

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: PROF. FIZIKE I KEMIJE

MARTINA ČOPOR

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2005.

Sadržaj

Sadržaj	1
1 Uvod	2
2 Mehanika dvoatomnih molekula	4
2.1 Rotacija i vibracija dvoatomnih molekula	4
2.1.1 Harmonički i anharmonički oscilator	4
2.1.2 Kruti i nekruti rotator	6
2.1.3 Vibrirajući rotator	7
2.1.4 Born-Oppenheimerova aproksimacija i ukupna energija dvoatomne molekule	9
3 Elektronska spektroskopija	10
3.1 Atomska spektroskopija	10
3.1.2 Spektri alkalijskih metala	13
3.2 Elektronska spektroskopija dvoatomnih molekula	15
3.2.1 Klasifikacija elektronskih stanja	15
3.2.2 Elektronska izborna pravila	17
3.2.3 Krivulje potencijalnih energija za pobuđena elektronska stanja	18
3.2.4 Franck-Condonovo pravilo	20
4 Eksperimentalne metode	22
4.1 Apsorpcija	22
4.1.2 Apsorpcijska spektroskopija u parama mješavine rubidija i cezija halogenom žaruljom	24
4.1.2.1 Eksperimentalni postav	24
4.1.2.2 Rezultati mjerenja	29
4.2 Laserom inducirana fluorescencija	36
4.2.2 Laserom inducirana fluorescencija u parama mješavine rubidija i cezija	38
4.2.2.1 Eksperimentalni postav	39
4.2.2.2 Rezultati mjerenja	44
5 Zaključak	49

1 Uvod

Proteklih nekoliko godina kontinuirano se radi na proizvodnji polarnih molekula pri vrlo niskim temperaturama, tzv. ultra-hladnih molekula, pri čemu je sve do nedavno donja granica temperatura bila $\sim 1\text{K}$. Razvojem optičke tehnologije temperaturna je granica dosegla vrijednost od $\sim 100\ \mu\text{K}$. Naime, mogućnosti postizanja sve nižih temperatura omogućavaju veću preciznost mjerenja (npr. mjerenje gornje granice dipolnog momenta elektrona), kondenzaciju kompleksnih sustava (postizanje molekularnih kondenzata). Također je važna primjena na području ultrahladne kemije (koherentna kontrola formiranja molekula) i molekulske interferometrije [1].

Upravo na tom području znanstvenog rada i istraživanja značajno mjesto zauzimaju alkalijski elementi, odnosno alkalijske dvoatomne homonuklearne (Rb_2 i Cs_2) i heteronuklearne molekule (RbCs).

Kako atomi alkalijskih metala imaju jedan valentan elektron u vanjskoj ns orbitali ($n = 2, 3, 4, 5, 6$) za očekivati je da će imati ponašanje slično vodikovu atomu. Vodikov je atom uz jednoelektronske ione najjednostavniji sustav, jer zbog postojanja jednog elektrona nema elektronskog međudjelovanja. U slučaju alkalijskih metala, jezgra naboja $+Ze$ i orbitale koje sadrže $(Z-1)$ elektrona, imaju ukupni naboj $+e$ i stoga nemaju učinak na valentni elektron.

U okviru ovog rada željela se ostvariti odnosno detektirati prisutnost dvoatomne heteronuklearne RbCs molekule.

Spomenuta je molekula u nizu znanstvenih članaka razmatrana s eksperimentalnog i teorijskog stajališta, a kao potencijalni kandidat za formiranje Bose-Einsteinovog kondenzata, odnosno ultrahladne dvoatomne heteronuklearne molekule, jer hladni i rubidijevi i cezijevi atomi mogu biti pripremljeni pomoću diodnih lasera [2]. Ultrahladna, metastabilna RbCs molekula formirana u najnižem tripletnom stanju $1(a)^3\Sigma^+$, detektirana je tehnikom rezonantno-pojačane dvo-fotonske ionizacije, a preko fotoasocijacije u laserom hlađenoj mješavini ^{85}Rb i ^{133}Cs atoma [3].

Fotoasocijacija je proces u kojem dva hladna atoma apsorbiraju foton i zatim se promoviraju u slabo vezano, elektronsko pobuđeno, molekulsko stanje. Pri tome može doći do raspada na dva slobodna atoma ili prijelaza u najniža molekulska stanja; u ovom slučaju radi se o prijelazu koji odgovara ili $1(a)^3\Sigma^+$ ili $1(X)^1\Sigma^+$ molekulskom stanju.

Uz detekciju spomenute molekule, cilj je diplomskog rada bio prikazati i analizirati apsorpcijske i emisijske (fluorescencijske) spektre mješavine rubidija i cezija, dobivene

metodama apsorpcije i laserom inducirane fluorescencije. Naime, upravo su prvi eksperimentalni podaci o RbCs dimeru dobiveni tehnikom laserski inducirane fluorescencije. Navedenim eksperimentalnim tehnikama ostvarene su atomska i molekulska pobuda, te su analizirani pripadni atomski i molekulski prijelazi. U analizi spektara korišteni su Grotrianovi dijagrami za rubidijeve i cezijeve atome, te *ab initio* računom dobivene potencijalne krivulje za Rb₂, Cs₂ i RbCs molekulska stanja na temelju kojih su izračunati diferentni potencijali neophodni u analizi molekulskih spaktara.

2 Mehanika dvoatomnih molekula

Kako bi se mogli lakše razumjeti procesi i pojave izloženi u narednom poglavlju, valja pobliže upoznati temelje kvantne molekularne mehanike. U tu će svrhu u ovom poglavlju biti izložena teorija vezana uz mehaniku homonuklearnih i heteronuklearnih dvoatomnih molekula, a bez koje nije moguće daljnje shvaćanje pojmova iz područja elektronske spektroskopije [][].

2.1 Rotacija i vibracija dvoatomnih molekula

Dvoatomne molekule karakteriziraju dva načina gibanja: prvo, molekula može rotirati oko osi koja prolazi kroz centar težišta i koja je okomita na međunuklearnu os (spojnicu dviju jezgara) i drugo, atomi mogu vibrirati relativno u odnosu jedan na drugoga duž spomenute međunuklearne osi.

