn}\,, \tag{27}$$

gdje dodani članovi predstavljaju:

γ_{nm} predstavlja relaksaciju koherencije ρ_{nm} ,

Γ_{nm} predstavlja relaksaciju populacije iz *m* u nivo *n*.

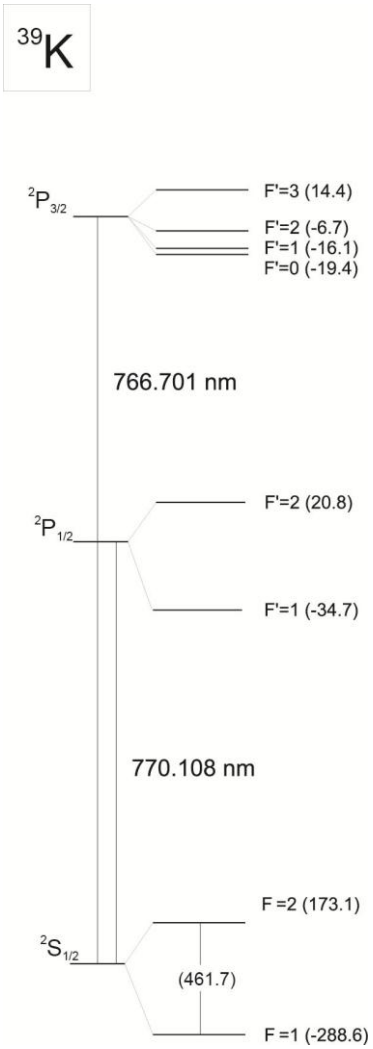
Ukoliko se zanemare elastični sudari pri doprinosu relaksaciji koherencije onda vrijedi izraz koji povezuje relaksaciju koherencije i relaksaciju populacije:

$$\gamma_{nm} = \frac{\Gamma_n + \Gamma_m}{2}, \tag{28}$$

Γ_n predstavlja ukupnu relaksaciju nivoa *n* i vrijedi:

$$\Gamma_n = \sum_{n'(E_{n'} < E_n)} \Gamma_{nn'}\,. \tag{29}$$

3.2.3 Model interakcije za kalij



Slika 17: Atomska struktura ^{39}K. U zagradama su dane frekvencije pomaka od razine cijepanja (razdvajanja hiperfinih nivoa, MHz). Prema literaturi [1].

Hiperfina struktura izotopa kalija ^{39}K je prikazana na slici 17. Kalij ima jedan nespareni vanjski elektron $4s^1$, dok ostali $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, čine zatvorene orbitale. Može se reći da je naboj sferno simetričan. Odnosno ovih 18 elektrona je sferno simetrično raspoređeno oko jezgre i to vodi na aproksimaciju centralnog polja u rješavanju Schrödingerove jednadžbe. U tom slučaju potencijalna energija ovisi samo o radijalnoj koordinati. Postojanje nesparenog vanjskog elektrona dovodi do neiščezavanja spinskog angularnog momenta, a to pak vodi do postojanja hiperfine strukture.

Pod pojmom *fina struktura* najprije se misli na vezanje spinskog (S) i orbitalnog angularnog (L) momenta elektrona, odnosno spin-orbit vezanje. U tom slučaju ukupni angularni moment elektrona *J* poprima vrijednost:

$$J = |L - S|, \dots, |L + S| \quad . \tag{30}$$

Često se koristi notacija:

$$^{2S+1}L_J.$$

Indeks *2S+1* se naziva *multiplicitet terma* i kod alkalija (imajući u vidu da je spin elektrona jednak ½) iznosi *2*. Ukupni orbitalni kvantni broj u spektroskopskoj notaciji se označava s *L*. Obično se označava slovom (S, P, D…) što predstavlja njegovu odgovarajuću vrijednost (0,1,2…). Nama će biti interesantna dva moguća stanja, odnosno prijelazi u dva moguća stanja i to:

$$\begin{aligned} {}^2S_{1/2} &\rightarrow {}^2P_{1/2} \\ {}^2S_{1/2} &\rightarrow {}^2P_{3/2} \end{aligned} \tag{31}$$

Prvi prijelaz se naziva *D1* prijelaz, a drugi *D2* prijelaz. Ukoliko se u razmatranje uključi i angularni moment jezgre (*I*), tada se može definirati ukupni angularni moment atoma *F*, a on može poprimiti vrijednosti:

$$F = |I - J|, \dots, |I + J| \tag{32}$$

Kao posljedica fine strukture u konkretnom slučaju su dva moguća gornja stanja (F^l=1 ili F^l=2).

Sada će biti *2F+1* mogućih stanja kao posljedica hiperfine strukture, odnosno kao posljedica vezanja elektronskog angularnog momenta i jezgrinog angularnog momenta. Vidjet će se da postoje eksperimentalne tehnike koje omogućavaju razlučivanje pojedinih hiperfinih stanja.

Važnost navedenog u kontekstu eksperimentalne atomske fizike očituje se upravo u interakciji alkalija s laserom. Stoga će se u idućem poglavlju nastaviti o izbornim pravilima za prijelaze definirane konkretnim eksperimentalnim postavom.

Osim svega navedenoga u račun je potrebno uključiti i Dopplerovo širenje atomskih linija:

$$\omega_D = \omega \pm \vec{k} \cdot \vec{v}. \tag{33}$$

Vidimo da se frekvencija atomskog prijelaza iz sustava atoma ω promijeni za vrijednost produkta $\vec{k} \cdot \vec{v}$, gdje $\vec{k}$ predstavlja valni vektor lasera, a $\vec{v}$ brzinu atoma. Rezonantna frekvencija lasera i atomskog prijelaza će biti različita za različite brzinske grupe. Poznavanjem spektralne karakteristike femtosekundnog lasera (*češalj*), može se zaključiti da će uvjet rezonancije lasera i atoma postojati samo za neke brzinske grupe, pravilno razmaknute za $\frac{2\pi}{T_R}$, što predstavlja razmak između *vrhova češlja*. Tako opisani proces definira selektivno optičko pumpanje hiperfinih nivoa atoma.

Kalij ^{39}K (slika 17, [1]) ima dva donja (označeno s F=1 i F=2) i dva gornja (F^I=1 i F^I=2) hiperfina nivoa. To vodi na 4 izraza za vremensku evoluciju gustoće stanja pojedinog nivoa (dijagonalni elementi matrice) i 6 izraza za koherenciju dva stanja po parovima (nedijagonalni elementi). Ukupno je to 10 diferencijalnih jednadžbi oblika (27) i odgovaraju sustavu razvijenom za D1 prijelaz u slučaju Rb [26]. Kompletan sustav diferencijalnih jednadžbi riješen je računalnim putem korištenjem programa MATLAB, upotrebom Runge-Kutta metode. Korišteni su slijedeći parametri za relaksacije između nivoa (notacija $\Gamma_{FF'}$):

$$\begin{aligned}
\Gamma_{11} &= \frac{1}{6} \cdot 37.922 \cdot 10^6\ Hz \\
\Gamma_{12} &= \frac{1}{2} \cdot 37.922 \cdot 10^6\ Hz \\
\Gamma_{21} &= \frac{5}{6} \cdot 37.922 \cdot 10^6\ Hz \\
\Gamma_{22} &= \frac{1}{2} \cdot 37.922 \cdot 10^6\ Hz
\end{aligned} \tag{34}$$

Rezultat ove teorijske simulacije je prikazan na slici 25, zajedno s eksperimentalnim rezultatom, radi lakše usporedbe.

3.2.4 Izborna pravila

Izborna pravila su jedan od najvažnijih rezultata kvantne fizike [30]. To je zapravo skup pravila koja definiraju elektronske, vibracijske i rotacijske prijelaze u atomima i molekulama. Izborna pravila su definirana i tehnikom kojom se provodi eksperiment. U atomu se pod određenim utjecajima događaju određene vrste prijelaza. S obzirom da je doktorski rad baziran na istraživanju interakcije atoma i elektromagnetskih valova (lasera) onda je logično da krenemo s takvim pristupom. Prvo ćemo spomenuti operator električnog dipolnog momenta μ. Taj operator ne komutira s operatorom pariteta, što znači da su električni dipolni prijelazi dozvoljeni samo između stanja suprotnog pariteta. S druge strane, operator električnog dipolnog momenta komutira s operatorom spina.

S obzirom da se elektromagnetskim valom (laserom) pobuđuju atomi onda je potrebno znati i svojstva takvog vala. Osnovno se mora znati valna duljina i polarizacija laserskog snopa. Kvantnomehanički, polarizacija utječe na mogućnosti prijelaza. S obzirom da foton ima jedinični spin onda takvom pobudom možemo promijeniti elektronski *J*, odnosno atomski *F* angularni moment za 1, 0 ili -1.

$$\Delta J=0, \pm 1 \ , \tag{35}$$

$$\Delta F=0, \pm 1 \ . \tag{36}$$

Prijelazi tipa $0 \rightarrow 0$ nisu dozvoljeni, niti za elektronski niti za atomski angularni moment. Iz svega navedenog zaključuje se da se projekcije elektronskog odnosno atomskog angularnog momenta m_J i m_F mogu promijeniti također za najviše jedan. Upravo m_F, odnosno Δm_F, predstavlja ono što mijenja pobuda laserom. Označimo da je $\Delta m_F = q$. Član q je definiran polarizacijom lasera i to tako da kod cirkularno polariziranog lasera iznosi ± 1, a predznak je definiran smjerom rotacije. Ukoliko je val (laserski snop) linearno polariziran, to zapravo znači da sadrži i lijevo i desno polarizirani val, odnosno da je $q=0$. Ovo vrijedi za horizontalnu, vertikalnu i bilo koju drugu linearnu polarizaciju.

Sve navedeno vrijedi u odsustvu magnetskih polja, a ukoliko uključimo i magnetska polja onda se situacija mijenja kako slijedi u idućem poglavlju.

3.2.5 Interakcija u vanjskom magnetskom polju

Upravo je opisana interakcija atoma s poljem lasera. Ukoliko se ta interakcija promatra u magnetskom polju, tada je situacija nešto složenija [27, 31, 32, 33]. Imajući u vidu važnost rezultata promotrit ćemo utjecaj vanjskog polja na naš medij. Već su promotrena izborna pravila koja vrijede za atomske prijelaze prilikom interakcije s laserom. S obzirom na smjer propagacije laserskog snopa, postoje dvije fundamentalno drugačije mogućnosti položaja vanjskog magnetskog polja. Jedna moguća opcija je da je vanjsko polje paralelno sa smjerom propagacije lasera (Π geometrija ili Voigtova geometrija) i druga konfiguracija kada je vanjsko polje okomito na smjer propagacije lasera (Σ geometrija ili Faradayeva geometrija). S obzirom da je kiveta dugačka 10 cm smještena u peć koja po svojoj konstrukciji predviđa položaj kivete, u sklopu ovog rada je postojala mogućnost realizacije samo Voigtove geometrije, odnosno vanjsko magnetsko polje će biti paralelno sa smjerom propagacije laserske zrake.

Znamo da vanjsko magnetsko polje utječe na finu i hiperfinu strukturu atoma. U osnovi vanjsko polje razmiče energetske nivoe unutar atoma. U ovisnosti o jačini vanjskog polja može se govoriti o slabom polju ukoliko je pomak nivoa malen u odnosu na cijepanje fine ili hiperfine strukture, ili o jakom magnetskom polju ukoliko pak cijepanje od magnetskog polja dominira nad cijepanjem fine strukture. Prema tome može se napisati da vrijedi:

$$H_B = \frac{\mu_B}{\hbar}(g_S S + g_L L + g_I I) \cdot B \qquad \text{za vrlo jaka polja,} \qquad (37)$$

$$H_B = \frac{\mu_B}{\hbar}\left(g_J J + g_I I\right) \cdot B \qquad \text{za srednje jaka do vrlo jaka polja,} \qquad (38)$$

$$H_B = \frac{\mu_B}{\hbar} g_F F \cdot B \qquad \text{za slaba do srednje jaka polja.} \qquad (39)$$

U gornjim izrazima g_S, g_L, g_I, g_F predstavljaju redom: elektronski spinski, elektronski orbitalni, nuklearni g faktor i Landeov g faktor.

Bohrov magneton predstavlja $\boldsymbol{\mu}_B$, dok će nam μ_J predstavljati elektronski, a $\boldsymbol{\mu}_I$ nuklearni magnetski moment. Provedena mjerenja su u režimu polja srednje jakosti pa će se nadalje promatrati izrazi koji se primjenjuju u tom slučaju. Započinje se s hamiltonijanom:

$$H_S = -\mu_J \cdot B - \mu_I \cdot B. \tag{40}$$

Magnetski momenti i g faktori su međusobno povezani izrazima:

$$\mu_J = \frac{g_J \mu_B}{\hbar} J, \tag{41}$$

$$\mu_I = \frac{g_I \mu_B}{\hbar} I. \tag{42}$$

Koristeći prethodne izraze može se napisati da je hamiltonijan međudjelovanja jednak [27]:

$$H_B = \langle (J_g I) F_g m_{Fg} | H_B | (J_e I) F_e m_{Fe} \rangle = \frac{g_J \mu_B}{\hbar} B \langle (J_g I) F_g m_{Fg} | J | (J_e I) F_e m_{Fe} \rangle + \frac{g_I \mu_B}{\hbar} B \langle (J_g I) F_g m_{Fg} | I | (J_e I) F_e m_{Fe} \rangle \tag{43}$$

Eksperimentalno, cijepanje linija u magnetskom polju će se evidentirati preko *manje izraženosti (oštrine)* oscilacija koje su posljedica brzinskog češlja.

3.3 Eksperiment

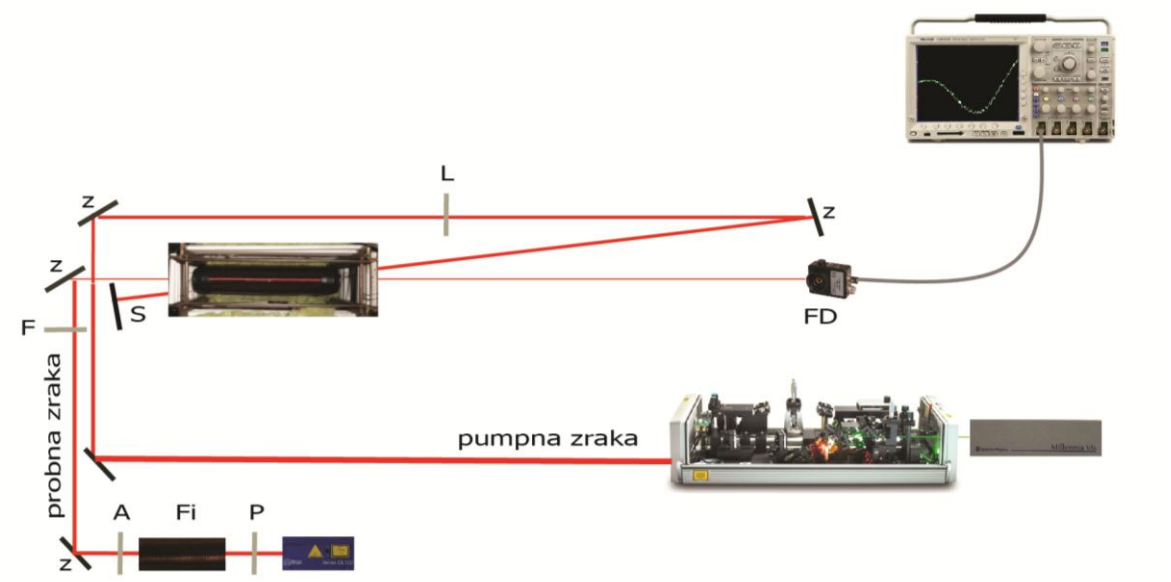
3.3.1 Eksperimentalni postav

Eksperimentalni postav za realiziranje brzinskog češlja na kaliju sastoji se od slijedećih elemenata:

- diodni laser (ECDL)
- femtosekundni laserski sustava
- peć u kojoj se nalazi kiveta s kalijem
- zavojnica za generiranje vanjskog magnetskog polja
- optički elementi
- oprema za mjerenje i spremanje podataka
- napajanje za induciranje magnetskog polja

Eksperimentalni postav za realiziranje brzinskog češlja je prikazan na slici 18. Kompletan eksperimentalni postav uključuje i paralelnu realizaciju saturacijske spektroskopije o kojoj će nešto više biti rečeno kasnije. Diodni laser i femtosekundni sustav će također biti opisani kasnije zasebno. Odmah nakon izlaza laserskog snopa iz kućišta diodnog lasera postavljena je $\lambda/2$ pločica koja služi za realizaciju zračenja s omjerom horizontalne i vertikalne polarizacije prema volji. Zatim je postavljen Faradayev izolator, zajedno s polarizatorom i analizatorom. Njegova uloga [34] je da spriječi povrat zračenja u sam laser kako bi se izbjegla nepovratna oštećenja laserske diode (izgaranje), ali i da se izbjegnu moguće nestabilnosti u radu laserske diode zbog refleksija. Snop iz diodnog lasera je zatim podijeljen pomoću polarizirajućeg djelitelja snopa (*polarising beam splitter*) u dvije komponente. Jedna, slaba komponenta od 200 nW koristit će se kao probni laserski snop za frekventni češalj, dok će se ostatak propustiti za saturacijsku spektroskopiju. Zatim je taj jači snop podijeljen običnom staklenom pločicom u dva snopa, koje su potom filterima opet prilagođene i to kako slijedi: 200 μW je korišteno kao probni snop za saturacijsku spektroskopiju, a snažnija komponenta (1,2 mW) je korištena kao pumpni laser za saturacijsku spektroskopiju. Obično staklo reflektira oko 4% laserskog svjetla i to je sasvim dovoljno za snop koji je detektiran fotodiodom.

Sad se može realizirati saturacijska spektroskopija, i preko položaja poznatih atomskih prijelaza definirati frekventna skala koja će se potom koristiti za potrebe brzinskog češlja.



Slika 18: Eksperimentalni postav za proučavanje interakcije kalijevih atoma i frekventnog češlja. Dolje se vidi plavi ECDL laser. Desno vidimo Milleniu, pumpni laser za Tsunami (odmah do njega). Pumpna i probna zraka se križaju u središtu zavojnice koja se nalazi u inače zatvorenoj peći. Od ostale opreme prikazan je osciloskop, zrcala (z), stoper zrake (s), polarizator (P), analizator (A), Faradayev izolator (Fi), leća za fokusiranje pumpne zrake u središte zavojnice (L), te neutralni filter (F) za prilagođavanje optimalnog intenziteta probne zrake.