2.1.1 Harmonički i anharmonički oscilator

Najjednostavniji model koji se može primijeniti na titranje atoma u kristalnoj rešetki odnosno na vibraciju molekule je model harmoničkog oscilatora, a koji predstavlja sustav čija je potencijalna energija proporcionalna kvadratu udaljenosti od položaja ravnoteže i koja u području minimuma može biti aproksimirana parabolom

$$V = \frac{1}{2} kx^2,$$

gdje je k konstanta jakosti veze. Što je potencijalna krivulja strmija (veza je čvršća), to konstanta k ima veću vrijednost. Veza između oblika potencijalne energije i vrijednosti k dana je Taylorovim razvojem potencijalne energije oko minimuma

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \dots$$

Pri tome su pri član $V(0)$ i prva derivacija od V u minimumu jednaki nuli. Kako se za malene pomake mogu se zanemariti svi viši članovi razvoja, može se pisati

$$V(x) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2.$$

Dakle, ako je krivulja potencijalne energije u blizini minimuma uska i duboka, konstanta k ima veliku vrijednost. S druge strane, ako je krivulja potencijalne energije široka i plitka konstanta k će biti mali broj.

Energija dvoatomskog sustava dobiva se rješavanjem Schrödingerove jednadžbe

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E\psi,$$

gdje je μ reducirana masa

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Rješenja postoje samo za diskretne vrijednosti energije

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad \omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}, \quad v = 0, 1, 2, \dots,$$

gdje je ω frekvencija oscilatora, a v vibracijski kvantni broj.

Kako je najniža energija dana za $\hbar\omega/2$, slijedi da ni pri apsolutnoj nuli nema mirovanja, odnosno da postoji titranje čestica oko položaja ravnoteže. Vibracijski termovi molekule (energije molekularnih vibracijskih stanja izraženi u valnim brojevima) su pri tome dani kao

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}, \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}, \quad E_v = hcG(v).$$

Iz izloženih jednadžbi slijedi da potencijalna energija, a time i povratna sila na pojedini atom rastu u beskonačnost s porastom udaljenosti od položaja ravnoteže. Međutim, u realnim molekulama za velike međuatomske udaljenosti privlačna sila među atomima mora težiti nuli, odnosno potencijalna energija poprima konstantnu vrijednost. Pri visokim vibracijskim pobudama titranje atoma (širenje vibracijske valne funkcije) omogućava molekuli da bude u području u kojem parabolična aproksimacija više nije dovoljna, već se moraju uzeti u obzir i viši članovi Taylorovog razvoja potencijalne energije. U ovom slučaju radi se o anharmoničnom gibanju u kojem povratna sila više nije proporcionalna odmaku od položaja ravnoteže i u kojem je potencijalna energija dana Morseovim potencijalom

$$V = hcD_e \left\{ 1 - e^{-a(R-R_e)} \right\}^2, \quad a = \left(\frac{\mu\omega^2}{2hcD_e} \right)^{1/2},$$

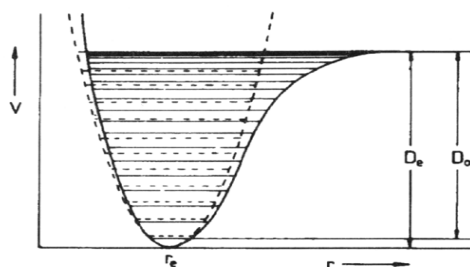
gdje je D_e je dubina potencijalnog minimuma .

Rješavanjem Schrödingerove jednačbe za Morseov potencijal, dobiva se za dopuštena energijska stanja

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu} + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 y_e \tilde{\nu} + \dots,$$

gdje su x_e, y_e, \dots empirijske konstante karakteristične za pojedine molekule.

Iz razloga što je stvarna potencijalna krivulja manje zatvorena u odnosu na parabolu, za očekivati je da će se i razmak između energijskih smanjivati povećanjem vibracijskog kvantnog broja v . Također valja uočiti da je broj vibracijskih nivoa Morseovog oscilatora konačan, odnosno da vrijedi $v=1,2,\dots,v_{\max}$.



Slika 2.1 Usporedba krivulja potencijalne energije i energijskih nivoa dvoatomne molekule za harmonički i anharmonički model []

2.1.2 Kruti i nekruti rotator

Najjednostavniji model rotacije dvoatomne molekule predstavlja model krutog rotatora. Za objašnjavanje modela važno je spomenuti ključni molekularni parametar: moment tromosti, I . Moment tromosti molekule jednak je masi pojedinog atoma pomnoženoj s kvadratom udaljenosti od rotacijske osi, a koja prolazi težištem molekule, ili kvantitativno

$$I = \sum_i m_i r_i^2,$$

gdje je r_i okomita udaljenost atoma i od rotacijske osi. Kako moment tromosti ovisi o masama prisutnih atoma i molekularnoj geometriji, za očekivati je da će primjena rotacijske spektroskopije dati podatke o duljini veza i iznosu kutova u molekulama. S druge pak strane sve su dvoatomne molekule linearni rotatori i njihov je moment tromosti oko nuklearne osi jednak nuli.

Prema modelu krutog rotatora rotacija dva atoma na fiksnoj međusobnoj udaljenosti svodi se na rotaciju jednog tijela mase μ na udaljenosti r od osi rotacije. Rješavanjem Schrödingrove jednačbe

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E \psi = 0,$$

gdje je $x^2 + y^2 + z^2 = r^2 = \text{konst.}$ dobiva se za diskretne vrijednost energija

$$E = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I},$$

gdje je I moment tromosti

$$I = \frac{m_1 m_2}{m} r^2 = \mu r^2,$$

a J rotacijski kvantni broj koji može imati samo cjelobrojne vrijednosti 0,1,2,...

Slijedi da je energija rotacijskog terma

$$F(J) = B(J+1),$$

gdje je B rotacijska konstanta dana s $B = h^2 / 8\pi^2 I c$.

Navedeni je model dovoljno dobar za objašnjavanje glavnih osobina rotacijskih spektara većine molekula. Međutim, za objašnjavanje finih detalja u spektru potrebno je uzeti u obzir i odstupanja od ovog jednostavnog modela. Kako su atomi rotirajuće molekule podložni centrifugalnoj sili, a koja ima distorzijski učinak na molekulsku geometriju i nastoji promijeniti moment tromosti, valja uzeti u obzir model nekrutog rotatora. Prema navedenom modelu rezultat djelovanja centrifugalne distorzije očituje se kao smanjenje rotacijske konstante i približavanje energijskih nivoa (smanjuje se interval među susjednim linijama prema većim kvantnim brojevima J). Odnosno, dolazi do porasta međunuklearne udaljenosti i momenta tromosti s povećanjem rotacije. Energija rotacijskog terma sada postaje

$$F(J) = BJ(J+1) - D_J J^2 (J+1)^2,$$

gdje je D_J konstanta centrifugalne distorzije, a koja je u slučaju dvoatomnih molekula povezana s vibracijskim valnim brojem $\tilde{\nu}$

$$D_J = \frac{4B^3}{\tilde{\nu}^2}.$$

2.1.3 Vibrirajući rotator

Dosada smo rotaciju i vibraciju molekule razmatrali odvojeno. Međutim, u realnim situacijama pretpostavka je da se rotacija i vibracija događaju istovremeno, jer su to gibanja koja nisu nezavisna i koja su u interakciji.

Model koji opisuje istovremenu rotaciju i vibraciju molekule jest model vibrirajućeg rotatora. Stoga se u proračun za ukupnu energiju molekule uz doprinose anharmoničnog oscilatora i nekrutog rotatora mora uzeti u obzir i činjenica da se kao rezultat vibracija mijenja međunuklearna udaljenost, a time i moment inercije.

Kako je period vibracija vrlo mali u usporedbi s periodom rotacije, slijedi da se za dano vibracijsko stanje uzima srednja vrijednost rotacijske konstante B_v

$$B_v = \frac{\hbar}{4\pi c\mu} \left(\frac{\bar{1}}{r^2} \right),$$

gdje je član u zagradi srednja vrijednost od $1/r^2$ za vrijeme vibracije. Slijedi da se u prvoj aproksimaciji dobiva

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots,$$

gdje je B_e rotacijska konstanta na ravnotežnoj međunuklearnoj udaljenosti i α_e njezina rotacijska korekcija za koju vrijedi $\alpha_e \ll B_e$. Na sličan način dana je srednja rotacijska konstanta D_e za dano vibracijsko stanje, a koja predstavlja utjecaj centrifugalne sile

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

gdje je D_e rotacijska konstanta pri ravnotežnoj udaljenosti, a β_e njezina korekcija.

Iz navedenog slijedi da je energija rotacijskog terma za dani vibracijski nivo

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 + \dots,$$

Prema tome ukupna energija vibrirajućeg rotatora dana je kao

$$T = G(v) + F_v(J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 + \dots$$

2.1.4 Born-Oppenheimerova aproksimacija i ukupna energija dvoatomne molekule

Rješavanje Schrödingerove jednačbe za dvoatomne sustave je vrlo složeno, te se stoga moraju uvesti dodatne aproksimacije. Jedna od njih je i Born-Oppenheimerova aproksimacija koja razdvaja elektronsko gibanje od gibanja jezgre. Polazna je pretpostavka aproksimacije da se jezgre mogu smatrati praktički stacionarnima, jer se zbog svoje težine, gibaju relativno sporo u odnosu na gibanje elektrona. Dakle, uzima se da je jezgra praktički fiksirana na proizvoljnoj udaljenosti R i zatim se rješava Schrödingerova jednačba samo za elektronsku valnu funkciju.

Prema tome, ukupna valna funkcija je produkt jedne funkcije koja opisuje gibanje jezgre (rotacije i vibracije) i funkcije koja opisuje gibanje elektrona.

Uvažavajući navedenu aproksimaciju, te prethodno izložene modele, može se reći da je ukupna energija dvoatomne molekule dana zbrojem elektronske energije E_e , vibracijske energije E_v i rotacijske energije E_r

$$E = E_e + E_v + E_r,$$

odnosno zapisano pomoću energijskih termova

$$T = T_e + G(v) + F_v(J).$$

3 Elektronska spektroskopija

Elektronska spektroskopija proučava apsorpcijske i emisijske prijelaze između elektronskih stanja atoma i molekula. Atomi su u odnosu na molekule specifični po tome što imaju samo elektronske stupnjeve slobode, izuzevši translaciju i nuklearni spin. Molekule pak imaju već prethodno opisane vibracijske i rotacijske stupnjeve slobode. Upravo su zbog toga elektronski spektri atoma mnogo jednostavniji od molekulskih spektara.[][]

Kako bi se uopće mogli analizirati spektri; bilo atoma bilo, molekula; važno je uz teoriju prethodnog poglavlja usvojiti pojmove poput elektronske konfiguracije, elektronskog stanja, multipliciteta, izbornih pravila, a koji su pak usko vezani za notaciju atomskih i molekulskih stanja.

3.1 Atomska spektroskopija

Elektroni u atomu popunjavaju orbitale povećavajući njihovu energiju na način da slijede tzv. *aufbau* princip (princip izgradnje) i poštuju Paulijevo pravilo koje kaže da dva elektrona ne mogu imati jednake vrijednosti kvantnih brojeva n , l , m_l , m_s . Kako m_l može imati $(2l+1)$ različitih vrijednosti, a m_s ili vrijednost $+1/2$, ili vrijednost $-1/2$; slijedi da atomska orbitala okarakterizirana određenim vrijednostima kvantnih brojeva n i l , može primiti $2(2l+1)$ elektrona. Primjerice ns orbitala s $l=0$ može primiti dva elektrona, np orbitala s $l=1$ može primiti šest elektrona, a nd orbitala s $l=2$ deset elektrona itd.

Dok se atomska orbitala odnosi na točno određene vrijednosti n i l , ljuska se odnosi na sve orbitale koje imaju istu vrijednost n . Za $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ljuske imaju oznaku K, L, M, N,

Ovdje je vrlo važno uočiti razliku između elektronske konfiguracije i elektronskog stanja. Naime, konfiguracija opisuje način na koji su raspoređeni elektroni u različite atomske orbitale i njoj može odgovarati više stanja koja se razlikuju i po energiji. Glavna je razlika u stanjima iste elektronske konfiguracije da se razlikuju po ukupnim impulsnim momentima \mathbf{L} i \mathbf{S} , a koji su vezani uz gibanje elektrona po stazi i uz spin. Konfiguracija određuje iznos vektora orbitalnog impulsnog momenta l za pojedini elektron.

Dakle, kako svaki elektron u atomu ima dva momenta impulsa, može se očekivati njihova interakcija odnosno sprezanje, a koja ovisi o jačini magnetskih momenata. Također, neka su sprezanja toliko slaba da se mogu zanemariti. Spin-staza sprezanje koje podrazumijeva interakciju spinskog i orbitalnog gibanja ovisi o konkretnom atomu.

Spin jednog elektrona može biti u interakciji sa:

- a) spinovima drugih elektrona
- b) vlastitim orbitalnim gibanjem
- c) orbitalnim gibanjem drugih elektrona

Ova posljednja interakcija je vrlo mala i može se zanemariti. Interakcije a) i b) su mnogo važnije i one uključuju dva tipa aproksimacija, koje ustvari predstavljaju dva ekstrema sprezanja.

Tako je *jj sprezanje* aproksimacija koja pretpostavlja da je interakcija između spinskih momenata dovoljno mala da se može zanemariti. Isto vrijedi i za orbitalne momente. Međutim interakcija između spina elektrona i njegovog vlastitog kutnog momenta impulsa, a koja daje rezultatni kutni moment impulsa \mathbf{j} , je vrlo jaka. Opisana aproksimacija nije korisna i ograničena je samo na nekoliko stanja težih atoma.