Vrlo slaba komponenta zračenja diodnog lasera je odmah na početku polarizirajućim djeliteljem snopa odvojena za probnu zraku za dio postava s frekventnim češljem. Pumpni laser je iz Tsunami laserskog sustava. Ta dva snopa lasera (slika 18) su postavljena tako da se njihovi snopovi preklapaju unutar same peći.

Uloga probnog lasera je da *donese* informaciju o sustavu i on je u pravilu slabije snage, a sustav se dovodi u određeno stanje pomoću snažnijeg pumpnog lasera. U konkretnom slučaju probni laser je dio laserskog snopa iz diodnog lasera, a pumpni laser će dakako biti snop iz femto sustava.

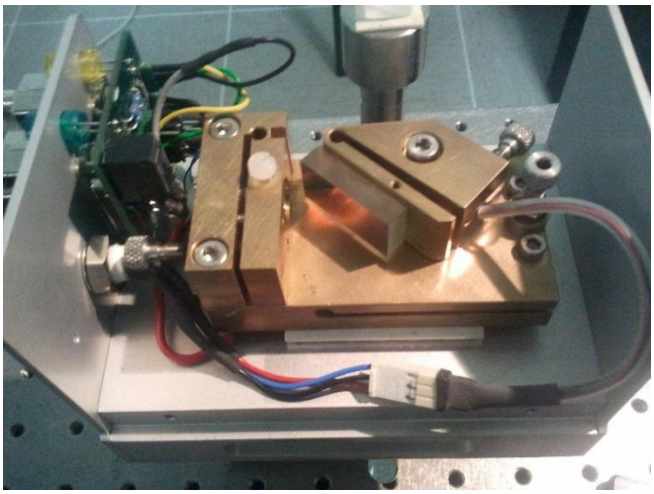
3.3.2 Eksperimentalni uređaji

Diodni laser (ECDL)

Diodni laser s vanjskim rezonatorom (ECDL), marke TOPTICA i sastoji se od dva osnovna dijela: upravljač i laserski modul. Upravljač je kontrolna kutija i sastoji se od više modula i to kako slijedi:

- *Modul za napajanje* - služi za osiguravanje odgovarajuće struje za rad ostalih modula unutar upravljača
- *Temperaturni modul* - služi za kontroliranje struje kroz peltier pločicu na samom laseru čime se osigurava vrlo stabilna temperatura laserske diode (unutar 0,1°C).
- *Strujni modul* - služi za osiguravanje stalne struje kroz lasersku diodu (do na mA). Naime, uz promjenu nekih drugih parametara može se desiti da struja kroz diodu počne odstupati od zadane vrijednosti. Tako npr. promjena radne temperature diode može dovesti do neželjenih promjena struje. Strujni modul služi upravo da spriječi navedeno.
- *Modul za skeniranje valne duljine* - pomoću kristala *(pieza)* koji vibrira određenom frekvencijom kontrolira se položaj rešetke. Podešavanjem odgovarajuće amplitude i pomaka (offset) vibracija laser se ugađa na željeno radno područje (valnu duljinu).

U kućište samog lasera (slika 19) je montirana odgovarajuća laserska dioda. Korištena je TOPTICA laserska dioda, model: #LD-0780-0100-AR-1. To je laserska dioda koja se koristi u radnom području od 765 nm do 790 nm, tipične izlazne snage 80 mW. Nakon montiranja u samo kućište, potrebno ju je mehaničkim zakretanjem optičke rešetke u laserskom modulu dovesti u stanje emisije na približno željenoj valnoj duljini. Za preciznije podešavanje valne duljine koriste se kontrole na upravljaču.



Slika 19: Unutrašnjost ECDL lasera. s lijeve strane mesinganog hladnjaka je laserska dioda. Vidi se rešetka u sredini. Žica koja ide uzduž hladnjaka služi za napajanje *piezo* elementa, koji ima funkciju rotacije (iznimno malih vibracija) rešetke prema signalima iz upravljača. Ispod mesinganog hladnjaka se uočava i bijela *peltier* pločica za održavanje temperature.

Osnovni princip rada ECDL lasera je sljedeći. Laserska dioda se nalazi unutar laserskog modula. Emisija zračenja iz laserske diode pada na optičku rešetku koja je tako postavljena da se nulti red propušta iz kućišta lasera prema van, dok se minus prvi (-1.) red vraća u samu diodu. Zračenje koje se vratilo nazad se višestruko pojačava i time se realizira jedno-modno (single mode) zračenje. To je *Littrow* konfiguracija. Rešetka je montirana na nosaču tako da može rotirati oko osi koja prolazi jednim bridom nosača rešetke (brid okomit na ravninu koju čini laserski snop, laser emitiran iz diode i reflektiran od rešetke tvori ravninu). Rotacije se svode na iznimno male vibracije i realizirane su pomoću *piezo* kristala.

Na pokazivaču temperaturnog modula namjesti se željena radna temperatura (vodeći računa o parametrima laserske diode). Tada se podešavanjem strujnog modula pozicionira emisija laserske diode na željenu valnu duljinu. Kako bi se podesilo prelaženje (skeniranje) lasera preko željenog područja, željenom brzinom, koriste se postavke na upravljaču za skeniranje (namještaju se parametri *pieza*).

Podešavanje rada na odgovarajuću valnu duljinu može se provjeriti na nekoliko načina, a najčešći su: provjera pomoću fluorescencije u kiveti u kojoj su pare elementa na kojeg podešavamo prijelaz, mjeračem valne duljine (*wavelength* meter) ili spektrometrom.

Ovi laseri su vrlo robusni, a s novijim laserskim diodama se lako dovedu u željeno radno područje.

Femtosekundni laserski sustav

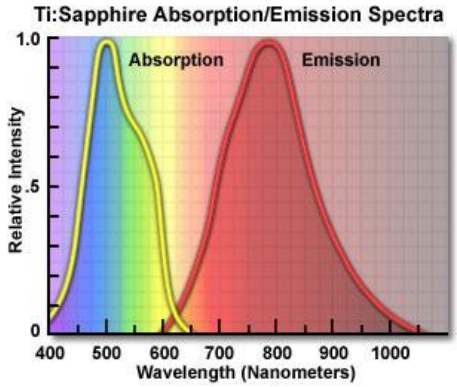
Cijeli sustav se sastoji od laserskog izvora, laserskog oscilatora i sustava za hlađenje. Osnovni (pumpni) laser je *Millenia*, dok je laserski oscilator *Tsunami*, oboje proizvođača *Spectra-Physics.* Koristi se zatvoreni sustav hlađenja sa cirkuliranom vodom. Voda prolazi kroz cijeli sustav i hladi se u hladnjaku.

Millennia pumpni laser

Ovaj pumpni laser sastoji se od *laserske glave*, *napajanja* i *upravljača*. U osnovnom napajanju se nalaze laserske diode s emisijom na 809 nm. Diode su specifično montirane uz samo optičko vlakno (*fiber coupled diode*). Ukupna snaga dioda je 40 W. Ta svjetlost se optičkim vlaknom dovodi do laserske glave unutar koje se nalazi kristal Nd:YVO_4 i koji predstavlja medij unutar kojeg dolazi do laseriranja na 1064 nm. Potom laserski snop prolazi kroz kristal litij triborid (LBO), čija je uloga udvostručavanje frekvencije. Na izlazu se dobiva laserska svjetlost valne duljine 532 nm. Od početnih 40 W na ulazu, ostalo je u idealnim uvjetima oko 6 W izlazne snage na 532 nm. U realnim uvjetima, imajući u vidu potrebu za dugotrajnim korištenjem cijelog sustava, laser se najvećim dijelom vremena koristi na otprilike 4,6 W izlazne snage. Izlazna snaga je snaga koju direktno biramo na vanjskom upravljaču. Na upravljaču se mogu pratiti i mnogi drugi radni parametri, poput struje dioda ili temperature same laserske glave.

Tsunami laserski oscilator

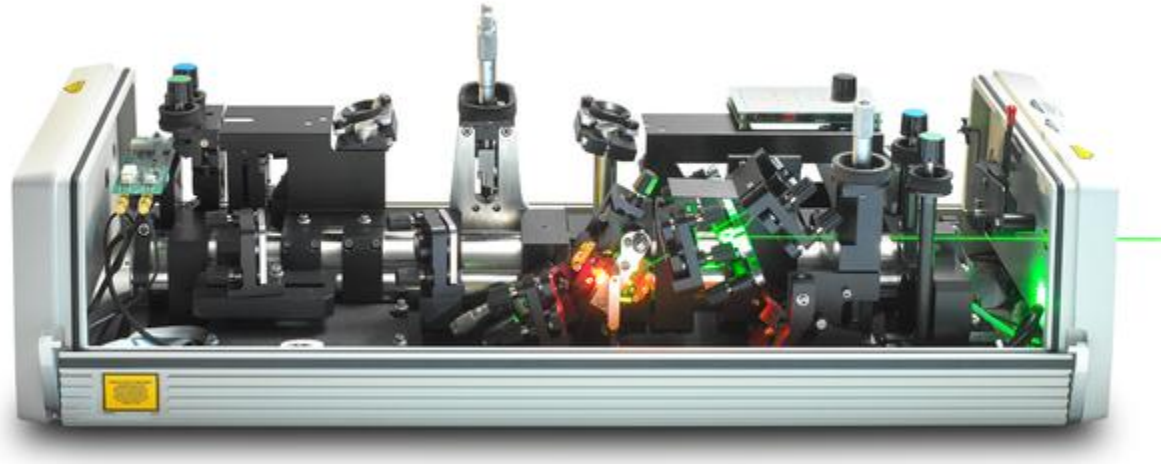
Uloga gore opisanog Millenia lasera je da bude pumpni laser za Tsunami laserski sustav. Tsunami laserski sustav sadrži titan safir (*Ti:safir*) kristal koji omogućava lasersku akciju u širokom području valnih duljina (600 do 1080 nm, slika 20). Uočavamo da je valna duljina od 532 nm vrlo blizu maksimalne apsorpcije Ti:safir kristala.



Slika 20: Područje apsorpcije i emisije za kristal Ti:safir. Slika preuzeta iz reference [35].

Unutar samog oscilatora (slika 21) nalazi se titan safir kristal i popratna optika za formiranje rezonatorske šupljine. Elektronički modul sadrži grijač i RF upravljač za zaključavanje modova (*mode locking*). Neki od elemenata unutar oscilatora su:

- zrcala za usmjeravanje pumpnog snopa
- zrcala za usmjeravanje i fokusiranje snopa na kristal
- kristal Ti:safir
- elementi za rastavljanje i skupljanje snopa
- pukotina za izbor valne duljine
- izlazni skupljač (*output coupler*)



Slika 21: Unutrašnjost Tsunami lasera i preuzeta je iz [36]. Vidi se ulazni zeleni snop s desne strane (tipično 532 nm).

Za korisnički rad, većina potrebnih kontrola (podešavanje krajnjih zrcala i izbor valne duljine) vrše se mehaničkim podešavanjem s gornje strane kućišta. Pomoću prizmi moguće je razložiti svjetlost na komponente i potom izabrati željeno područje valnih duljina koje se potom opet pomoću prizme skupe u zajednički snop. Ovim načinom može se realizirati spektralna širina manja od 10 nm. Još jedan važan element laserskog rezonatora je akusto-optički modulator. On služi za realizaciju faznog sprezanja laserskih modova. Takvim načinom na izlazu možemo realizirati pulseve trajanja 100 fs i frekvencije repeticije 80 MHz. Izlazna snaga lasera je tada otprilike 800 mW, što daje oko 10 nJ energije po pulsu. Budući se pomicanjem pukotine za izbor valne dulje zapravo mijenja duljina puta koju svjetlost određene valne duljine prolazi, zaključujemo da frekvencija repeticije neće biti ista za sve valne duljine.

Peć za grijanje kivete

Peć je realizirana na način da je postojeća peć od nehrđajućeg čelika modificirana s odgovarajućim nosačima da u nju stane kvarcna kiveta duljine 10 cm i vanjskog promjera 26 mm. Unutrašnje stjenke peći su obložene mineralnom vunom za bolju izolaciju. Na ulaznoj i izlaznoj strani peći su otvori promjera 4 cm, koji su predviđeni za snop lasera. S gornje strane je pomični poklopac za stavljanje/vađenje kivete. Kroz rupu na poklopcu je postavljen termočlanak za kontrolu temperature unutar peći. Ovakvim postavom se mogu postići temperature do stotinjak celzijevih stupnjeva, što je svakako više nego li je potrebno za konkretna mjerenja. Temperatura se kontrolira vanjskim upravljačem koji je realiziran pomoću upravljača i prekidača (*solid-state releja*). Temperatura se drži stabilno do na stupanj celzijev. Kiveta je postavljena u središte peči, a cijeli eksperiment je prilagođen da bi se probni i pumpni laseri križali u središtu same kivete. Peć je zajedno sa zavojnicom za induciranje vanjskog polja prikazana u poglavlju 3.4.2.

3.3.3 Saturacijska spektroskopija

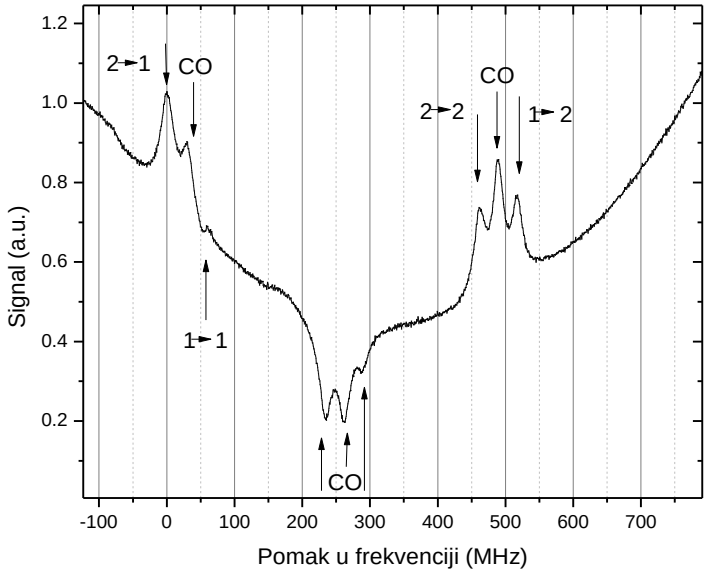
Navedeni naslov je naziv za tehniku koja se već desetljećima koristi za spektroskopska mjerenja apsorpcijskih profila ispod Dopplerove poluširine [31]. Kao što je poznato postoji nekoliko razloga za širenje atomskih linija. Jedan od njih je Dopplerovo širenje. Ukoliko je više atomskih prijelaza u neposrednoj frekventnoj blizini, tada se neće moći razlučiti zasebno točni položaji svakog od tih prijelaza, nego se može dogoditi (kao u slučaju s kalijem) da će se u spektru prikazati kao jedan apsorpcijski profil. Rješenje za ovo je korištenje saturacijske spektroskopije.

Koriste se dva laserska snopa usmjerena u međusobno suprotnim smjerovima sa ciljem da se križaju u centru kivete. U konkretnom slučaju to je safirna kiveta koja sadrži kalij i rubidij. Nalazi se u peći, kako bi se mogao postići zadovoljavajući tlak para. S obzirom da u laboratoriju posjedujemo samo jedan laser (lasersku diodu) rezonantnu s kalijevim prijelazom, tada je potrebno isti laser koristiti istovremeno i za saturacijsku spektroskopiju i za probni laser pri realizaciji frekventnog češlja (ovo je detaljno objašnjeno u poglavlju 3.3.1).

Ono što je karakteristično za saturacijsku spektroskopiju, je pojava *crossover* (križanih) signala. Oni nastaju kao posljedica postojanja brzinske grupe nula u sustavu dva lasera. To su signali čija se frekvencija nalazi na aritmetičkoj sredini frekvencija dvaju prijelaza. Još, dodatna zanimljivost, *crossover* signal može imati negativnu vrijednost (ovo se događa ukoliko dva atomska prijelaza posjeduju isti donji nivo), u suprotnom je pozitivan signal. Sam intenzitet signala u saturacijskoj spektroskopiji nam ništa ne govori i nije nam bitan. U osnovi nas ne zanimaju niti intenziteti općenito, nego će se saturacijska spektroskopija koristiti samo da pomoću poznatih frekvencija prijelaza (zapravo njihovog međusobnog odnosa) kalibriramo frekventnu skalu frekventnog češlja.

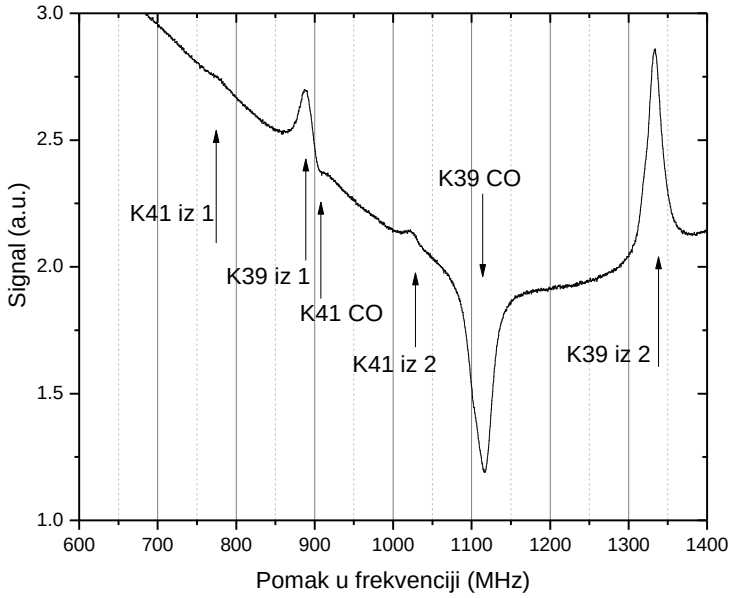
Na slici 22 je prikazan signal s osciloskopa pri saturacijskoj spektroskopiji za D1 prijelaz na atomima ^{39}K. Profil koji bi se klasičnom apsorpcijom evidentirao kao jedinstveni (bez dodatnih struktura unutar profila), sad ima dosta složeniju strukturu.

Uočava se ukupno 9 dodatnih podstruktura, koje su sve zasebno identificirane. Vide se lako 4 doprinosa koji frekventno identificaraju zasebne prijelaze i 5 *crossover* signala.



Slika 22: Rezultat saturacijske apsorpcije ^{39}K za D1 prijelaz [37]. Uočavamo 4 hiperfina prijelaza i 5 *crossover* (označeno sa CO) signala. Osnovna uloga ovog spektra je za kalibraciju frekventne skale kod brzinskog češlja. Naime, spektar je snimljen istovremeno s istim laserom koji ima ulogu probnog lasera na brzinskom češlju. Broj ispred strelice označava donji hiperfini nivo, a broj iza strelice gornji hiperfini nivo.