Druga, nama mnogo važnija aproksimacija, je tzv. Russel-Saundersovo sprezanje, koje služi za opisivanje većine atomskih stanja. Ono uzima u obzir da je sprezanje između spina elektrona i orbitalnog momenta zanemarivo, između orbitalnih momenata jako (*ℓℓ sprezanje*) između spinskih momenata relativno slabo, ali ipak postojano (*ss sprezanje*).

Posljedica *ℓℓ sprezanja* je rezultatni vektor \mathbf{L} iznosa

$$\left[L(L+1) \right]^{1/2} \hbar = L^* \hbar, \quad L = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \dots, |\ell_1 - \ell_2|,$$

gdje je L ukupni orbitalni kutni moment impulsa.

Kako za različite prostorne raspodjele elektrona postoje različita međudjelovanja, a time i različita energijska stanja, za očekivati je da će doći do cijepanja energijskog nivoa u nekoliko termova različitih po energiji. Termovi atoma označavaju se s S, P, D, F, G, ..., što odgovara vrijednostima $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Dakle, to je u analogiji s notacijom elektronskih orbitala s, p, d, f, g, ..., za dane vrijednosti ℓ .

Atomi alkalijskih metala imaju po jedan s-elektron u vanjskoj ljusci i ne uzimajući u obzir popunjene podljuske slijedi da je njihov orbitalni moment impulsa L jednak nuli, a spinski moment impulsa S je jednak $1/2$. Tako će osnovna stanja alkalijskih metala biti S stanja sa sfernom raspodjelom naboja.

Posljedica *ss sprezanja* je rezultatni vektor \mathbf{S} iznosa

$$\left[S(S+1) \right]^{1/2} \hbar = S^* \hbar, \quad S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|,$$

gdje je S ukupni spinski kvantni broj.

U slučaju dva elektrona vrijednost S može biti ili nula ili jedan. Termovi koji ukazuju na vrijednost S imaju vrijednost $2S+1$ kao lijevi gornji indeks na S, P, D, F, ... , oznakama. Vrijednost $2S+1$ se zove multiplicitet i to je broj koji može imati vrijednosti

$$M_S = S, S-1, \dots, -S$$

Kako u slučaju dva elektrona vrijednost S može biti jedan ili nula, slijedi da je vrijednost $2S+1$ jednaka jedan ili tri. Rezultirajući se termovi prema tome nazivaju singlet ili triplet.

Također postoji i sprezanje između rezultatnih orbitalnih i rezultatnih spinskih momenata, a poznato je kao *LS sprezanje* ili spin-orbit interakcija. Posljedica te interakcije je vektor ukupnog kutnog momenta \mathbf{J} iznosa

$$\left[J(J+1) \right]^{1/2} \hbar = J^* \hbar, \quad J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|,$$

iz čega slijedi da J može imati $2S+1$ vrijednosti ako je $L > S$, odnosno može imati $2L+1$ vrijednosti ako je $L < S$.

Budući da ukupni impulsni moment sadrži i spinski doprinos kvantni broj J je polucijeli broj kada je broj elektrona neparan. Prema tome je za jedan elektron u 2S terminu moguća samo jedna vrijednost ukupnog momenta impulsa. Pripadni kvantni broj je stoga

$$J = L + S = 1/2.$$

S druge pak strane, za jedan elektron u 2P terminu moguće su dvije vrijednosti

$$J = L + S = 1 + 1/2 = 3/2.$$

$$J = 1 - 1/2 = 1/2.$$

Dakle, uslijed spin-orbit interakcije došlo je do cijepanja na dva terma $^2P_{1/2}$ i $^2P_{3/2}$. Vrijednost kvantnog broja ukupnog momenta impulsa dodaje se simbolu terma kao desni donji indeks. Na temelju izloženih razmatranja priložena je tablica u kojoj je dan zapis osnovne konfiguracije i osnovnog stanja za rubidijev i cezijev atom.

Tablica 3. 1 Osnovne konfiguracije i osnovna stanja atoma

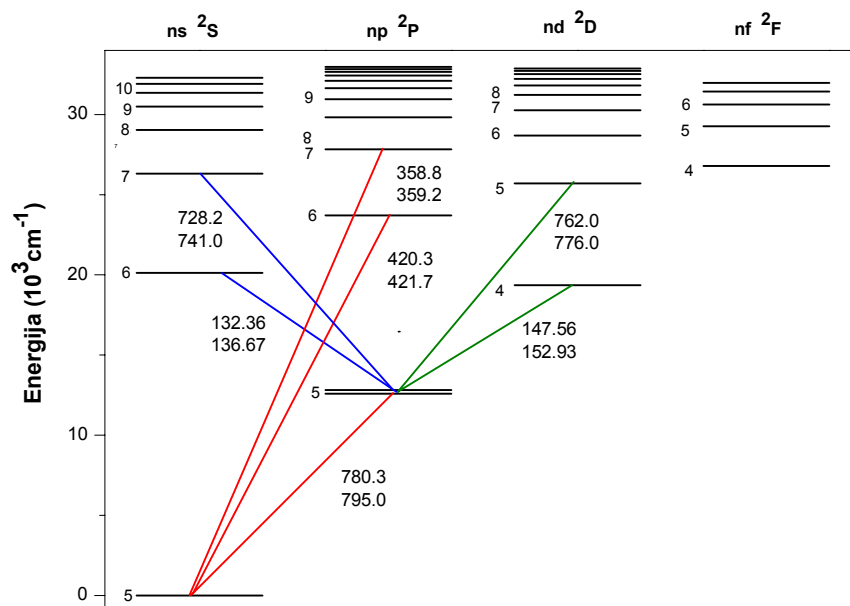
Atom	Atomski broj (Z)	Konfiguracija osnovnog stanja	Osnovno stanje
Rb	37	$KLM4s^2 4p^6 5s^1$	$^2S_{1/2}$
Cs	55	$KLM4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$	$^2S_{1/2}$

3.1.2 Spektri alkalijskih metala

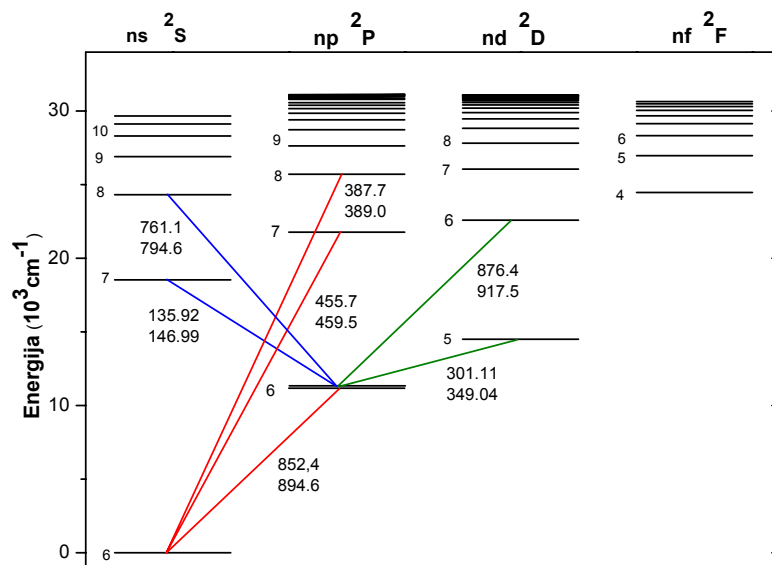
Atomi alkalijskih metala imaju jedan valentni elektron u vanjskoj ns orbitali, gdje je $n = 2, 3, 4, 5, 6$, za atome Li, Na, K, Rb i Cs. Ako se razmatraju samo orbitalne promjene vanjskog elektrona, za očekivati je ponašanje slično vodikovu atomu. Međutim, dok vodikov atom u svojem spektru ima samo jednu seriju linija tzv. Balmerovu seriju; u vidljivom dijelu spektra alkalijski metali pokazuju najmanje tri serije linija. Prema tome razlikujemo glavnu seriju linija (eng. *principal*) koja se opaža prilikom apsorpcije kroz alkalijsku paru, oštru (eng. *sharp*) i difuznu (eng. *difusse*) seriju linija, a koje su karakteristične po svojem specifičnom izgledu u spektru. Također se može ponekad opaziti i četvrta, fundamentalna serija linija (eng. *fundamental*).

Karakterizacija spektra odnosno atomskih prijelaza usko je vezana uz dijagrame energijskih stanja, tzv. Grotrianove dijagrame (slika 3.1 i 3.2). Pri tome najniži energijski nivo odgovara konfiguraciji osnovnog stanja atoma. U slučaju rubidija radi se o $4s^2 4p^6 5s^1$ konfiguraciji, a u slučaju cezija o $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$ konfiguraciji.

Viši energijski nivoi se označavaju prema orbitali u koju je valentni elektron promoviran.



Slika 3. 1 Grotrianov dijagram rubidija []



Slika 3. 2 Grotrianov dijagram cezija []

Pri svakoj je analizi važno u obzir uzeti izborna pravila, a koja određuju prijelaz elektrona iz niže u višu orbitalu i obrnuto. Spomenuta pravila definirana su kao:

(a) moguće su sve promjene glavnog kvantnog broja

$$\Delta n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

(b) sporedni kvantni broj može se mijenjati samo za jedan

$$\Delta l = \pm 1$$

Navedena izborna pravila upućuju na spomenute četiri serije spektralnih linija.

Spin-orbit interakcija razdvaja dvije komponente od 2P , 2D , 2F , ... termova, pri čemu se taj efekt smanjuje s vrijednostima L i n , a povećava s atomskim brojem.

U atomima je par $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ elektronskih stanja posljedica prijelaza 3s valentnog elektrona u bilo koju ns orbitalu za $ns > 2$. Uobičajeno je označavati stanja za dane vrijednosti n kao $n^2P_{1/2}$ i $n^2P_{3/2}$. Također, stanje s najmanjom vrijednošću J ima najnižu energiju. Slijedi da je izborno pravilo koje određuje finu strukturu spektra dano kao

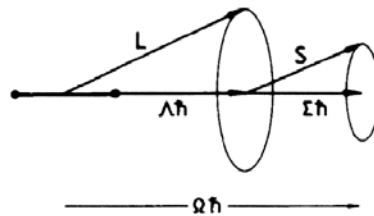
$$\Delta J = 0, \pm 1.$$

Posljedica navedenog pravila jest da je glavna serija linija sastavljena od parova $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$, $^2P_{3/2} - ^2S_{1/2}$ prijelaza. Navedeni parovi poznati su kao jednostavni dubleti. Često puta se prvi član u seriji linija označava kao D1, a drugi kao D2.

3.2 Elektronska spektroskopija dvoatomnih molekula

3.2.1 Klasifikacija elektronskih stanja

Aproksimacija koja najbolje opisuje vezanje u slučaju dvoatomnih molekula jest analogna Russel-Saundersovoj aproksimaciji kod atoma. Orbitalni kutni moment svih atoma u molekuli je sparen tako da daje ukupni vektor L , a spinski kutni moment da daje ukupni vektor S . Međutim, ako u molekuli ne postoji visoko nabijena jezgra, slijedi da će spin-orbit interakcija između vektora L i S biti vrlo mala. Posljedica toga jest da neće doći do međusobnog vezanja vektora L i S , već će doći do vezanja zu elektrostatsko polje koje uzrokuju dvije nabijene jezgre. Opisani slučaj je prikazan na slici 3.3 i naziva se Hundov tip vezanja "a".



Slika 3. 3 Hundov tip vezanja "a" - sprezanje orbitalnog kutnog momenta i elektronskog spinskog kutnog momenta u dvoatomnoj molekuli []

Kako je vektor L jako vezan za elektrostatsko polje slijedi da će i frekvencija precesiranja oko međunuklearne osi biti toliko velika da iznos vektora L neće biti moguće odrediti: drugim riječima, L neće biti dobar kvantni broj. Samo je komponenta $\Lambda\hbar$ orbitalnog kutnog momenta duž međunuklearne osi dobro definirana, pri čemu kvantni broj Λ može imati vrijednosti

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Sva su elektronska stanja s $\Lambda > 0$ dvostruko degenerirana. Ako je $\Lambda = 0$ onda nema niti orbitalnog gibanja, niti degeneracije.

Stanja s vrijednostima $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ označavaju se grčkim slovima kao $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ u paraleli s notacijom kod atoma gdje za $\ell = 0, 1, 2, \dots$ koristimo latinska slova S, P, D, F,

Vezanje kvantnog broja S za međunuklearnu os nije uzrokovano elektrostatskim poljem, već magnetskim poljem duž međunuklearne osi. Slika 3.3 pokazuje da je komponenta

od S duž međunuklearne osi jednaka $\Sigma\hbar$. Pri tome je kvantni broj Σ analogan kvantnom broju M_S u atomu i može imati vrijednosti

$$\Sigma = S, S-1, \dots, -S.$$

Slijedi da za stanja s $\Lambda > 0$ postoje $2S+1$ komponente, a koje odgovaraju vrijednostima Σ .

Time je ujedno dan i multiplicitet stanja, koji kao i u slučaju atoma, dolazi kao lijevi gornji indeks.