Slika 23 prikazuje rezultat saturacijske spektroskopije na D2 prijelazu. Zbog znatno manjeg hiperfinog razdvajanja gornjih stanja kod D2 prijelaza za ^{39}K uočavamo samo tri razlučive podstrukture, po jednu za prijelaz iz F=1 i F=2 i samo jedan *crossover* signal koji je na frekventnoj sredini prethodno spomenuta dva nivoa. Zanimljivo je da se u istom spektru uočavaju i doprinosi ^{41}K. Naime njegov udio u ukupnom kaliju je ispod 7 %.

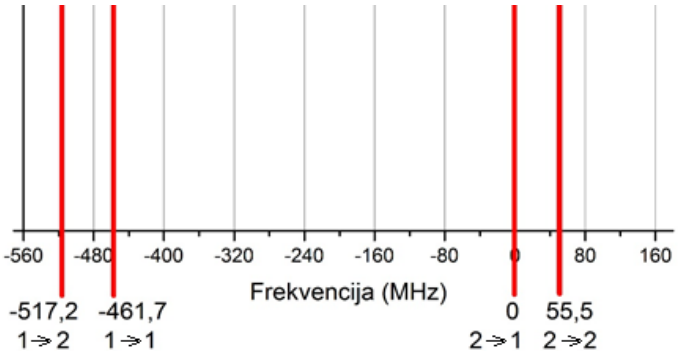


Slika 23: Rezultat saturacijske apsorpcije ^{39}K za D2 prijelaz. Identificirano prema literaturi [1]. Uočava se nemogućnost određivanja točne relativne frekvencije pojedinih prijelaza. Vide se samo položaji prijelaza definirani donjim nivoem, ali prijelazi u zasebne gornje nivoe nisu razlučivi. Također uočava se da se u kiveti nalazi i izotop ^{41}K. *Crossover* signali su označeni sa CO.

3.4 Rezultati eksperimenta i diskusija rezultata

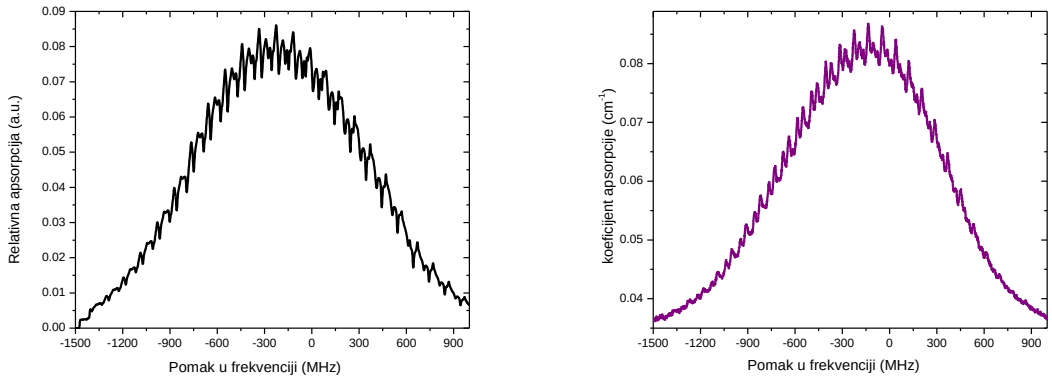
3.4.1 Brzinski češalj

Femtosekundni laserski oscilator u frekventnoj skali ima na tisuće laserskih linija međusobno odvojenih za *c/2L*. Interesantni dio frekventnog češlja je prikazan na slici 24. Crne vertikalne linije su pozicionirane na odgovarajuća mjesta prema frekventnom češlju, dok crvene linije označavaju položaje određenih hiperfinih prijelaza za ^{39}K. Takav frekventni češalj u interakciji s atomima utječe na elektronska pobuđenja. Interakcija će biti zanimljive prirode samo ako na paru atoma nalijeću uzastopni pulsevi femtosekundnog lasera. S obzirom da atomi imaju raspodjelu po brzinama u skladu s Maxwell-Boltzmannovom funkcijom tada će samo određene brzinske grupe atoma međudjelovati s odgovarajućim članovima frekventnog češlja (brzinski selektivno pobuđivanje – brzinski češalj). U vrlo složenom procesu pobuđenja, gdje optičko pumpanje igra veliku ulogu, nakon izvjesnog vremena interakcije, atomi će posjedovati raspodjelu po brzinama posve različitu od Gaussove raspodjele. Rezonantne interakcije i dinamika populacije nivoa proučavaju se već 10-ak godina [38, 39]. To je podrobno istraženo u slučaju Rb i Cs atoma [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46] gdje je hiperfina struktura osnovne razine prilično velika. Kalij ima od svih alkalijskih atoma najmanju hiperfinu strukturu, a mi ćemo se posebno baviti slučajem ^{39}K izotopa. Upravo činjenica da kalij ima najmanje cijepanje osnovnog hiperfinog nivoa predstavlja najveću razliku između njega te rubidija i cezija. Na slici 25 je prikazan brzinski češalj na kaliju, eksperimentalni i teorijski rezultat. Na slikama 26 i 27 su prikazani rezultati brzinskog češlja na rubidiju, odnosno ceziju (zbog usporedbe s kalijem). Uočavamo frekventni razmak osnovnih nivoa od nekoliko GHz. Ovo se posebno očituje u činjenici da se tako veliki razmak između osnovnih nivoa u spektru manifestira kao više apsorpcijskih profila, dok su za kalij prijelazi iz oba donja hiperfina nivoa unutar istog apsorpcijskog profila. Sad se postavlja pitanje da li je moguće realizirati interakciju frekventnog češlja sa natrijem i litijem? Da, moguće je, samo je u ovom trenutku nama eksperimentalno neizvedivo jer zahtjeva korištenje lasera u dijelu spektra koji je izvan naše domene.



Slika 24: Međusobni odnos položaja [1] pojedinih prijelaza (crvene linije) za ^{39}K. Kao pozadina su postavljeni referentni položaji pojedinih pulseva frekventnog češlja međusobno razmaknutih za aproksimativno 80 MHz. Dolje su brojevima označeni prijelazi iz određeno donjeg nivoa u određeni gornji nivo.

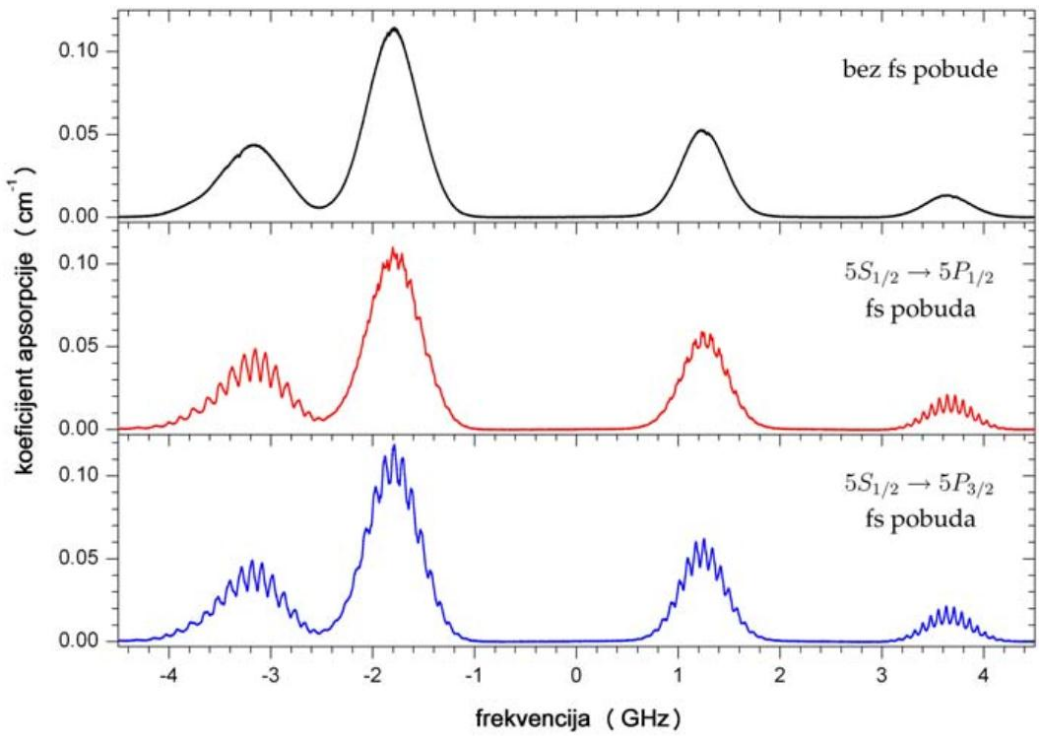
U eksperimentu je promatrana interakcija femtosekundnog lasera određenog intenziteta pri raznim temperaturama u homogenom magnetskom polju od nula pa sve do stotinjak Gaussa (1 Gauss = 10^{-4} Tesla). Također promatrana je ovisnost intenziteta modulacije kao funkcije snage femtosekundnog lasera. Intenzitet modulacija kao funkcija snage i temperature je promatran i pri magnetskom polju od 65 Gaussa, koje se pokazalo kao karakteristično polje promatrajući intenzitet modulacija. Raspodjela po brzinama je promatrana putem apsorpcije monokromatskog lasera, koji je ugođen da prelazi rezonantna područja D1, odnosno kasnije D2 rezonantne linije.



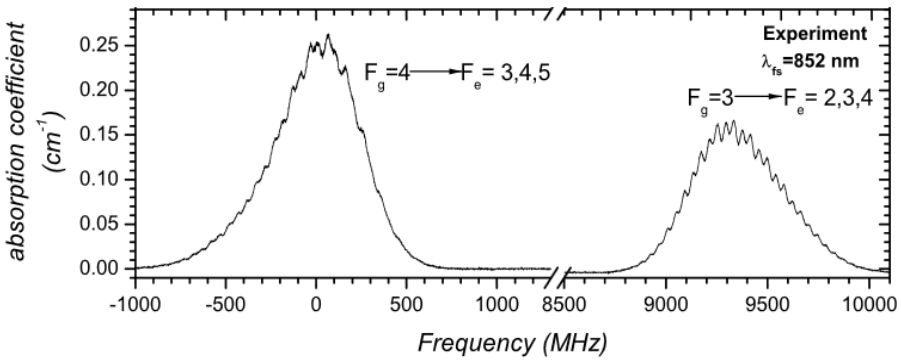
Slika: Koeficijent apsorpcije za brzinski češalj na kaliju (^{39}K), za D1 prijelaz. Lijevo je teorijski profil, a desno eksperimentalni prikaz istoga.

Prvo što se uočava na slici 25 su izražene modulacije, kao posljedica utjecaja frekventnog češlja. Realni parametri su ugrađeni u teorijski model i kao rezultat je nastala dosta vjerna simulacija spektra. Nadalje, treba imati na umu da jedan apsorpcijski profil (prikazan na slici 25) sadrži 4 hiperfina prijelaza ^{39}K.

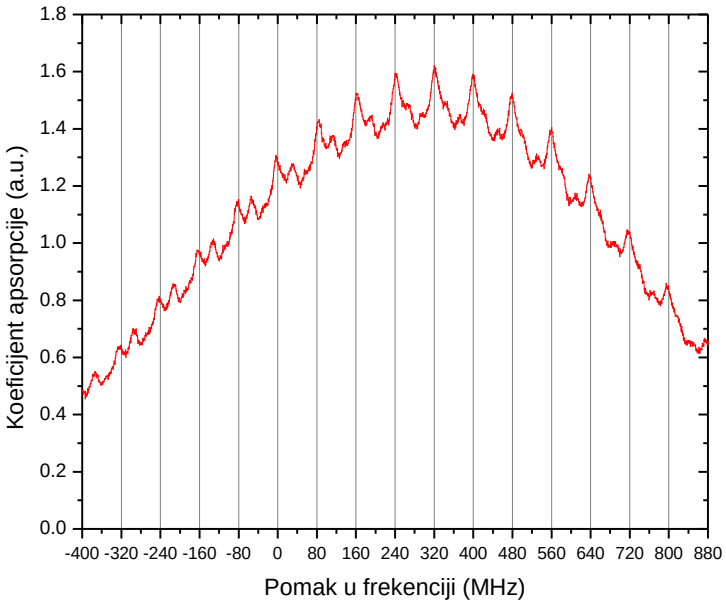
To je bitno drugačije od dosadašnjih mjerenja na rubidiju (ceziju) gdje je moguće frekventno dobro razlučiti pojedine prijelaze iz dva osnovna hiperfina stanja, slika 26 (Rb) odnosno 27 (Cs). Uočene modulacije su posljedica slaganja i preklapanja sva 4 hiperfina prijelaza istovremeno. Razlozi u (apsolutnom) neslaganju ova dva spektra se nalaze u činjenici da teorijski model podrazumijeva magnetsko polje nula, što u konkretnom slučaju nije točno, jer nije izoliran utjecaj Zemljinog magnetskog polja. Nadalje, teorijski model očekuje vrlo točne parametre poput snage snopa i promjera snopa na mjestu preklapanja snopova. Zbog činjenice da je kiveta zatvoreni sustav, nije moguće točno izmjeriti snagu snopa unutar nje, a posebno nije moguće znati apsolutno točno mjesto preklapanja dviju zraka, a samim time niti promjer pumpne zrake na mjestu preklapanja. Naime, pumpna zraka je dodatno lećom fokusirana kako bi imala maksimalan intenzitet u mjestu preklapanja. Ovo je posebno teško za izmjeriti jer se sve nalazi unutar zavojnice koja ima ulogu stvaranja vanjskog magnetskog polja i koja je neprozirna. Također, iako je temperaturni upravljač dovoljno kvalitetan da drži temperaturu stabilnu do na stupanj celzijev, on ipak ne može poznavati točne relaksacije temperature unutar same zavojnice (gdje se nalazi naša kiveta). Naime, tu se nalazi nekoliko različitih materijala, različitih temperaturnih vodljivosti i različitog temperaturnog kapaciteta. Također prolaz snopa kroz peć je osiguran bez dodatnih prozora na peći. Uklanjanje takvih prozora je smanjilo neželjene refleksije i osiguralo veću snagu pumpnog lasera u samoj kiveti. No, s druge strane uzrokovalo je nesmetano strujanje zraka kroz samu zavojnicu. Sve ovo utječe na nemogućnost poznavanja točnih eksperimentalnih parametara u samoj kiveti.



Slika 26: Koeficijent apsorpcije za brzinski češalj na rubidiju, za prijelaze iz dva frekventno dobro razlučiva donja nivoa. Na slici preuzetoj iz doktorskog rada D. Aumilera [26] uočavaju se s lijeva na desno slijedeći prijelazi: ^{87}Rb iz nivoa F=2 u F^{I}=1,2,3, zatim ^{85}Rb iz nivoa F=3 u F^{I}=2,3,4, zatim ^{85}Rb iz nivoa F=2 u F^{I}=1,2,3 i skroz desni prijelaz predstavlja ^{87}Rb iz nivoa F=1 u F^{I}=0,1,2. Radi se o D2 prijelazu.



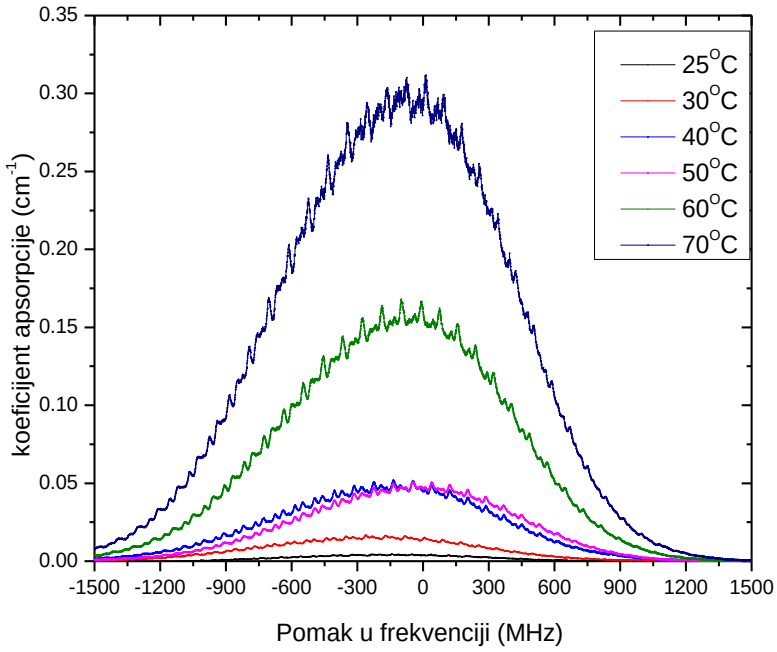
Slika 27: Koeficijent apsorpcije za brzinski češalj na ceziju. Preuzeto iz [39].



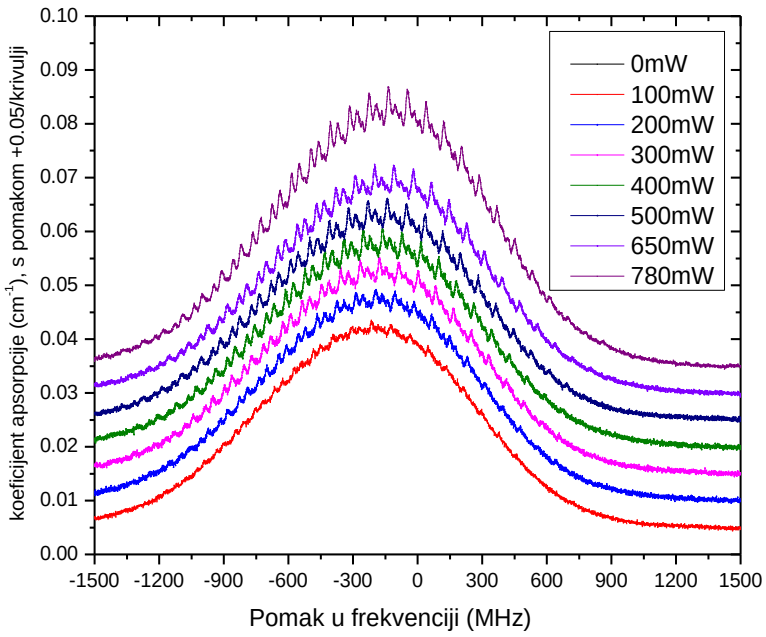
Slika 28: Središnji dio apsorpcijskog profila za brzinski češalj na kaliju (^{39}K), D1 prijelaz.

Središnji dio apsorpcijskog profila za brzinski češalj na ^{39}K je prikazan na slici 28. Lako se uočava periodičnost od 80 MHz (vertikalne crne crte), karakteristično za naš laserski oscilator.