Komponenta ukupnog kutnog momenta duž međunuklearne osi je $\Omega\hbar$, gdje je kvantni broj Ω dan kao

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|.$$

Kako je $\Lambda = 1$ i $\Sigma = 0, 1, -1$, slijedi da tri komponente $^3\Pi$ stanja imaju vrijednosti $\Omega = 2, 1, 0$ te nose oznake $^3\Pi_2, ^3\Pi_1, ^3\Pi_0$.

Spin-orbit interakcija razdvaja komponente tako da su energijski nivoi nakon interakcije pomaknuti za

$$\Delta E = A\Lambda\Sigma.$$

gdje je A konstanta spin-orbit interakcije. Razdvajanje rezultira normalnim multipletom ako komponenta s najmanjom vrijednošću Ω ima najnižiju energiju (A ima pozitivnu vrijednost) i tzv. invertiranim multipletom u slučaju da komponenta s najnižom vrijednošću Ω ima najvišu energiju (A ima negativnu vrijednost).

Kako za Σ stanja nema orbitalnog kutnog momenta, slijedi da nema ni rezultirajućeg magnetskog polja koje bi vezalo vektor S za međunuklearnu os. Posljedica navedenog jest da Σ stanje ima samo jednu komponentu, bez obzira na multiplicitet.

Hundov tip vezanja "a" prikazan na slici 3.3 je najčešće korištena aproksimacija sprezanja kutnih momenata i ona će biti korištena u ovom radu.

U slučaju atoma klasifikacija elektronskih stanja i određivanje izbornih pravila u potpunosti dano kvantnim brojevima L, S i J . Za dvoatomne molekule nije dovoljno samo poznavati vrijednosti kvantnih brojeva L, S i Ω . Naime, ovdje se moraju u obzir uzeti i mogućnosti simetrije valne funkcije.

Općenito se može reći da valna funkcija dvoatomne molekule treba udovoljiti ovim zahtjevima simetrije:

- (1) simetrija s obzirom na identičnost elektrona
- (2) simetrija s obzirom na rotaciju oko osi molekule
- (3) simetrija s obzirom na geometriju molekule

Prvi je zahtjev povezan s Paulijevim principom i Fermi-Diracovom statistikom, po kojima valna funkcija Ψ , s obzirom na nemogućnost razlikovanja elektrona, mora biti antisimetrična pri zamjeni koordinata bilo koja dva elektrona.

Drugi je zahtjev simetrije već objašnjen u okviru rotacije molekule oko međunuklearne osi.

Treći zahtjev simetrije dolazi zbog prostornih svojstava sustava, a gdje se primjenjuje *grupa točaka* koja razmatra svojstva simetrije sustava n točaka raspoređenih u trodimenzionalnu ravninu. U slučaju homonuklearnih molekula jedini prostorni elementi simetrije jesu ravnina okomita na os molekule koja prolazi središtem i centar (središte) molekule. Oznake za simetrično i antisimetrično stanje s obzirom na refleksiju u ravnini i inverziju u centru jesu '+' i '-'.

Također treba naglasiti da je u slučaju homonuklearnih molekula uobičajena notacija pomoću indeksa 'g' i 'u' (njem. gerade i ungerade, paran i neparan).

Općenito prihvaćeno pravilo za sve prijelaze jest da se prvo navodi više, gornje stanje, a zatim niže, donje stanje.

Isto tako postoji neobavezna konvencija označavanja elektronskih stanja prema kojoj se osnovno stanje označava kao X , viša stanja istog multipliciteta kao A, B, C, \dots u smjeru porasta energije. Stanja koja imaju multiplicitet različit od osnovnog, označavaju se kao a, b, c, \dots u smjeru porasta energije.

3.2.2 Elektronska izborna pravila

Izborna pravila koja određuju ili zabranjuju elektronske prijelaz jesu:

- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$

Na primjer, dozvoljeni su $\Sigma - \Sigma$, $\Pi - \Sigma$, $\Delta - \Pi$ prijelazi, a zabranjeni su $\Delta - \Sigma$, $\Phi - \Pi$ prijelazi.

- $\Delta S = 0$

Kao i u slučaju atoma, ovo izborno pravilo prestaje vrijediti s povećanjem naboja jezgre. Na primjer, dok su triplet-singlet prijelazi u molekuli H_2 strogo zabranjeni, u molekuli CO su opaženi slabi a ${}^3\Pi - X\ {}^1\Sigma^+$ prijelazi.

- $\Delta\Sigma = 0; \quad \Delta\Omega = 0, \pm 1$

za prijelaze između multipletnih komponenata

- $+ \leftrightarrow -; \quad + \leftrightarrow +; \quad - \leftrightarrow -$

Ovo pravilo se odnosi isključivo na $\Sigma - \Sigma$ prijelaze i to tako da su samo $\Sigma^+ - \Sigma^+$ i $\Sigma^- - \Sigma^-$ dozvoljeni.

$$5. g \leftrightarrow u; \quad g \not\leftrightarrow g; \quad u \leftrightarrow u$$

Na primjer, $\Sigma_g^+ - \Sigma_g^+$ i $\Pi - \Sigma_u^-$ prijelazi su zabranjeni, a $\Sigma_u^+ - \Sigma_g^+$ i $\Pi_u - \Sigma_g^+$ su dopušteni.

3.2.3 Krivulje potencijalnih energija za pobuđena elektronska stanja

Za svako pobuđeno elektronsko stanje dvoatomne molekule postoje krivulje potencijalne energije, a koje nose notaciju u skladu s prethodno razmatranom klasifikacijom elektronskih stanja.

Ovdje su izložene RbCs *ab initio* potencijalne krivulje za Hundov tip vezanja "a" (slika 3.4) [] na osnovu kojih se zatim računaju diferentni potencijali. Pomoću diferentnih potencijala može se direktno ustanoviti prisutnost neke molekulske vrpce u apsorpcijskom spektru. Naime, između koeficijenta apsorpcije i diferentnog potencijala u okviru kvazistatičke aproksimacije postoji direktna veza preko relacije

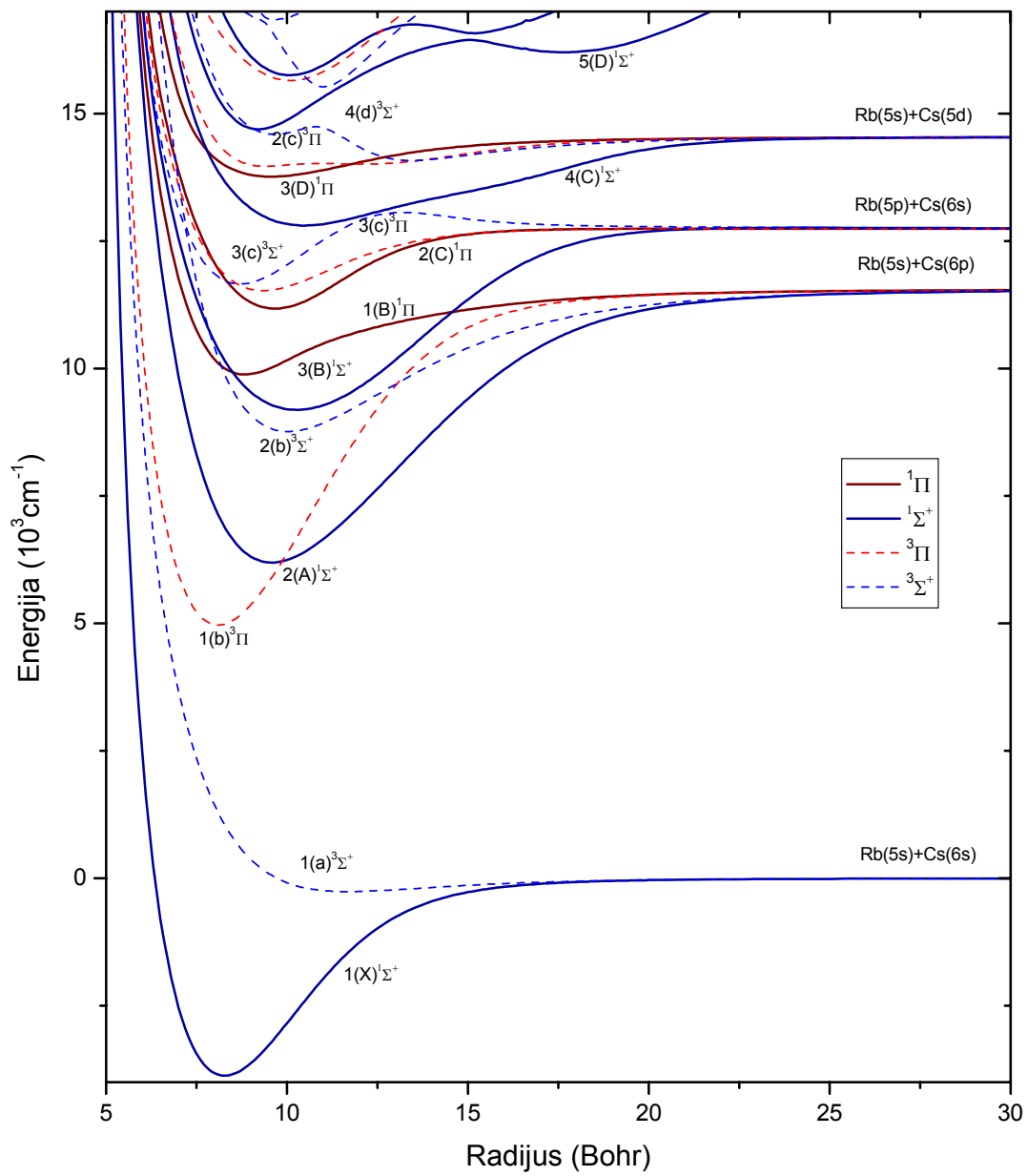
$$k(\nu) = \frac{4\pi^2 e^2}{mc} f_a N_a^2 \left[\frac{d\nu}{dR} \right],$$

gdje je f_a jakost oscilatora za promatrani prijelaz, N_a koncentracija atoma u početnom stanju, e naboj elektrona, m masa elektrona, c brzina svjetlosti [].

Jednadžba () pokazuje da je koeficijent apsorpcije određen nagibom diferentnog potencijala ΔV , jer vrijedi

$$\Delta V = h\Delta\nu.$$

Prema tome, da bi neka molekulska vrpca u apsorpcijskom spektru bila identificirana, mora se njezin položaj poklapati s ekstremom (minimumom ili maksimumom) diferentnog potencijala.

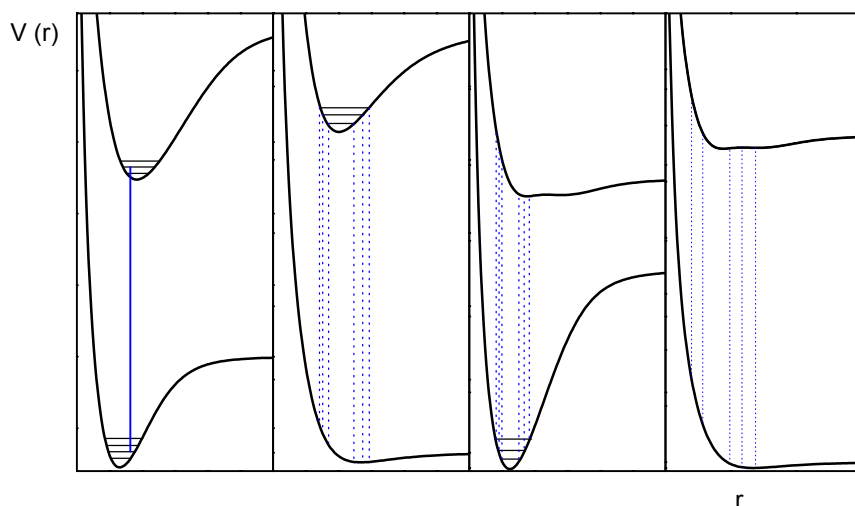


Slika 3. 4 *Ab initio* krivulje potencijalnih energija za RbCs molekulu – Hundov tip vezanja "a" []

Valja naglasiti da se prijelazi između elektronskih stanja dvoatomske molekule mogu podijeliti na: vezano-vezane prijelaze, vezano-slobodne prijelaze, slobodno-vezane prijelaze i slobodno-slobodne prijelaze (slika 3.5).

Vezano-vezani prijelazi opisuju prijelaze između dva vezana elektronska stanja dvoatomne molekule i u spektru rezultiraju molekulskim vrpčama diskretne strukture. Vezano-slobodni i slobodno-vezani prijelazi opisuju prijelaze između vezanog i slobodnog elektronskog stanja (i obrnuto) i karakteristika su difuznih vrpci i satelita. Slobodno-slobodni prijelazi rezultiraju kontinuiranim spektrima i odnose se na prijelaze između dva slobodna stanja.

U ovo radu razmotrit će se vezano-vezani i slobodno-vezani prijelazi.