Temperaturna ovisnost interakcije brzinskog češlja i kalijevih atoma (slika 29) pokazuje značajno smanjivanje intenziteta modulacija u spektru iznad 60 °C. Apsorpcijski profil se značajno povećava s povećanjem temperature. Na temperaturama manjim od 30 stupnjeva modulacije postaju potpuno neprimjetne.

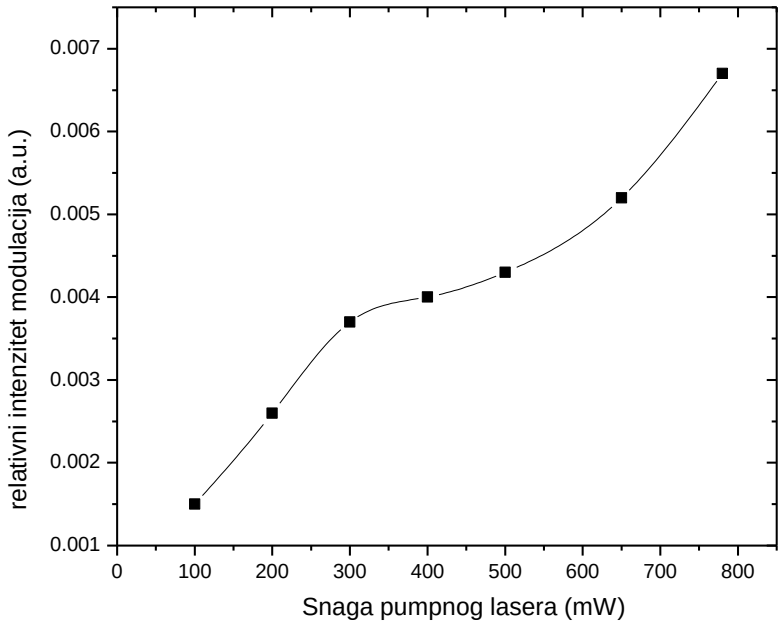


Slika 29: Koeficijent apsorpcije za brzinski češalj na ^{39}K za različite temperature, počevši od sobne pa do 70 stupnjeva celzijusa. Dan je prikaz za D1 prijelaz.



Slika 30: Koeficijent apsorpcije za brzinski češalj na ^{39}K za različite snage pumpnog (femto) lasera, za D1 prijelaz.

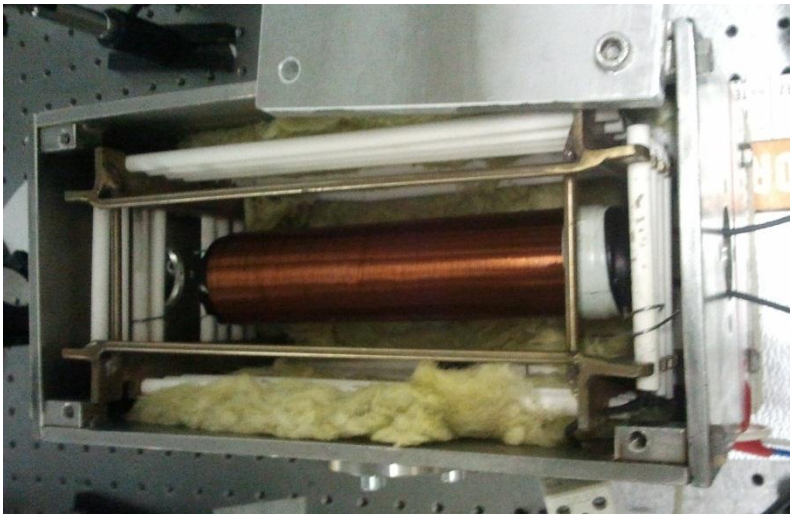
Na slici 30 prikazan je apsorpcijski koeficijent za različite snage pumpnog lasera, a na slici 31 je dana ovisnost intenziteta modulacija o snazi femtosekundnog lasera. Uočava se da ovisnost nije linearna nego počinje saturirati. Također uočavamo da nakon što je usporila rast, (na oko 700 mW) opet počinje rasti nešto brže. Maksimalna snaga koju je naš laser mogao dati je oko 800 mW.



Slika 31: Ovisnost intenziteta modulacija kao funkcija snage pumpnog lasera.

3.4.2 Brzinski češalj u magnetskom polju

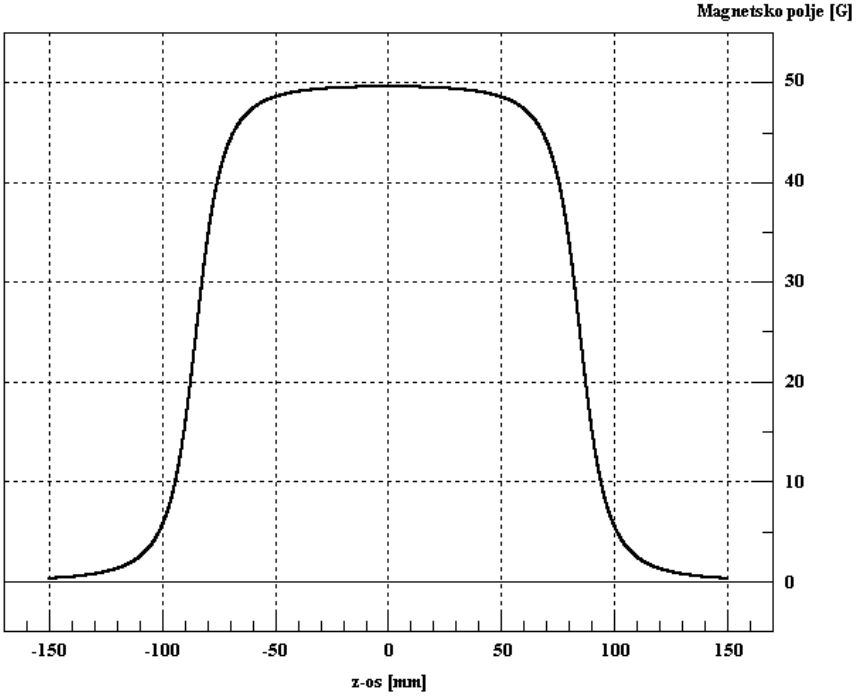
Za potrebe ovog eksperimenta bilo je potrebno izraditi zavojnicu u koju će se moći staviti kiveta punjena kalijem, a koja će kompletna biti postavljena u postojeću peć. Zavojnica je realizirana tako da je na polikarbonatnu cijev duljine 17 cm namotano 340 namotaja po sloju u ukupno 4 sloja. Tako je dobivena zavojnica s 1360 namotaja bakrene žice kroz koju može prolaziti struja do 2,5 A. Zavojnica je spojena na strujno-naponski izvor Kepco ATE 15-25 koji je kontroliran pomoću računala. Za svaki korak je prije snimanja spektra bilo potrebno stabilizirati (20 sekundi) polje, kako bi se zbog uprosječivanja dobila *preciznija* slika, odnosno s manje šuma.



Slika 32: Unutrašnjost peći. Uočavamo zavojnicu, unutar nje se nalazi naša kiveta punjena kalijem. Oko peći se vidi kamena vuna za bolju stabilizaciju temperature prilikom mjerenja.

Na slici 33 prikazan je uzdužni profil magnetskog polja po središnjoj osi zavojnice. Kiveta dugačka 10 cm je postavljena u zavojnicu simetrično, imajući u vidu činjenicu da s obje strane kivete bude oko 3,5 cm do kraja zavojnice. Time smo osigurali homogenost polja unutar kivete oko 2%, no unutar prostora na kojem se snopovi preklapaju, homogenost polja je unutar 1%, što je sasvim zadovoljavajuće.

Eksperiment s poljem je proveden na D1 i D2 prijelazu ^{39}K. Velika razlika između ponašanja ta dva prijelaza daje naslutiti važnost daljnjeg proučavanja kalija za primjenu u mjerenjima magnetskih polja. Krivulje koje pokazuju ovisnost relativnog intenziteta modulacije imaju potpuno drugačije ponašanje za spomenuta dva prijelaza.

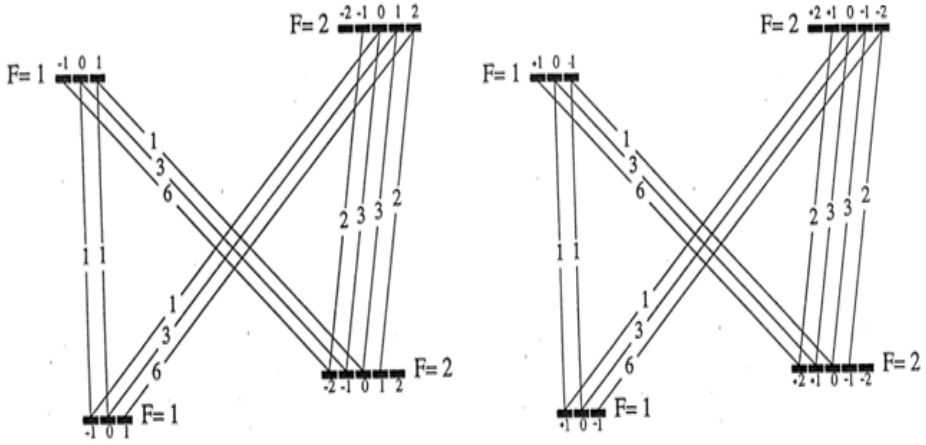


Slika 33: Iznos magnetskog polja za različite položaje uzduž z-osi (osi uzduž zavojnice). Iznos danog magnetskog polja je pri struji od 1 A. S obzirom da je naša kiveta dugačka 10 cm, odnosno na z-osi pozicionira na položaju od -50 do +50 mm, vidimo da se polje unutar tog područja ne mijenja za više od 2 Gausa. Imajući u vidu činjenicu da se naši laseri ne preklapaju savršeno uzduž cijele kivete, već na nešto manjem području, možemo procjeniti da je promjena polja od maksimalno 1 Gausa unutar područja interakcije. U tom slučaju zaključujem da polje možemo smatrati homogenim. Simulacija polja je napravljena uz pomoć računalnog programa dr. Đure Drobca.

D1 prijelaz u magnetskom polju

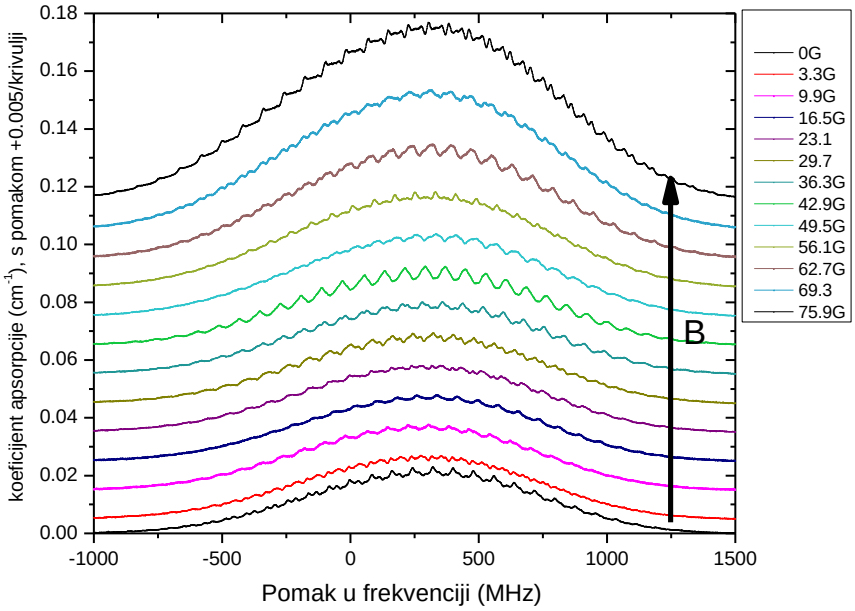
Eksperiment s magnetskim poljem proveden je pri temperaturi od 40 °C i snazi lasera od 650 mW. Ono što je već jasno je činjenica da na intenzitet i oblik modulacija utječu hiperfini nivoi, a u magnetskom polju i samo polje koje utječe na položaje pojedinih nivoa. Ponašanje tih modulacija je teško unaprijed predvidjeti, a samo ponašanje kao takvo je neintuitivno.
Već prvi pogled na oblike modulacija u različitim poljima za D1 i D2 prijelaz upućuje na činjenicu da se radi o potpuno drugačijim prijelazima.

Magnetsko polje dovodi do znatno većeg broja dozvoljenih prijelaza, u konkretnom slučaju čak 24 (slika 34). Dolazi do promjene izbornih pravila koja su do sad korištena. Za geometriju u kojoj je magnetsko polje linearno sa smjerom prostiranja laserskog snopa, vrijedi izborno pravilo $\Delta m_f = \pm 1$. Ovisnost apsorpcijskog koeficijenta za različite iznose magnetskog polja je prikazan na slici 35.

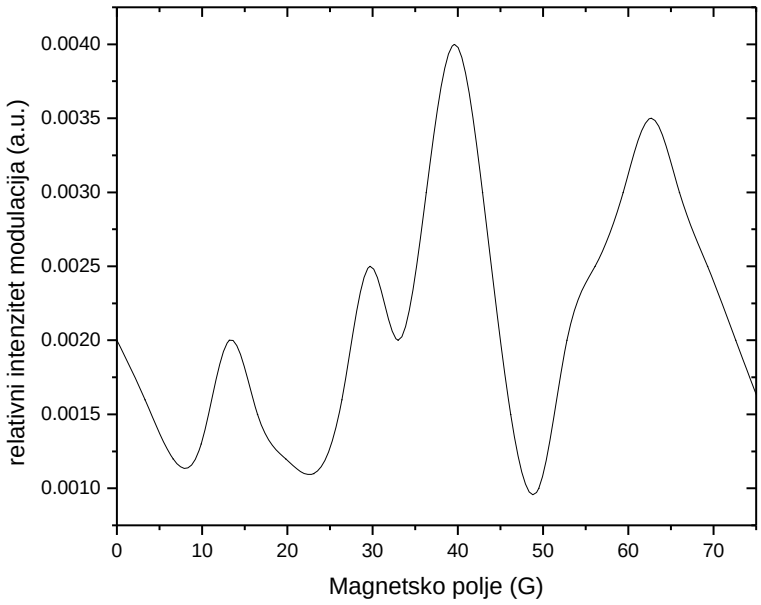


Slika 34: Dozvoljeni prijelazi za D1 pobudu u magnetskom polju kod ^{39}K. Lijevi dio slike prikazuje dozvoljene prijelaze za m_F+1, dok desni dio prikazuje za m_F-1.Iz literature [47].

Obzirom da je postojala mogućnost vrlo fine promjene magnetskog polja, tada je bilo moguće prebrisati dovoljno detaljno i dovoljno široko područje da se u području od 0 Gaussa do 80 Gaussa može uočiti čak 4 lokalna maksimuma (slika 36) u ovisnosti intenziteta modulacija o polju.

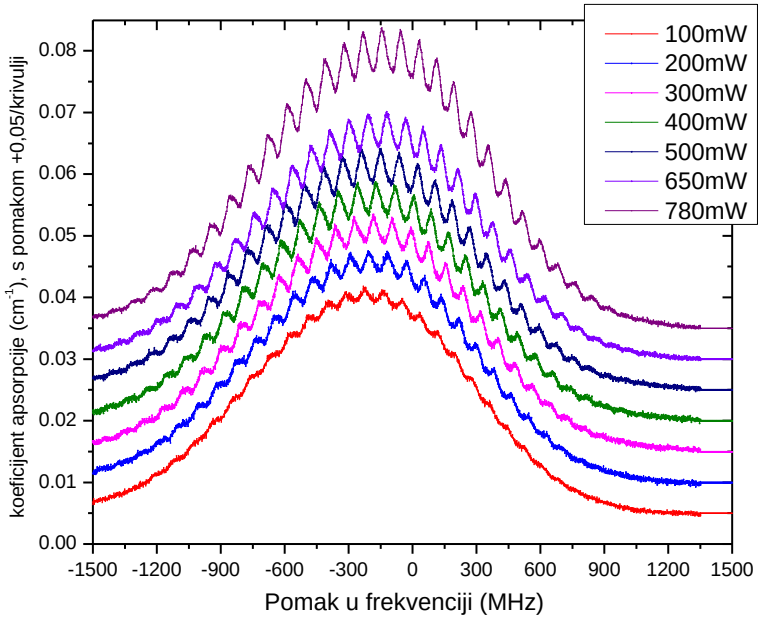


Slika 35: Koeficijent apsorpcije za brzinski češalj na ^{39}K na D1 prijelazu za različite jakosti magnetskog polja

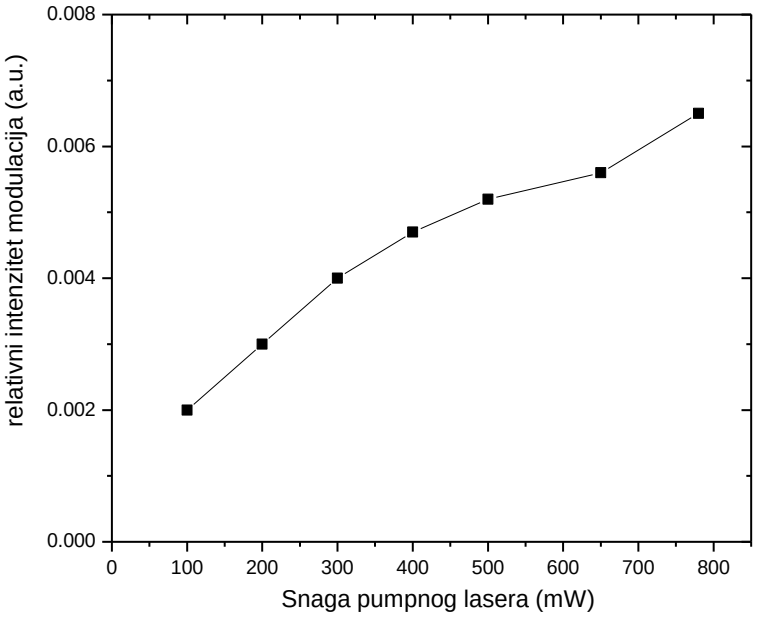


Slika 36: Relativni intenzitet jačine modulacije (amplitude oscilacija) za različita magnetska polja na D1 prijelazu za ^{39}K.

Na slici 37 vidi se ovisnost apsorpcijskog koeficijenta kao funkcije snage femtosekundnog lasera pri jakosti vanjskog magnetskog polja od 65 Gaussa. Uočavaju se pravilne i stabilne modulacije za sve snage lasera. Ovo je važan podatak, jer se vidi da se eventualnom izradom i proučavanjem osjetljivosti kalijevog magnetometra u magnetskom polju ne treba posebna pažnja i sredstva pridjeljivati femtosekundnom laseru velike snage. Naime, pokazuje se da snaga kao takva kvalitativno ne mijenja gotovo ništa. Modulacije pri maksimalnih 780 mW snage su svega za faktor 3 veće od modulacija pri 100 mW (slika 38).

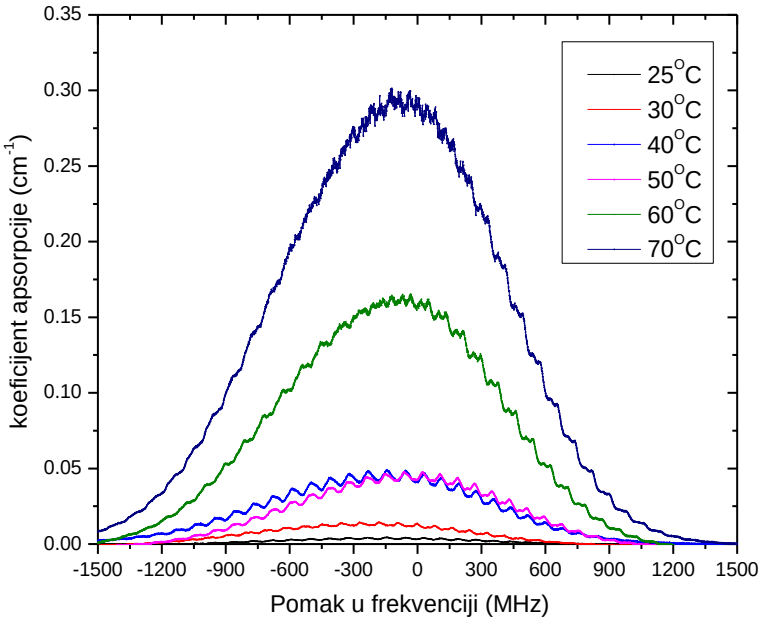


Slika 37: Koeficijent apsorpcije za brzinski češalj na D1 prijelazu u ^{39}K u magnetskom polju od 65 Gaussa za različite jakosti pumpnog lasera.



Slika 38: Ovisnost jačine intenziteta modulacija u magnetskom polju od 65 Gaussa, kao funkcija snage pumpnog lasera. Ovisnost više nije izrazito linearna kao u slučaju bez magnetskog polja.

Ovisnost o temperaturi je daleko važnija nego li ovisnost o snazi. Naime, vidi se (slika 39) da pravilne modulacije koje se pojavljuju pri temperaturi od 40°C padaju i s porastom i s padom temperature. Objašnjenje ovoga je slijedeće. Pri nižim temperaturama pada koncentracija atoma u plinovitom stanju, a samim time i broj atoma koji mogu apsorbirati naš laser. S druge pak strane, povećanje temperature preko 50°C uništava koherenciju. Stoga je za eventualnu buduću izradu nekog uređaja koji će se temeljiti na zapažanjima iz ovog rada, važno znati da je optimalna temperatura jako važna za kvalitetna mjerenja.

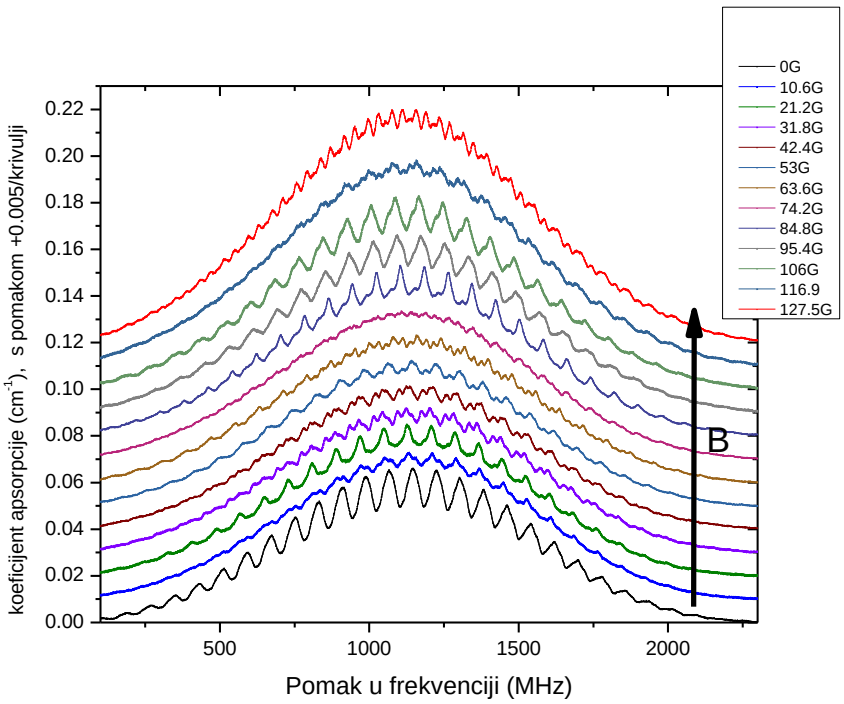


Slika 39: Koeficijent apsorpcije za brzinski češalj na D1 prijelazu u ^{39}K u magnetskom polju od 65 Gaussa za različite temperature.

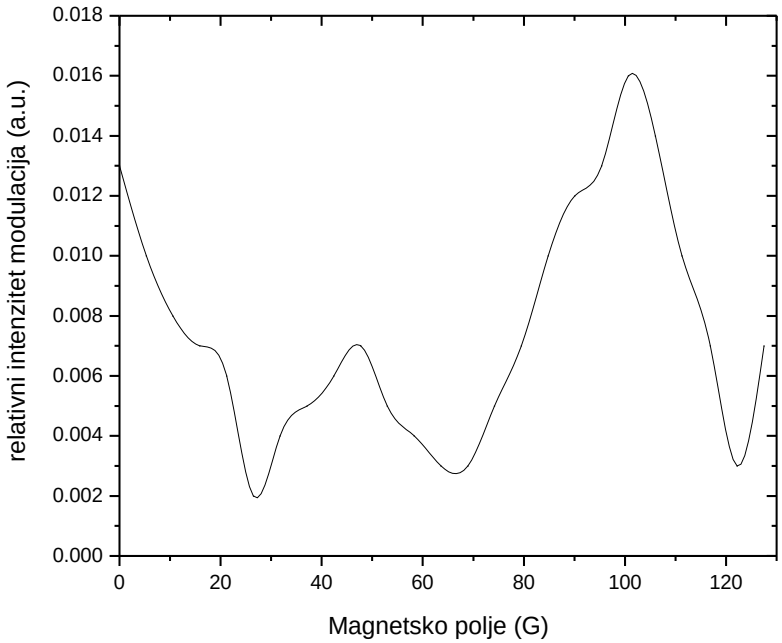
D2 prijelaz u magnetskom polju

Samo za potrebe mjerenja u magetskom polju bit će prikazani rezultati (slika 40) mjerenja na D2 atomskoj liniji (766,6 nm). Ovaj prijelaz je nešto složeniji jer vodi na 4 gornja stanja (dok je D1 vodio na 2 gornja stanja), uz dva donja stanja. Ovo će dakako dovesti do većeg broja mogućih prijelaza, pogotovo u magnetskom polju. Već prvi pogled na apsorpcijski spektar brzinskog češlja i bez magnetskog polja govori nam o specifičnosti kalija.

Modulacije su potpuno pravilne bez vanjskog magnetskog polja, a to je posljedica specifične hiperfine strukture. Svako povećanje magnetskog polja dovodi do narušavanja pravilne strukture modulacija sve do otprilike 90 Gaussa kada se opet javljaju pravilne modulacije. Na slici 41 uočavamo da u rasponu od 0 do 120 Gaussa uočavamo samo dva lokalna maksimuma (kod D1 su bila čak 4 do 80 Gaussa).



Slika 40: Koeficijent apsorpcije za brzinski češalj na ^{39}K na D2 prijelazu za različite jakosti magnetskog polja.



Slika 41: Relativni intenzitet jačine modulacije (amplitude oscilacija) za različita magnetska polja na D2 prijelazu za ^{39}K.

4. RbCs i KRb sateliti

4.1 Uvod

U ovom poglavlju su predstavljeni rezultati apsorpcijskih mjerenja na parama alkalijskih mješavina rubidija i cezija, odnosno kalija i rubidija. Mjerenja su realizirana pomoću alkalija koji se nalaze u safirnim kivetama, s mogućnošću grijanja na visoke temperature. Snimljeni apsorpcijski spektri su pažljivo i detaljno analizirani i u nastavku je dan pregled rezultata. Osnovno što je traženo je pojava novih, do sada neopaženih satelita u krilima atomskih linija. Ova mjerenja su značajna zbog moguće daljnje primjene alkalija na istraživanja u ultrahladnom području, gdje su heteronuklearne alkalijske molekule od velike važnosti zbog posjedovanja permanentnog električnog dipolnog momenta.

4.2 Teorijska podloga

Promatrane su atomske interakcije parova atoma u vrućim alkalijskim parama. Procesi interakcije dva atoma s jednim fotonom mogu biti podijeljeni u 4 skupine. Takvi procesi mogu biti slobodno-slobodni, vezano-vezani, slobodno-vezani ili vezano-slobodni. Slobodno-vezani procesi predstavljaju nama zanimljive pojave. To je situacija kad se dva slobodna atoma spajaju u vezano stanje (molekulu) i istovremeno apsorbiraju foton, a proces se naziva fotoasocijacija. Taj proces se najčešće u spektru očituje kao difuzna vrpca (ukoliko se radi o malim međuatomskim udaljenostima), odnosno kao satelit (ukoliko se radi o većim međuatomskim udaljenostima). Uslijed toga se sateliti obično nalaze u okolini atomskih spektralnih linija, a u tom slučaju znatan doprinos dolazi i od slobodno-slobodnih prijelaza.

Porijeklo satelita [48, 49, 50, 51] u spektrima se može povezati s pojavom ekstrema u razlikama potencijalnih krivulja konkretnih parova atoma. Pojava ekstrema u razlikama potencijalnih krivulja dugodosežnih interakcija ponekad dolazi od izbjegnutog presijecanja kovalentnih potencijalnih krivulja i ionske potencijalne krivulje. Opaženi sateliti su posljedica ionsko-kovalentne interakcije, pa se nazivaju *ion-pair* sateliti. Ekstremi u razlikama potencijalnih krivulja se javljaju na međuatomskim udaljenostima u pravilu od oko 30 Bohra ili većim.

Promatrani procesi danas imaju veliku važnost zbog primjene u stvaranju ultrahladnih molekula posebnim postupcima. S obzirom da su tako stvorene molekule translacijski hladne, moguće je stvoriti ultrahladne molekule u osnovnom stanju. Zbog velikih međuatomskih udaljenosti na kojima se nalaze minimumi ionskog karaktera dijela potencijalne jame, tako stvorene molekule bile bi veoma pogodne za istraživanje dinamike ultrahladnih molekula. Kao što je već spomenuto heteronuklearne alkalijske molekule imaju veliku važnost zbog posjedovanja permanentnog električnog dipolnog momenta.

4.2.1 Fizika dvoatomnih molekula i Schrödingerova jednadžba

Dvoatomnu molekulu je pogodno opisivati Schrödingerovom jednadžbom [52, 53, 54]. Općenito opisivanje *ion-pair* satelita je pogodno započeti fizikom dvoatomnih molekula te Born-Oppenheimerovom aproksimacijom [55, 56]. Kreće se od kinetičke energije jezgre u sustavu centra mase:

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\vec{R}}, \tag{44}$$

odnosno elektrona:

$$T_e = \sum_{i=1}^{N} -\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}}\nabla^2_{\vec{r_i}}. \tag{45}$$

Velikim R je označena međunuklearna udaljenost, dok je s malim r označen položaj elektrona u odnosu na centar mase sustava. Reducirana masa dvije jezgre je predstavljena članom μ, dok m predstavlja masu elektrona. Tu je i potencijalna energija takvog sustava od dvije jezgre i elektrona. Redom to su doprinosi u donjem izrazu; interakcija jezgre 1 i elektrona, jezgre 2 i elektrona, jezgre 1 i jezgre 2, te međusobna interakcija elektrona:

$$V(\vec{R},\vec{r_i}) = -\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_1e^2}{|\vec{r_i}-\vec{R}_1|} - \sum_{i=1}^{N}\frac{Z_2e^2}{|\vec{r_i}-\vec{R}_2|} + \frac{Z_1Z_2e^2}{|\vec{R}_1-\vec{R}_2|} + \sum_{i=1,j=1,j<i}\frac{e^2}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|}. \tag{46}$$

gdje su Z_1e naboj prve jezgre i Z_2e naboj druge jezgre.

Iako je zapis Schrödingerove jednadžbe bio relativno jednostavan, samo rješavanje to nikako nije, pa je stoga potrebno uvesti dodatne aproksimacije. Pogledajmo zapis Schrödingerove jednadžbe u slijedećem obliku:

$$(T_N + T_e + V(\vec{R},\vec{r}_i))\psi = E\psi\,. \tag{47}$$

$\psi = \psi(\vec{R},\vec{r}_i)$ predstavlja valnu funkciju sustava. Masa elektrona je višestruko manja od mase jezgre. To u konačnici vodi do toga da se elektroni gibaju puno brže od jezgara i može se napisati slijedeći izraz (Born-Oppenheimerova aproksimacija):

$$(T_e + V)\Phi_q(\vec{R},\vec{r}_i) = E_q(\vec{R})\Phi_q(\vec{R},\vec{r}_i)\,, \tag{48}$$

gdje su $\Phi_q(\vec{R},\vec{r}_i)$ elektronske valne funkcije koje pripadaju potpuno adijabatskoj bazi. Prema tome se može ukupna valna funkcija dvoatomne molekule zapisati kao:

$$\psi(\vec{R},\vec{r}_i) = \sum_q F_q(\vec{R})\Phi_q(\vec{R},\vec{r}_i)\,. \tag{49}$$

Valna funkcija je razdvojena na nuklearnu i elektronsku. Djelovanje operatora kinetičke energije sad se može zapisati kao:

$$T_N\psi(\vec{R},\vec{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[F_q(\nabla_{\vec{R}}^2\phi_q) + 2(\nabla_{\vec{R}}\,F_q\cdot\nabla_{\vec{R}}\,\phi_q) + \phi_q(\nabla_{\vec{R}}^2 F_q)\right]. \tag{50}$$

Za gibanje jezgara se može napisati izraz:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 + E_S(\vec{R}) - E\right]F_S(\vec{R}) = 0. \tag{51}$$

Energija E_s predstavlja energiju elektrona dobivenu Schrödingerovom jednadžbom. Za centralno simetričan potencijal radijalni dio gornjeg izraza ima oblik:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 + V_{eff} - E\right]F_S'(\vec{R}) = 0, \tag{52}$$

F'_s predstavlja isključivo radijalni dio ukupne valne funkcije, efektivni potencijal predstavlja:

$$V_{eff} = V(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{[J(J+1) - \Lambda^2]}{R^2}, \tag{53}$$

gdje u razlomku s desne strane imamo: J ukupni angularni moment, Λ iznos projekcije orbitalne angularne količine gibanja elektrona na međunuklearnu os a μ predstavlja reduciranu masu.

4.2.2 Širenje atomskih spektralnih linija [31]

Atomske, molekularne i ionske linije imaju intrinsično Lorentzov oblik. To je krivulja koja je određena vremenom života određenog stanja $\tau=1/\Gamma$. Tada kažemo da je FWHM (*full width at half maximum*) $\Delta\omega=\Gamma$.

No, takva krivulja se općenito, sama po sebi ne može lako opaziti klasičnom spektroskopijom zbog termičkog gibanja atoma, molekula i iona. Raspodjela brzina čestica na nekoj temperaturi je podvrgnuta Maxwellovoj raspodjeli. Te brzine dovode do *Dopplerova širenja atomskih linija* (izraz 31 u poglavlju 3.2.3). Dakle frekvencija prijelaza će se promijeniti za umnožak valnog vektora i brzine atoma. Broj čestica s brzinom u intervalu v_z do v_z+dv_z dan je izrazom:

$$n_i(v_Z)dv_Z = \frac{N_i}{v_p\sqrt{\pi}}e^{-(v_Z/v_P)^2}dv_Z. \tag{54}$$

U brojniku razlomka u izrazu 54 nalazi se ukupan broja čestica na *i*-tom nivou energije, a v_p je najvjerojatnija brzina. Koristeći izraz:

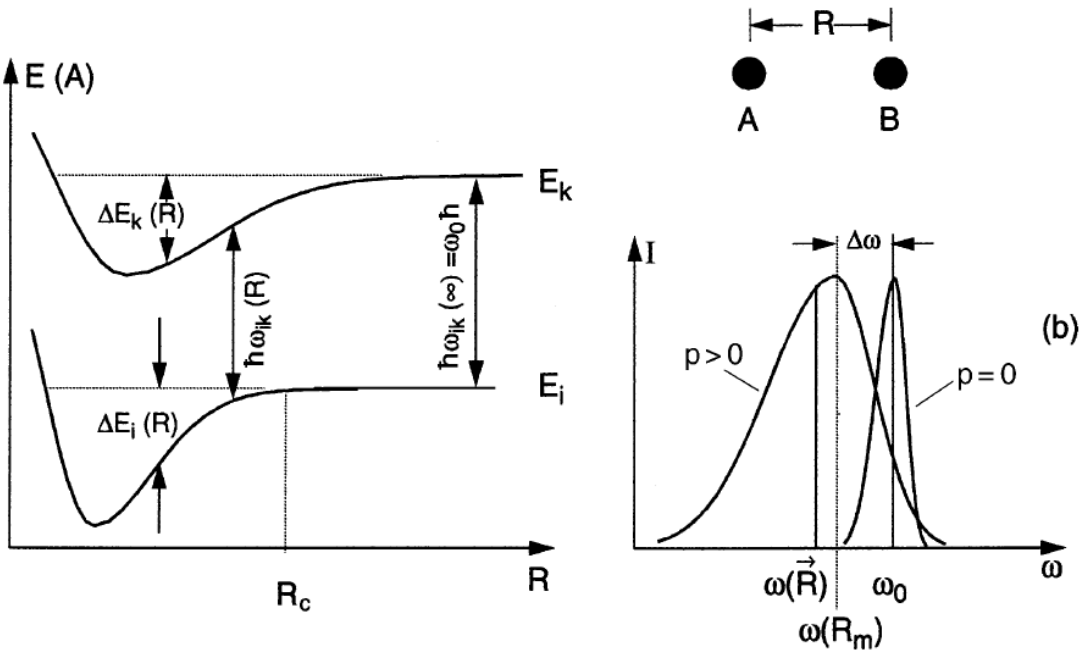
$$dv_z = \frac{c}{\omega_0}\, d\omega, \tag{55}$$

dolazi se do izraza za *Dopplerovu širinu*:

$$\delta\omega_D = 2\sqrt{\ln 2}\,\omega_0 \frac{v_p}{c}\,. \tag{56}$$

U konačnici Dopplerovo širenje linija pokazuje Gaussov oblik, što u konvoluciji s prirodnim širenjem (Lorentzovom krivuljom) dovodi do *Voigtova* profila atomskih linija.

Kako bi se došlo do izraza koji će predstavljati intenzitetski profil, potrebno je još promotriti utjecaj sudara na širenje atomskih linija. Ukoliko se dva atoma počinju približavati jedan prema drugome, dolazi do pomaka energetskih nivoa. Pomak nivoa dakako ovisi o elektronskim konfiguracijama samih atoma. Pomak u energiji će biti pozitivan ukoliko je interakcija odbojna, odnosno negativan ukoliko je privlačna (slika 42). Općenito se definira kao karakteristična veličina same interakcije parametar $2R_C$, *sudarni promjer*. Za interakcije manje od tog parametra kaže se da su *sudarne interakcije.*



Slika 42: Potencijali kao funkcija međuatomske udaljenosti. Slika preuzeta iz Demtroeder: *Laser spectroscopy* [31].

Prilikom sudarne interakcije [31] ukoliko ne dolazi do unutarnjeg transfera energije kaže se da se radi o *prijelazu bez zračenja* (*nonradative transition*). Ukoliko pak dolazi do prijelaza između nivoa E_i i E_k, dolazi do emitiranja ili apsorbiranja enegije i govori se o *prijelazu s emitiranim ili apsorbiranim zračenjem* (*radiative transition*).

Frekvencija prijelaza je:

$$\omega_{ik} = |E_i(R) - E_k(R)|/\hbar. \tag{57}$$

Ključna pretpostavka je da se samo vrijeme prijelaza može zanemariti prema vremenu sudarne interakcije, tako da se parametar *R* ne mijenja kroz vrijeme prijelaza. Intenzitetski profil sudarnog širenja ima oblik:

$$I(\omega) \propto \int A_{ik}(R) P_{col}(R)[E_i(R) - E_k(R)]dR\,. \tag{58}$$

U gornjem izrazu član $A_{ik}(R)$ predstavlja spontanu vjerojatnost prijelaza, dok $P_{col}(R)$ predstavlja vjerojatnost po jedinici vremena da se dva određena atoma (A i B) nađu na udaljenosti *R* do *R*+*dR*. Iz gornjeg izraza se može izvući informacija da razlika energija (član u uglatoj zagradi) predstavlja zapravo razliku potencijalnih krivulja:

$$E_i(R) - E_k(R) = V[A(E_i), B] - V[A(E_k), B]. \tag{59}$$

Broj N(R) koji predstavlja sudarne partnere na udaljenosti *R* od atoma A je:

$$N(R)dR = N_0 4\pi R^2 e^{-V(r)/kT} dR. \tag{60}$$

U gornjem izrazu N_0 predstavlja prosječnu gustoću atoma B. Intenzitetski profil se može zapisati kao:

$$I(\omega)d\omega \propto \left\{ \frac{R^2 e^{-V_i(r)/kT}}{\frac{d}{dR}[V_i(R) - V_k(R)]} \right\} dR. \tag{61}$$

Koeficijent vjerojatnosti prijelaza općenito sadrži doprinos od radiativnog (*rad)* prijelaza i sudarni (*coll*) doprinos:

$$A_i = A_i^{rad} + A_i^{coll}, \tag{62}$$

gdje je:

$$A_i = N_B \sigma_i v \,. \tag{63}$$

Pri tome se zna da je N_B broj čestica, σ udarni presjek, a v srednja brzina. Koristeći izraz za srednju brzinu:

$$v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}, \tag{64}$$

reduciranu masu:

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}, \tag{65}$$

tlak:

$$p_B = N_B kT, \tag{66}$$

dobivamo izraz za ukupno vjerojatnost prijelaza:

$$A_i = \frac{1}{\tau} + 2\sigma_{ik} p_B \sqrt{\frac{2}{\pi\mu kT}} \,. \tag{67}$$

U konačnici se dolazi do izraza za sudarno širenje atomskih linja:

$$\delta\omega = \delta\omega_n + \delta\omega_{col} = \gamma_n + \gamma_{col} = \gamma_n + 2\sigma_{ik} p_B \sqrt{\frac{2}{\pi\mu kT}} \,. \tag{68}$$

Poznavajući oblik Lorentzove krivulje za prirodno širenje atomskih linija:

$$I(\omega) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + [\gamma/2]^2}, \tag{69}$$

može se doći do konačnog oblika krivulje u konkretnom slučaju:

$$I(\omega) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + \left[\left(\gamma_n + 2\sigma_{ik} p_B \sqrt{\frac{2}{\pi\mu kT}}\right)/2\right]^2}. \tag{70}$$

4.2.3 Kvazistatička aproksimacija širenja linija

Određivanje konačnog oblika spektralne linije je teorijski vrlo složen problem. Jedan od preduvjeta za takvo modeliranje je poznavanje konkretnih potencijalnih krivulja. Općenito, na oblik spektralne linije utječe osim prirodnog i Dopplerova širenja još i međudjelovanje s okolnim česticama. Štoviše često se prva dva mogu i zanemariti. Generalno linija je proširena i pomaknuta u odnosu na frekvenciju spektralne linije slobodnih atoma. Posebno, u spektrima se može pojaviti asimetrija i sateliti u krilima linija.

Kao što je spomenuto točan proračun je vrlo složen, ali postoje aproksimacije kojima se dobro može opisati položaj centra linije (udarna aproksimacija) i krila linija (kvazistatička aproksimacija). Udarna aproksimacija podrazumijeva da je vrijeme trajanja sudara mnogo kraće od srednjeg vremena između dva sudara. Najčešće je trajanje sudara svega nekoliko pikosekundi, a vrijeme između dva sudara može biti i do nekoliko desetaka nanosekundi. Ovo vrijedi do nekih određenih gustoća atoma. U takvoj situaciji atom zrači frekvencijom ω_0 u konačnim intervalima između sudara, dok se u trenutku sudara faza naglo mijenja. Udarna aproksimacija primjenjiva je oko samog centra linije, odnosno za male pomake $\Delta\omega$ od centra linije ω_0. Suprotno tome, za velike pomake $\Delta\omega$ od centra linije, kada se dakle nalazimo u krilu linije primjenjiva je kvazistatička aproksimacija. Razlog za to je slijedeći. Vanjsko polje (od ostalih čestica) mijenja se u vremenu *t* dovoljno polako, pa atom zrači pri danoj konfiguraciji čestica.

Promjena frekvencije zračenja određena je razlikom energija atoma smetanog ostalim česticama:

$$\omega = \omega_0 + \Delta\omega = \omega_0 + \Delta V/\hbar. \tag{71}$$

Tipičan oblik smetnje (ostali atomi u sustavu) u heteronuklearnom slučaju je van der Waalsovo međudjelovanje, a u homonuklearnom slučaju uz van der Waalsovo međudjelovanje može se pojaviti rezonantno međudjelovanje kada se radi o rezonantnim spektralnim linijama.

Posebno, van der Waalsovo međudjelovanje je od velikog značaja pri formiranju spektralnih linija u alkalijskim mješavinama. Naime, mala razlika u energijama pobuđenja alkalijskih atoma uzrok je vrlo snažnom dalekodosežnom međudjelovanju.

Oblik spektralne linije je bio predmet doktorskih radova [57] i [58] i ovdje će se iskoristiti samo konačni izrazi. Sam izvod zahtjeva mnoge aproksimacije od kojih ću spomenuti najvažnije. Najprije smatra se da su ostali atomi u sustavu nekorelirani, odnosno koristi se aproksimacija nekoreliranih perturbera. Zatim pretpostavlja se da se radi o malim gustoćama pare i u adijabatskoj teoriji za oblik spektralne linije dobiva se [57]:

$$I(\omega-\omega_0)=\frac{n\xi^2}{|\nu|^2 Q_T}Z\hbar\int_0^\infty\sum_J(2J+1)D_\epsilon^J(\xi)e^{-\epsilon/kT}d\epsilon, \tag{72}$$

pri čemu je korišteno da je:

n gustoća okolnih čestica,

$\xi=\omega-\omega_0-\Delta$,

$\nu=\xi-i\Gamma$,

$$Z=\left(\sum_{i,f}\left|\langle f|\vec{d}|i\rangle\right|^2\rho_i\right)^{-1}$$

$Q_T=(2\pi M k_B T/h^2)^{3/2}$

Funkcija $D_\epsilon^J(\xi)$ je definirana kako slijedi:

$$D_\epsilon^J(\xi)=\frac{1}{2J+1}\sum_{M=-J}^{J}\left(\sum_{p\gamma}\sum_{p_f\gamma_f}\sum_{J_fM_f}\left|\langle\gamma_f\epsilon_f;J_fM_fp_f|\vec{d}|\gamma\epsilon;JMp\rangle\right|^2\right), \tag{73}$$

dok je tu korišteno:

$$\epsilon_f=\epsilon+\hbar\xi. \tag{74}$$

Adijabatska teorija oblika spektralne linije pretpostavlja da do radijativnog prijelaza dolazi samo između dva adijabatska stanja sustava. U toj teoriji nije uzeto u obzir miješanje niti između početnih niti između konačnih stanja sustava.

U poluklasičnoj aproskimaciji, uz dodatne pretpostavke:

- zanemarivanje integrala po brzo oscilirajućim članovima s aditivnom fazom
- klasični Franck-Condonov princip $K_f(R) = K_i(R)$ (jednakost kinetičkih energija) primjenjuje se samo na umnožak i zbroj, ali ne i razliku veličina $K_f(R)$ i $K_i(R)$
- aproksimacija slučajne faze
- sumiranje po J zamjenjuje se integracijom po udarnom presjeku *b*

konačno se dobiva izraz:

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{n\xi^2}{|\nu|^2 Q_T} Z \left(\frac{8\pi M}{h^3}\right) \int_0^\infty e^{-\epsilon/kT} \epsilon d\epsilon \int_0^\infty dbb|F(\xi)|^2 , \tag{75}$$

gdje je korišten izraz:

$$F(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\xi t} D[R(t)] e^{\frac{i}{\hbar}\int_0^t \Delta V[R(t')]dt'}, \tag{76}$$

u kojem za potencijale vrijedi:

$$\Delta V(R) = V_f(R) - V_i(R), \tag{77}$$

$$V_{f,i}(R) = E_{f,i}(R) - E_{f,i}(\infty). \tag{78}$$

Računanjem integrala (76) metodom stacionarne faze možemo dobiti analitički oblik izraza (75). U slučaju jedne Condonove točke, te koristeći:

$$D(R) = D(\infty), \tag{79}$$

$$V_i(R)/k_B T \ll 1, \tag{80}$$

dobivamo poznati kvazistatički izraz:

$$I(\omega - \omega_0) \sim \frac{4\pi n R^2}{\left|\frac{d\omega}{dR}\right|}. \tag{81}$$

Osnovno što se odmah vidi promatrajući taj izraz je divergencija u slučaju iščezavanja nazivnika, odnosno pojave ekstrema u potencijalnim krivuljama.

Ovo se fizikalno očituje kao neka *grba* odnosno satelit u krilu atomske linije. Važno je da *grba* nije beskonačno visoka nego ima neki konačni oblik. Ovo se ne može opisati u okviru kvazistatičke aproksimacije, ali može u okviru modificirane kvazistatičke aproksimacije. Ukoliko se apsorpcijski profil zapiše u kvazistatičkoj aproksimaciji prema zapisu [59]:

$$I(\omega-\omega_0)\sim\sum_{cj}\frac{F_j\left(R_{cj}\right){R_{cj}}^2}{\left|\frac{d\omega_{jg}}{dR}\right|_{R_{cj}}},$$

(82)

gdje je $F_j\left(R_{cj}\right)$ molekularna oscilatorna jakost normalizirana na atomsku oscilatornu jakost, R_{cj} predstavlja Condonovu točku.

Sad se može napisati odgovarajući izraz za oblik apsorpcijskog profila u modificiranoj kvazistatičkoj aproksimaciji:

$$I(\omega-\omega_0)\sim\sum_{c}\frac{F_j\left(R_{cj}\right){R_{cj}}^2}{\left|\frac{d\omega_{jg}}{dR}\right|_{R_{cj}}}\left|z_{cj}\right|^{1/2}L(z_{cj}),$$

(83)

gdje je uvedena funkcija:

$$z_{cj}=\frac{1}{2}\left(\frac{4\pi^2\mu}{h^2k_BT}\right)^{1/3}\frac{\left(\frac{d\omega_{jg}}{dR}\right)^2_{R_{cj}}}{\left|\frac{d^2\omega_{jg}}{dR^2}\right|^{4/3}_{R_{cj}}},$$

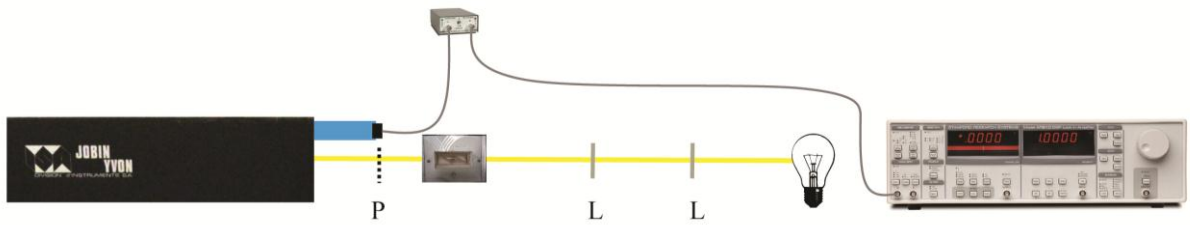
(84)

i korišten $L(z_{cj})$ kao izraz za tabeliranu funkciju (Szudy i Baylis 1975).

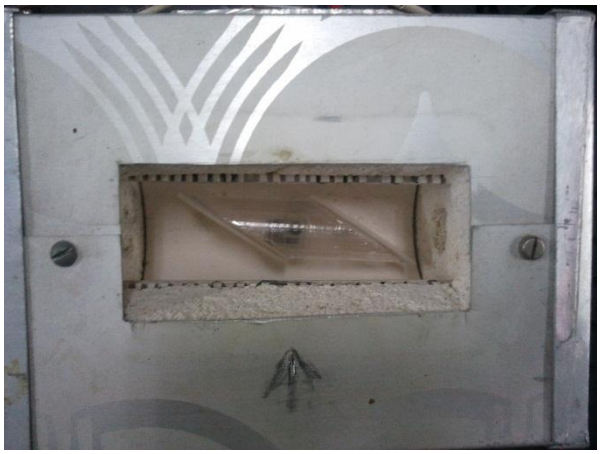
4.3 Eksperimentalni postav

Eksperimentalni postav za apsorpcijska mjerenja na mješavini para rubidija i cezija, odnosno kalija i rubidija je prikazan na slici 43. Alkalijska mješavina se nalazi u safirnoj kiveti koja je postavljena u peć (prikazano na slici 44). Na tu kivetu (slika 44) dolazi kolimirani snop svjetla. Izvor svjetlosti je ovisan o spektralnom području koje nas zanima. Korištena su tri različita izvora: snažna bijela svjetleća dioda CREE XM-L-T6 snage 10 W, deuterijski izvor svjetlosti i UV svjetleća dioda sa središnjom valnom duljinom na 365 nm. Snop svjetlosti je periodički prekidan *chopperom* koji je spojen na Lock-in fazno osjetljivo pojačalo. Glavni dio ovog eksperimentalnog postava čini 1,5 m dugačak monokromator Jobin Yvon.

Upravljanje, odnosno zakretanje rešetke monokromatora je realizirano pomoću koračajnog motora iznimne osjetljvosti. Radi se o koračajnom motoru čiji puni krug čini 125 koraka, odnosno 250 polukoraka, obzirom da smo ga koristili u tom režimu. Upravljanje motorom je računalno kontrolirano preko programa LabWiev. Isti program prikuplja i rezultate mjerenja našeg detektora koji je montiran odmah iza izlazne pukotine. Fotomultiplikator je spojen na pretpojačalo, pa zatim na Lock-In. U najosjetljivijem korištenom režimu rezolucija monokromatora je otprilike 0,008 nm. Mjerenje u rasponu od sto nanometara traje preko sat vremena, kako bi se na svakom koraku uspjela skupiti dovoljna količina signala (integracijsko vrijeme je 300 ms). Na nižim temperaturama (do otprilike 450 °C) dugotrajna mjerenja ne predstavljaju nikakav problem, dok na višim temperaturama dolazi do neočekivanih oscilacija, te je potreban nadzor cijelo vrijeme detekcije. Safirne kivete (slika 44) koje se koriste ne bi se trebale dugotrajno izlagati tako visokim temperaturama, a također problem je i stabilizacija visokih temperatura. Iako se temperatura vrlo pažljivo nadzire i mjeri istovremeno termočlancima na dva mjesta unutar peći, ipak dolazi do oscilacija koje su posljedica fluktuacije zraka kroz otvore na peći. Kako bi se eliminirale refleksije, prozori na peći su potpuno uklonjeni, što dakako ima za posljedicu nesmetane fluktuacije zraka. Ipak, pažljivom realizacijom postignuto je da čak i prilikom dugotrajnih mjerenja temperatura na nižim vrijednostima (do 450 °C) nije varirala više od ±2°C, dok na višim temperaturama nije varirala više od ±5°C.



Slika 43: Eksperimentalni postav za apsorpcijska mjerenja na Rb-Cs, odnosno K-Rb kiveti. Skroz desno je Lock-in, a do njega je simbolički prikazan izvor svjetlosti koji se kolimira pomoću dvije leće (L) te prolazi kroz peć u kojoj se nalazi kiveta i potom dolazi na ulaznu pukotinu Jobin-Yvon monokromatora. Između peći i monokromatora je snop prekidan prekidačem (chopperom, P) za potrebe Lock-in uređaja. Neposredno pored ulazne pukotine na monokromatoru vidimo fotomultiplikator (plavo) koji služi za detekciju izlaznog signala iz monokromatora. Fotomultiplikator je spojen s Lock-in uređajem preko pretpojačala.



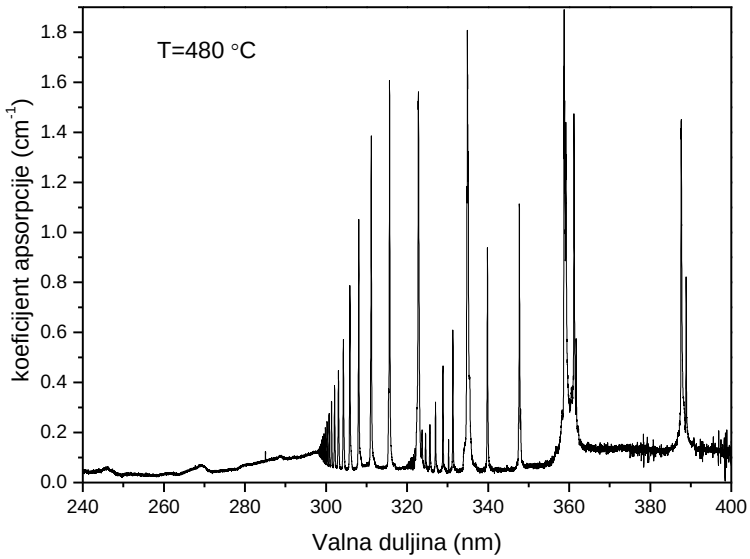
Slika 44: Prikazuje kivetu punjenu mješavinom rubidija i cezija položenu u peč. U slučaju K-Rb i Rb-Cs kivete radi se o safirnoj kiveti s mogućnošću grijanja na visoke temperature (preko 500°C), dok se u slučaju čistog kalija radi o kvarcnoj kiveti (s mogućnošću grijanja na temperature do 100°C). Uočavamo kose prozore kivete, zbog smanjenja utjecaja refleksija (*Brewsterovi* prozori).

4.4 Rezultati eksperimenta i diskusija rezultata

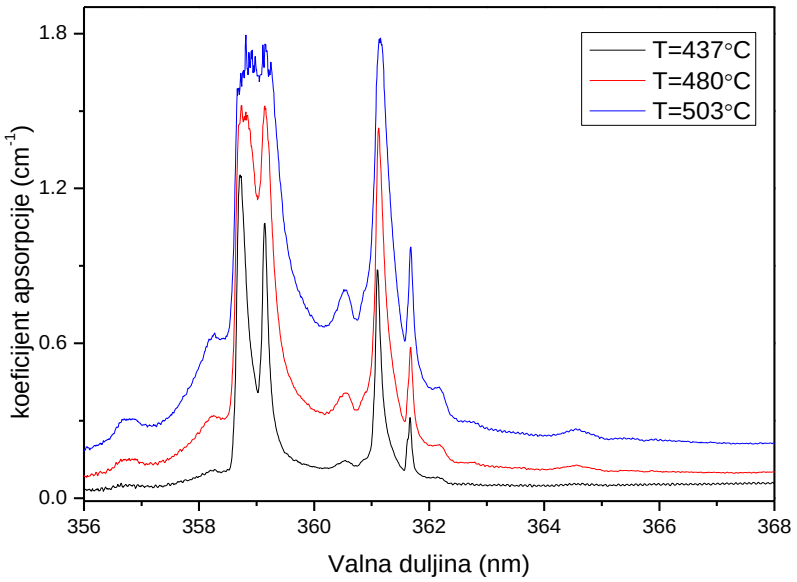
Mjerenja na ceziju, odnosno potraga za satelitom u Cs_2 molekuli [60, 61, 62] pokazala su vrlo zanimljive rezultate [63]. Na temelju intenziteta svjetlosti detektiranog na fotomultiplikatoru $I(\lambda)$, i poznavanja početnog intentziteta ($I_0(\lambda)$, neapsorbirani, direktno iz izvora svjetlosti) može se izračunati apsorpcijski koeficijent iz Beer-Lambertova zakona:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-k(\lambda)L} \tag{85}$$

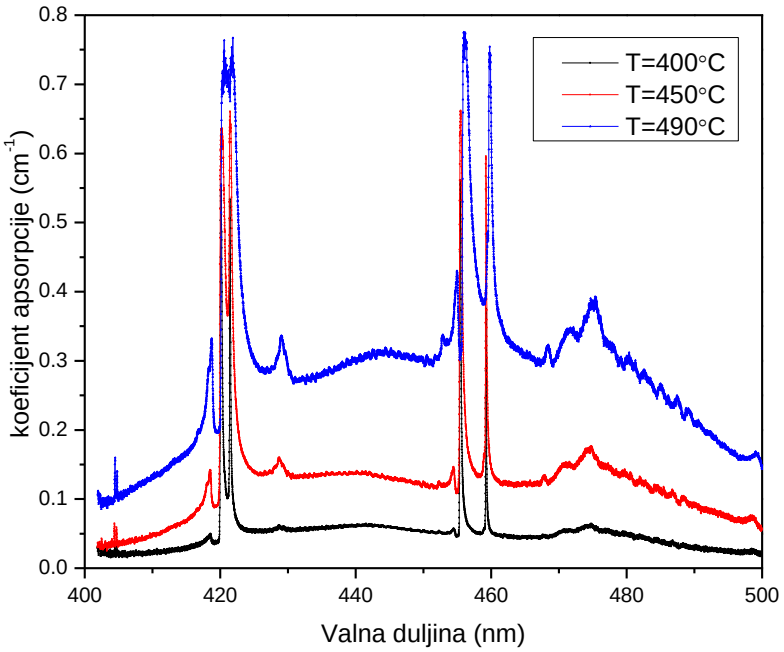
Duljina kivete je *L*, a *k(λ)* apsorpcijski koeficijent. Zbog preglednosti rezultata određeni dijelovi spektra su na nekim slikama prikazani na više slika zbog boljeg uočavanja interesantnih pojava. Prije svega ovaj eksperiment je provođen u potrazi za novim satelitom. U slučaju Rb-Cs mješavine takva pojava je uočena na 418,3 nm. Vidi se na slikama 45, 46, 47 i 48 da je satelit na temperaturi od 400°C bio potpuno neprimjetan, dok se tek neznatno pojavio na 450°C. Tek na temperaturi od 490°C se moglo sa sigurnošću govoriti da je pojava zabilježena, dok je usporedbom dosadašnjih mjerenja i pregledom literature potvrđeno da se radi o novom satelitu. Na slici 50 dan je apsorpcijski koeficijent, pregledno za šire područje (230 nm do 600 nm) za tri vrlo visoke temperature grijanja.



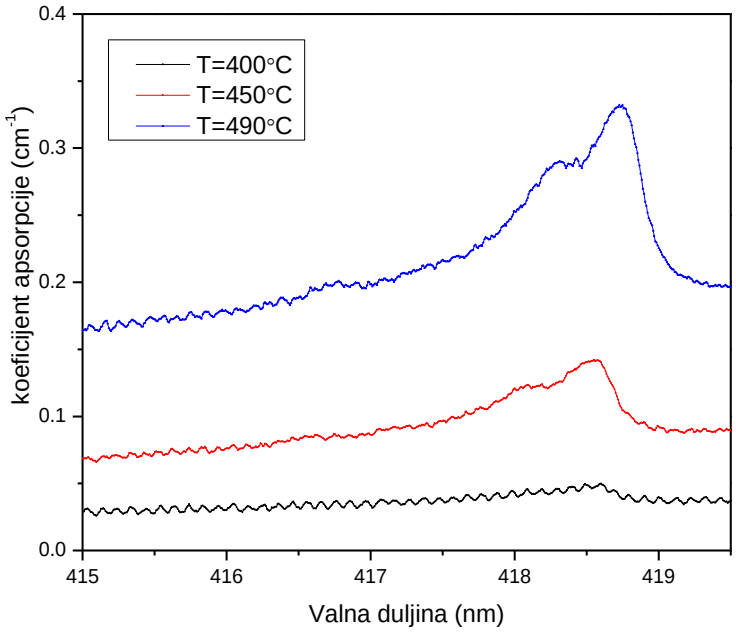
Slika 45: Apsorpcijski koeficijent za Rb-Cs mješavinu, pri temperaturi od 480°C i za valne duljine od 240 nm do 400 nm.



Slika 46: Apsorpcijski koeficijent za Rb-Cs mješavinu u rasponu od 356 nm do 368 nm, za različite temperature pare.

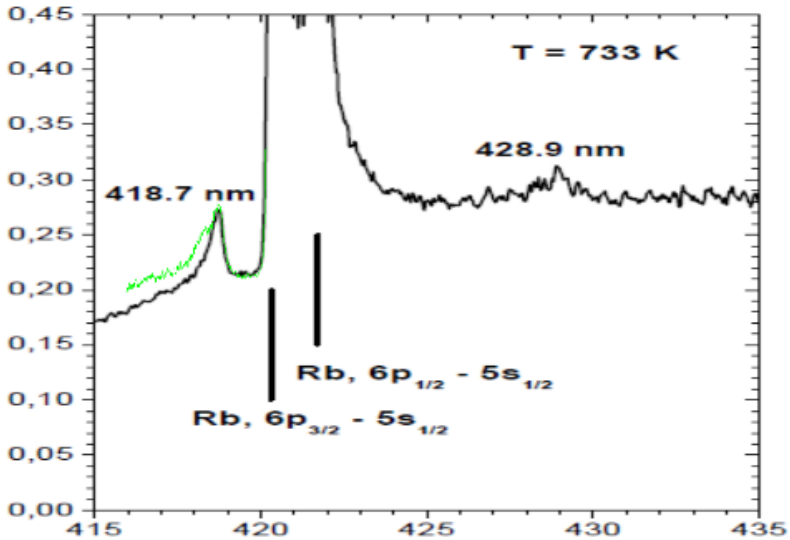


Slika 47: Apsorpcijski spektar Rb-Cs mješavinu za temperature 400°C, 450°C i 490°C. Prikazan je spektar u širini od 100 nm, dok je interesantniji dio prikazan na slici ispod.



Slika 48: Interesantno područje apsorpcijskog spektra Rb-Cs mješavine za temperature 400°C, 450°C i 490°C.

Pregledom članka [64] i doktorskog rada T. Ban, te uspoređivanjem s našim mjerenjima uočene su razlike u lijevom krilu Rb_2 vrpce, poput mjerenja prikazanih na slici 46. S obzirom da u ovom trenutku ne postoje potencijali Rb-Cs prikladni za teorijske simulacije, morao sam koristiti usporedbe i zaključivanja. Slika 49 daje usporedbu mjerenja iz [64] i mojih mjerenja.



Slika 49: Usporedba apsorpcijskog koeficijenta za rubidij (pozadina preuzeta iz [64]) i novih mjerenja (zelena krivulja). Na x osi je valna duljina u nm, a na y osi apsorpcijski koeficijent (cm^{-1}).

U članku autori ističu da je satelit na 418,7 nm dominantno formiran fotoasocijacijom dva rubidijeva atoma u osnovnom stanju 0_g^+, a u Rb_2 $(8)0_u^+$ stanje. Satelit je dominantno formiran na međuatomskim udaljenostima relevantnim za nastajanje satelita (21 do 16 Bohra).

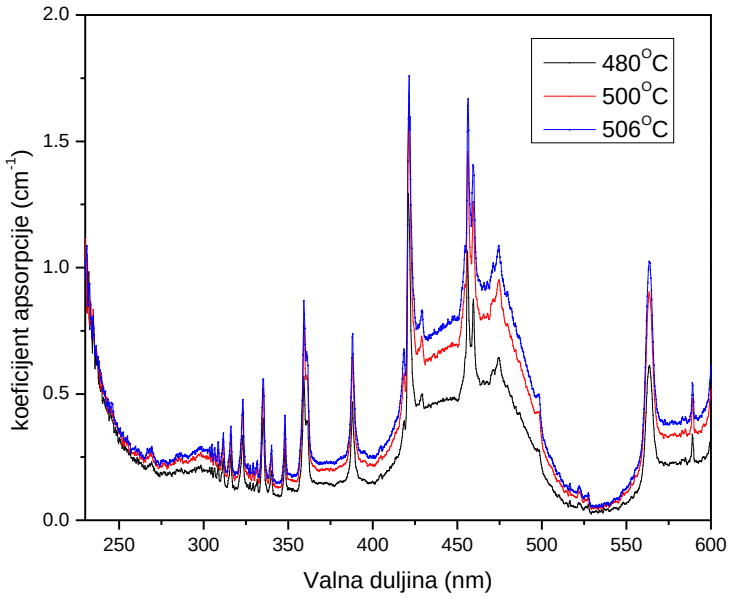
Osnovno 0_g^+ stanje je (praktički ravno) slabo vezano stanje, dok potencijalna krivulja pobuđenog $(8)0_u^+$ stanja ima maksimum kao posljedicu miješanja kovalentnog stanja Rb_2 molekule s asimptotom Rb $5s_{1/2}$ - Rb $6p_{3/2}$ i najnižim *ion pair* 0_u^+ stanjem ionskog para Rb^+ $+Rb^-$.

Po toj analogiji, očekuje se da satelitska struktura opažena u našem eksperimentu pripada prijelazu u RbCs molekuli iz osnovnog 0^+ u pobuđeno stanje RbCs molekule 0^+ simetrije koje ima ekstrem kao posljedicu miješanja kovalentnog stanja s asimptotom: Cs $5s_{1/2}$ - Rb $6p_{1/2,3/2}$ i najnižim *ion pair* 0^+ stanjem ionskog para Cs^- + Rb^+ ili Cs^+ + Rb^-.

Opažanje satelita se povezuje s pojavom ekstrema u diferentnom potencijalu. Poznavanjem izraza (61) te imajući u vidu činjenu da je koeficijent apsorpcije dvoatomne molekule na frekvenciji ω ovisan i o kvadratu dipolnog momenta *D(R)* može se pisati:

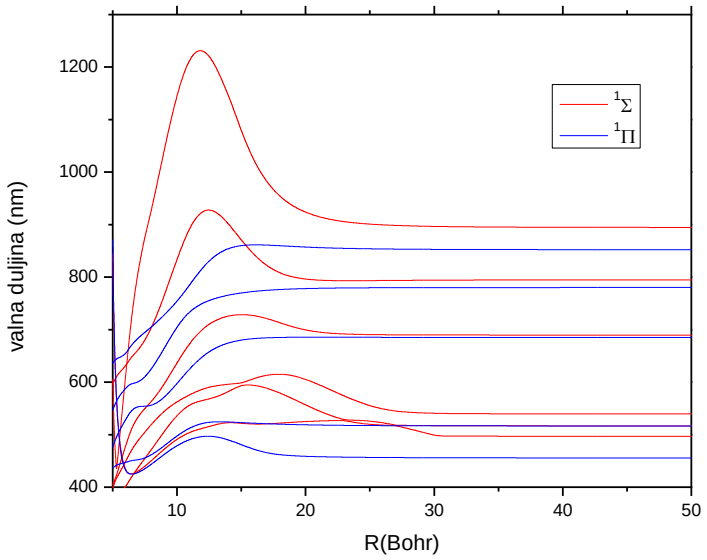
$$k(\omega) \propto R^2(\omega) D^2(R(\omega)) e^{-V_i(R)/kt} \left(\frac{d\omega}{dR} \right)^{-1} . \tag{86}$$

Dipolni moment *D(R)* je funkcija međunuklearne udaljenosti, a ona sama je funkcija razlike potencijala. Iz ovog izraza se lijepo vidi da ako razlika potencijala ima ekstrem, derivacija ide u nulu, pa koeficijent apsorpcije divergira u beskonačno. U realnom spektru opazit ćemo maksimume u apsorpcijskom koeficijentu koje zovemo sateliti ukoliko odgovaraju prijelazima na većim međuatomskim udaljenostima (otprilike 30 Bohra i više) ili difuzne vrpce za manje međunuklearne udaljenosti.



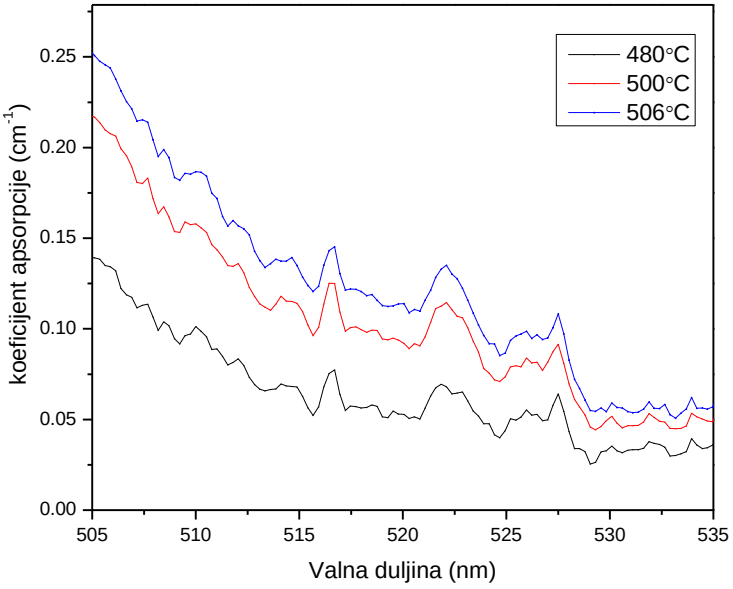
Slika 50: Interesantno područje apsorpcijskog spektra Rb-Cs mješavine za temperature 480°C, 500°C i 506°C.

Osim već dobro poznatih trećih i četvrtih rubidijevih i cezijevih dubleta opažaju se i novi sateliti koji dolaze od međusobnih Rb-Rb i Cs-Cs interakcija, ali i od Rb-Cs interakcije u blizini drugih dubleta. Slika 50 prikazuje širi dio apsorpcijskog spektra zbog bolje preglednosti. Na slici 51 je dan teorijski račun diferentnih potencijala izraženih u valnim duljinama za RbCs molekulu.

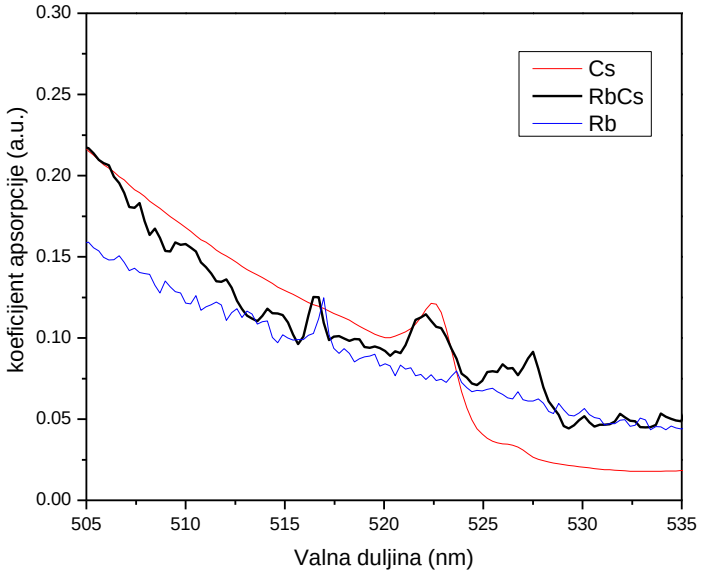


Slika 51: Teorijski račun (O.Dulieu) potencijala za rubidij cezij mješavinu.

Uočavamo potvrdu (sa slike 51) o postojanju satelita na oko 420 nm, iako se takav satelit pojavljuje na relativno maloj međuatomskoj udaljenosti od svega 6 Bohra. Međutim, pažljivim pregledom teorijskog spektra uočen je sateliti i na oko 522 nm. Eksperimentalni pregled mogućeg satelita na oko 522 nm je dan na slici 52.



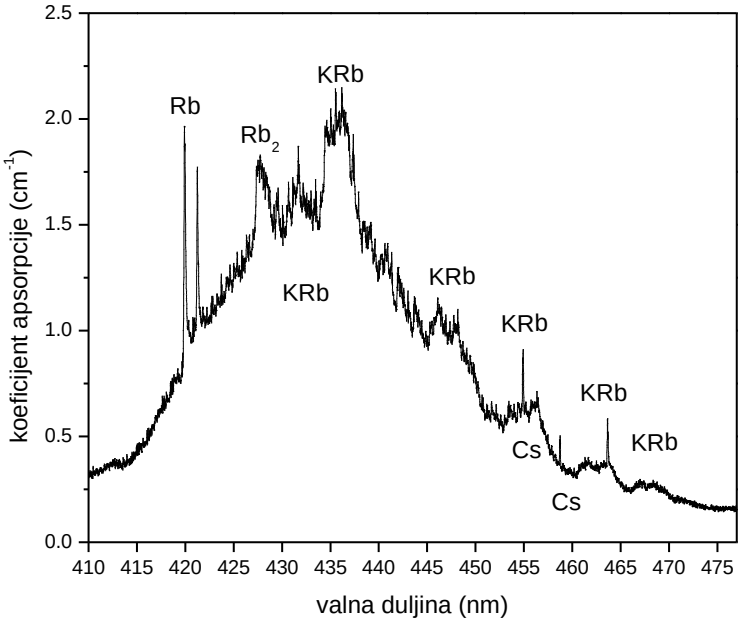
Slika 52: Interesantno spektralno područje u mješavini Rb i Cs oko mogućeg satelita na 522 nm.



Slika 53: Interesantno područje oko mogućeg satelita na 527 nm. Zasebna mjerenja alkalijskih para Rb, Rb i Cs, te samo Rb. Mjerenja pri temperaturama od oko 500°C. Spektri nisu međusobno skalirani (proizvoljne jedinice).

Pažljivim pregledom istog spektra uočena je i mogućnost postojanja satelita na oko 527 nm. Kako bi se s većom sigurnošću moglo to zaključiti, na slici 53 je dana usporedba eksperimentalnih apsorpcijskih spektara za Cs, Rb-Cs i Rb. Korišteni su rezultati postojećih mjerenja [65] za koeficijent apsorpcije Rb i Cs zasebno. Iz spektra se može zaključiti s velikom sigurnošću da postoji satelit na približno 527 nm.

Dosadašnje potrage za satelitima u K-Rb mješavini bile su koncentrirane uglavnom na valne duljine preko 700 nm. U tom području su nađeni i sateliti u članku [66]. Na slici 54 je prikazan apsorpcijski koeficijent za mješavinu kalija i rubidija pri temperaturi od 550 stupnjeva celzijusa.



Slika 54: Apsorpcijski spektar na mješavini kalija i rubidija na području 410 nm do 475 nm. Snimljeno pri temperaturi od 550°C.

Na slici 54 vidimo apsorpcijski spektar mješavine K-Rb. Satelitska vrpca na 428 nm pripada Rb_2 molekuli, a sve ostale *oscilacije* najvjerojatnije pripadaju KRb molekuli.

Na žalost, odgovarajuće diferentne potencijalne krivulje za K-Rb još nisu na raspolaganju. To će se u neposrednoj budućnosti promijeniti, jer je KRb molekula najatraktivnija heteronuklearna alkalijska molekula s najvećim permanentnim električnim dipolnim momentom. Na 455 nm i 459 nm zapažaju se linije cezijevog drugog dubleta, koji je kao nečistoća ušao u smjesu kalija i rubidija.

5. Zaključak

Rezultati mjerenja na visokotlačnim izvorima svjetlosti prezentirani u ovom doktorskom radu iskoristit će se u budućnosti kako pri kreiranju novih izvora svjetlosti, tako i pri nekim novim primjenama. Pokazano je da je cezijev izvor svjetlosti slabije efikasnosti zbog iznimnog udjela infracrvenog zračenja u ukupnom spektru. Također pokazano je da se efikasnost cezijevog izvora svjetlosti povećava sa smanjenjem napona napajanja. Kod natrijevog izvora svjetlosti udio infracrvenog zračenja je znatno manji nego kod cezijevog izvora. Vremenski razlučivim mjerenjima detektiran je ksenon na samom početku izboja u cezijevom izvoru svjetlosti i dano je objašnjenje za razlog njegova nestanka ubrzo po paljenju izvora svjetlosti. Zaključak koji proizlazi iz mjerenja vidljivog i infracrvenog spektra Cs i Na izvora svjetlosti može biti važan pokazatelj za razvoj modernih cezijevih izvora svjetlosti, ali i za neke druge primjene cezija.

U sklopu doktorskog rada realizirane su interakcije femtosekundnih pulseva s atomima kalija. Korištena je tehnika modificirane direktne spektroskopije frekventnim češljem. Potvrđena je pretpostavka da je period repeticije pulseva (oko 12,5 ns) kraći od vremena života pobuđenih stanja. Pobuđena stanja se ne uspijevaju u potpunosti relaksirati između dva nadolazeća pulsa. Teorijski model je pokazao vrlo dobro slaganje između eksperimentalnih rezultata i samog modela. Moguće razloge za neslaganje našli smo u utjecaju zemljinog magnetskog polja, ali i u nepoznavanju točnih parametara interakcije, kao što su širina snopa na mjestu preklapanja, točna temperatura i slično. Sve ovo je motivacija za izradu modernijih eksperimentalnih postava u budućnosti. Važnost ovih istraživanja se pokazala pri proučavanju rezultata mjerenja u magnetskom polju. Uočili smo znatnu razliku u ponašanju D1 i D2 prijelaza na ^{39}K. Vidjeli smo da se intenzitet modulacija na D1 prijelazu najprije smanjuje povećanjem polja, pa potom uz nekoliko lokalnih minimuma i maksimuma postiže pravi maksimum. Kod D2 prijelaza porastom polja intenzitet modulacija se smanjuje pa uz lokalni minimum i lokalni maksimum postiže maksimum koji se neznatno razlikuje od početnog maksimuma (bez vanjskog polja).

U ovom radu su izmjereni apsorpcijski spektri alkalijskih mješavina rubidija i cezija, odnosno kalija i rubidija na različitim temperaturama.

Na visokim temperaturama (preko $450^{O}C$) uočene pojave su pripisane postojanju novih satelita u slučaju RbCs molekule, dok se u slučaju KRb molekule još očekuju dodatne eksperimentalne i teorijske potvrde.

Pojava satelita se povezuje s fotoasocijacijom cezijevih i rubidijevih, odnosno kalijevih i rubidijevih atoma. Potvrda njihova postojanja ima veliki značaj za buduća eksperimentalna istraživanja u fizici ultrahladnih molekula. Ovim radom pokazano je da iako se područje atomskih satelita istražuje već desetljećima još postoje neotkrivene pojave, koje su temelj za buduća istraživanja. Posebno, u teorijskim istraživanjima postoji još mnogo prostora za razvoj modela i simuliranje apsorpcijskih spektara alkalijskih elemenata na nižim valnim duljinama.

Literatura

[1] T.G. Tiecke: Properties of Potassium, skripta (2010).

[2] J.F. Waymouth: Electric Discharge Lamps, MIT Press, Cambridge, (1971).

[3] J.J. De Groot, J.A.J.M. Van Vliet: The High-Pressure Sodium Lamps, Philips Technical Library: Scholium Intl, (1986).

[4] A. Zukauskas, M.S. Shur, R. Gaska: Introduction to Solid State Lighting, John Wiley & Sons, New York, (2002).

[5] G. Pichler, V. Živčec, R. Beuc, Ž. Mrzljak, T. Ban, H. Skenderović, K. Günther, J. Liu: Phys. Scr. 98, T105 (2003).

[6] J. Liu, K. Guenther, H. Kaase, F. Serick: Proc. 8th Int. Symp. Science and Technology of Light Sources Paper CO2, Greifswald, Germany, (1998).

[7] H. Gu, M.E. Muzeroll, J.C. Chamberlain, J. Maya: Plasma Sources Sci. Technol. 10 (2001) .

[8] F.G. Baksht, S.V. Gavrish, V.B. Kaplan, S.V. Korotkov, V.F. Lapshin, A.M. Martsinovskii, I.I. Stolyarov, D. V. Khristyuk: Tech. Phys. Lett. 34, 1066 (2008).

[9] M.Rakić, G. Pichler: Opt. commun. 284, 2881 (2011).

[10] D. Veža, R. Beuc, S. Milošević, G. Pichler: Eur. Phys. J. D 2, 45 (1998).

[11] R. Beuc, H. Skenderović, T. Ban, D. Veža, G. Pichler, W. Meyer: Eur. Phys. J. D 15, 209 (2001).

[12] G. Pichler, S. Milošević, D. Veža, R. Beuc: J. Phys. B At. Mol. Phys. 16, 4619 (1983).

[13] C. M. Dion, O. Dulieu, D. Comparat, W. de Souza Melo, N. Vanhaecke, P. Pillet, R. Beuc, S. Milosević, G. Pichler: Eur. Phys. J. D 18, 365 (2002).

[14] T. Matsumoto, M. Tomita: Opt. Express 18, A192 (2010).

[15] I. H. Kleiman: J. Opt. Soc. Am. 52, 441 (1962).

[16] C. J. Sansonetti: The Spectrum and Energy Levels of Singly Ionized Cesium, thesis (1981).

[17] W. F. Meggers, C. J. Humphreys: J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.) 13, 293 (1934).

[18] C. J. Humphreys, W. F. Meggers: J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.) 10, 139 (1933).

[19] http://www.nobelprize.org/

[20] J. Ye, S. T. Cundiff, (Eds.): Femtosecond Optical Frequency Comb: Principle, Operation and Applications, Springer Verlag, Berlin (2005).

[21] S. Witte, R.T. Zinstok, W. Ubachs, W.Hogervorst, K.S. E. Eikema: Science 307, 400 (2005).

[22] S. A. Diddams, L. Hollberg,V. Mbele: Nature 445, 627 (2007).

[23] T. Udem, J. Reichert, R. Holzwarth, T.W.Hansch: PRL 82, 3568 (1999).

[24] S. A. Diddams, Th. Udem, J. C. Bergquist, E. A. Curtis, R. E. Drullinger, L. Hollberg, W. M. Itano, W. D. Lee, C. W. Oates, K. R. Vogel, D. J. Wineland: Science 293, 825 (2001).

[25] J. C. Diels, W. Rudolph: Ultrashort laser pulse phenomena, Elsevier (2006).

[26] D. Aumiler: Rezonantna interakcija atoma i molekula s femtosekundnim laserskim frekventnim češljem, disertacija (2006).

[27] N.Vujičić: Utjecaj magneto-optičkih efekata na rezonantne linije rubidijevih atoma, disertacija (2011).

[28] Spectra physics: *Tsunami* dokumentacija, elektronska verzija (2013).

[29] R. W. Boyd: Nonlinear optics, Academic Press (2003).

[30] O. Axner, J. Gustafsson, N. Omenetto, J. D. Winefordner: Spectrochim Acta B **59**, 1, (2004).

[31] W. Demtroeder: Laser spectroscopy, Springer (2008).

[32] W. Demtroeder: Atoms, Molecules and Photons, Springer (2006).

[33] D. A. Steck: Rubidium 87 D Line dana, skripta (2001).

[34] http://en.wikipedia.org/wiki/Optical_isolator

[35] http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/lasers/tsunami/index.html

[36] www.newport.com

[37] D. Bloch, M. Ducloy, N. Senkov, V. Velichansky, V. Yudin: Laser Physics 6, 670, (1996).

[38] A. Marian, M. C. Stowe, J. R. Lawall, D. Felinto, J. Ye: Science 306, 5704 (2004).

[39] A. Marian, M. C. Stowe, D. Felinto, J. Ye: Phys. Rev. Lett. 95, 023001 (2005).

[40] D. Aumiler, T. Ban, H. Skenderović, G. Pichler: Phys. Rev. Lett. 95, 233001 (2005).

[41] N. Vujičić, S. Vdović, D. Aumiler, T. Ban, H. Skenderović, G. Pichler: EPJ D 41, 447, (2007).

[42] D. Felinto, C. A. C. Bosco, L. H. Acioli, S. S. Vianna: Phys. Rev. A 64, 063413 (2001).

[43] D. Felinto, L. H. Acioli, and S. S. Vianna: Phys. Rev. A 70, 043403 (2004).

[44] T. Ban, D. Aumiler, H. Skenderović, and G. Pichler: Phys. Rev. A 73, 043407 (2006).

[45] N. Vujičić, S. Vdović, D. Aumiler, T. Ban, H. Skenderović, G. Pichler: Eur. Phys. J. D 41, 447 (2007).

[46] D. Aumiler, T. Ban, N. Vujičić, S. Vdović, H. Skenderović G. Pichler: Appl.Phys. B 97, 553 (2009).

[47] H. J. Metcalf, P. Van der Straten: Laser Cooling and Trapping, Springer (1999).

[48] G. W. F. Drake: Atomic, Molecular and Optical Physics, Springer (2005).

[49] W. Demtroeder: Molecular physics, Wiley-VCH (2005).

[50] G. Pichler: Mjerenje Cs I satelita i njihovo objašnjenje, disertacija (1975).

[51] M. Movre: Rezonantna interakcija i širenje vlastitim pritiskom alkalijskih rezonantnih linija, magistarski rad (1977).

[52] J. J. Sakurai, Napolitano: Modern Quantum Mechanics, Addison-Wesley (2011).

[53] A. Messiah: Quantum Mechanics, Dover (1999).

[54] R. Eisberg, R. Resnick: Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles, Wiley (1985).

[55] T. Ban: Fotoasocijacija cezijevih atoma, magistarski rad (2000).

[56] T. Ban: Laserska fotoasocijacija i fotodisocijacija alkalijskih molekula, disertacija (2003).

[57] M. Movre: Dalekodosežna međudjelovanja homonuklearnih i heteronuklearnih alkalijskih kvazimolekula, disertacija (1986).

[58] R. Beuc: Satelitske duge u spektrima dvoatomskih molekula, disertacija (1993).

[59] D. Veza, M. Movre, G. Pichler: J. Phys. B: At. Mol. Phys.13, 3605 (1980).

[60] D. Veza, R. Beuc, S. Milosevic, G. Pichler: Eur. Phys. J. D, 2, 45 (1998).

[61] R. Beuc, H. Skenderović, T. Ban, D. Veža, G. Pichler, W. Meyer: Eur. Phys. J. D 15, 209 (2001).

[62] T. Ban, H. Skenderović, R. Beuc, I. Krajcar Bronić, S. Rousseau, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon, G. Pichler: Phys. Lett. 345, 423 (2001).

[63] T. Ban, H. Skenderović, S. Ter-Avetisyan, G. Pichler: App. Phys. B 72, 337 (2001).

[64] T. Ban, R. Beuc, H. Skenderović, G. Pichler: Europhys. Lett., 66 485 (2004).

[65] S. Vdović, D. Sarkisyan, G. Pichler: Opt. Commun. 268, 58, (2006).

[66] H. Skenderović, R. Beuc, T. Ban, G. Pichler: Eur. Phys. J. D. 19, 49 (2002).

Životopis

Mario Rakić rođen je u Zagrebu 1981. godine. Diplomirao je inženjerski smjer fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu 2009. godine. Diplomski rad pod nazivom *Germanijske nanočestice u SiO_2 matrici* je izradio u Laboratoriju za poluvodiče na Zavodu za fiziku materijala Instituta Ruđer Bošković kod dr. Uroša Desnice. Od 2010. godine je zaposlen na Institutu za fiziku kao znanstveni novak u Laboratoriju za femtosekundnu lasersku spektroskopiju kod mentora akademika Gorana Pichlera. Objavio je 6 znanstvenih radova u CC bazi i autor je 4 patenta. Sudjelovao je na 5 znanstvenih skupova. Od studenog 2012. godine je voditelj tehnološkog projekta agencije BICRO u suradnji sa Stomatološkim fakultetom Sveučilišta u Zagrebu.

Popis objavljenih CC radova:

1. Klaric, Eva; Rakić, Mario; Sever, Ivan; Tarle, Zrinka: Temperature rise during experimental light-activated bleaching, Lasers in medical science. (0268-8921) (2013).
2. Turković, Aleksandra; Dubček, Pavo; Rakić, Mario; Lončarić, Martin; Etlinger, Božidar; Bernstorff, Sigrid: SAXS/DSC/WAXD study of TiO2 nanoparticles and the effect of gamma-radiation on nano-polymer electrolyte, Vacuum 86, 750 (2012).
3. Rakić, Mario; Pichler, Goran: Comparison of visible and infrared spectrum of light sources, Optics communications 284, 2881 (2011).
4. Turković, Aleksandra; Dubček, Pavo; Juraić, Krunoslav; Rakić, Mario; Bernstorff, Sigrid: SAXS/DSC/WAXD Study of γ -irradiated Polymer Electrolyte for Zn Rechargeable Nanostructured Galvanic Cells, Journal of inorganic and organometallic polymers and materials 21, 1 (2011).
5. Turković, Aleksandra; Rakić, Mario; Dubček, Pavo; Lučić-Lavčević, Magdy; Bernstorff, Sigrid: SAXS/WAXS/DSC Study of Temperature Evolution in Nanopolymer Electrolyte, Vacuum 84, 68 (2009).
6. Rakić, Mario; Franković-Desnica, Dunja; Desnica, U.V. Potential for off-grid PV Applications on Croatian Islands, Strojarstvo, 49, 217 (2007).

Popis patenata:

1. Mario Rakić: Solarna barka, Hrvatski patentni glasnik (2009).
2. Mario Rakić: Uređaj za oslobađanje sjedalice u automobilu prilikom sudara, Hrvatski patentni glasnik (2009).
3. Mario Rakić: Valjkasto optičko osjetilo, Hrvatski patentni glasnik (2006).
4. Mario Rakić: Lasersko-mehanički mjerač udaljenosti, Hrvatski patentni glasnik (2005).