Slika 3. 5 Ilustracija vezano-vezanih, slobodno-vezanih, vezano-slobodnih i slobodno-slobodnih prijelaza

3.2.4 Franck-Condonovo pravilo

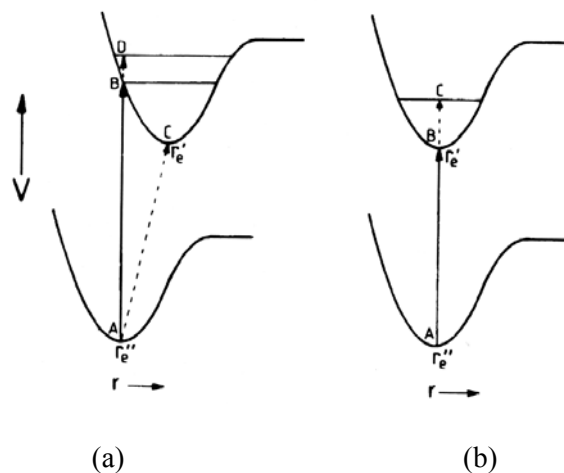
Prije razvoja Schrödingerove jednačbe, Franck je dao kvalitativno objašnjenje različitih načina raspodjele intenziteta opaženih u vibracijskim prijelazima. Njegovi zaključci su temeljeni na činjenici da se elektronski prijelaz u molekuli događa mnogo brže nego vibracijski prijelaz u kojem molekula ima približno isti položaj i brzinu prije i nakon sudara. Moguće posljedice navedenog razmatranja prikazane su na slici 3.6, koja prikazuje krivulje potencijalnih energija nižeg (koje je ujedno i osnovno stanje ako se razmatra proces apsorpcije) i višeg stanja.

Krivulje su nacrtane tako da vrijedi:

$$r_e^I > r_e^{II}.$$

U apsorpciji, iz točke A osnovnog stanja mogući je jedino prijelaz u točku B višeg stanja - to je u skladu s zahtjevom da položaj jezgre ostaje nepromijenjen nakon sudara. Drugim riječima, mogući je jedino vertikalni prijelaz između točaka A i B, pri čemu položaj r ostaje konstantan.

Drugi zahtjev, koji kaže da brzina jezgre mora biti jednaka prije i poslije sudara znači da prijelaz mora biti iz točke A u točku B, odnosno na mjesta gdje jezgra ima stacionaran položaj. Prijelaz iz točke A u točku C nije moguć zbog velike promjene vrijednosti r , unatoč tome što jezgre u obje navedene točke imaju stacionarne položaje. Prijelaz iz točke A u točku D također nije moguć zbog jezgrinog gibanja u točki D, unatoč tome što vrijednost r u tom slučaju ostaje nepromijenjena.



Slika 3. 6 Ilustracija Franck-Condonovog pravila za (a) $r_e^I > r_e^{II}$ i (b) $r_e^I \approx r_e^{II}$.

U oba slučaja najvjerojatniji je A-B vibracijski prijelaz.[]

Slika 3.6 prikazuje slučaj kada vrijedi:

$$r_e^I \approx r_e^{II},$$

pri čemu je najvjerojatniji prijelaz iz točke A u točku B. Iako prijelaz iz točke A u točku C ne mijenja vrijednost r , zbog promjene brzine jezgre nije moguć prijelaz iz točke A u točku C.

4 Eksperimentalne metode

4.1 Apsorpcija

Većina podataka o strukturi atoma i molekula dobivena je na području spektroskopije. Glavna karakteristika molekulskih spektara je pojava molekulskih vrpca; spektar se sastoji od serije vrpca (bandova), od kojih svaki jednim svojim dijelom odgovara kontinuiranom spektru. Vrpce nisu kontinuirane i sastoje se od vrlo usko raspoređenih linija, a koje se mogu razlučiti primjenom visoko-razlučivog spektrometra. Razmještaj spomenutih linija unutar neke serije molekulskih vrpca ovisi o tome da li je spektar rotacijski ili vibracijski. Naime, kako rotacijski energijski nivoi mogu biti pobuđeni malim iznosom energije, to slijedi da su rotacijske vrpce vrlo usko raspoređene, s vrlo malo praznog prostora. S druge strane, vibracijski su nivoi mnogo više razdvojeni u odnosu na prethodno spomenute, pa će stoga i vibracijske vrpce biti mnogo šire raspoređene.

Molekulski apsorpcijski spektar nekog uzorka rezultat je prolaska kontinuiranog zračenja kroz tekuće ili plinovito stanje.

Tako će zagrijavanjem kivete koja sadrži Cs:Rb mješavinu nastati para sastavljena od atoma Cs i Rb, te malog postotka Cs₂, Rb₂ i RbCs molekula. Pri tome je primarni eksperimentalni podatak koeficijent apsorpcije, a koji je određen Beer-Lambertovog zakonom

$$\kappa(\lambda) = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0(\lambda)}{I_L(\lambda)},$$

gdje je L duljina apsorbirajuće alkalijske mješavine, $I_L(\lambda)$ intenzitet transmitirane svjetlosti kroz alkalijsku mješavinu na temperaturi T , a $I_0(\lambda)$ intenzitet svjetlosti transmitirane kroz safirnu kivetu s alkalijskom mješavinom na sobnoj temperaturi. Naime, na sobnoj temperaturi je alkalijski uzorak u čvrstom stanju i nema alkalijskih para u kojima bi dolazilo do apsorpcije.

Beer-Lambertov zakon je empirijski rezultat [1]. Redukcija u intenzitetu, dI , koja se pojavljuje nakon prolaska zračenja kroz sloj apsorpcijskog sredstva debljine dL i molarne koncentracije $[J]$ proporcionalna je debljini apsorpcijskog sloja i intenzitetu upadnog zračenja I . Stoga se može pisati

$$dI = -\kappa [J] I dl,$$

gdje je κ koeficijent proporcionalnosti, ili ekvivalentno

$$\frac{dI}{I} = -\kappa [J] dl.$$

Slijedi da je intenzitet prijelaza određen sumom svih sukcesivnih promjena

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\kappa \int_0^l [J] dl .$$

Beer-Lambertov zakon pokazuje da se intenzitet elektromagnetskog zračenja, transmitiran kroz uzorak, za dani valni broj smanjuje eksponencijalno s debljinom apsorpcijskog uzorka i molarnom koncentracijom.

Maksimalna vrijednost apsorpcijskog koeficijenta jest broj koji ukazuje na intenzitet prijelaza. Pri tome valja uzeti u obzir vrijednost integriranog apsorpcijskog koeficijenta \mathcal{A} koji predstavlja sumu apsorpcijskih koeficijenta preko cijele molekulske vrpce

$$\mathcal{A} = \int_{VRPCA} \kappa(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

Također se iz vrijednosti temperatura i tlaka para alkalijske mješavine može pomoću empirijskih formula odrediti koncentracija atoma Cs i Rb, te molekula Cs₂ i Rb₂, prisutnih u Cs:Rb mješavini na određenoj temperaturi:

$$p(T_1) = 10^{\left[A - \frac{B}{T} + CT_1 + D \log(T_1) \right]},$$

$$N(T_2) = \frac{p(T_2) * 133.3 * N_A * 10^{-22}}{R * T},$$

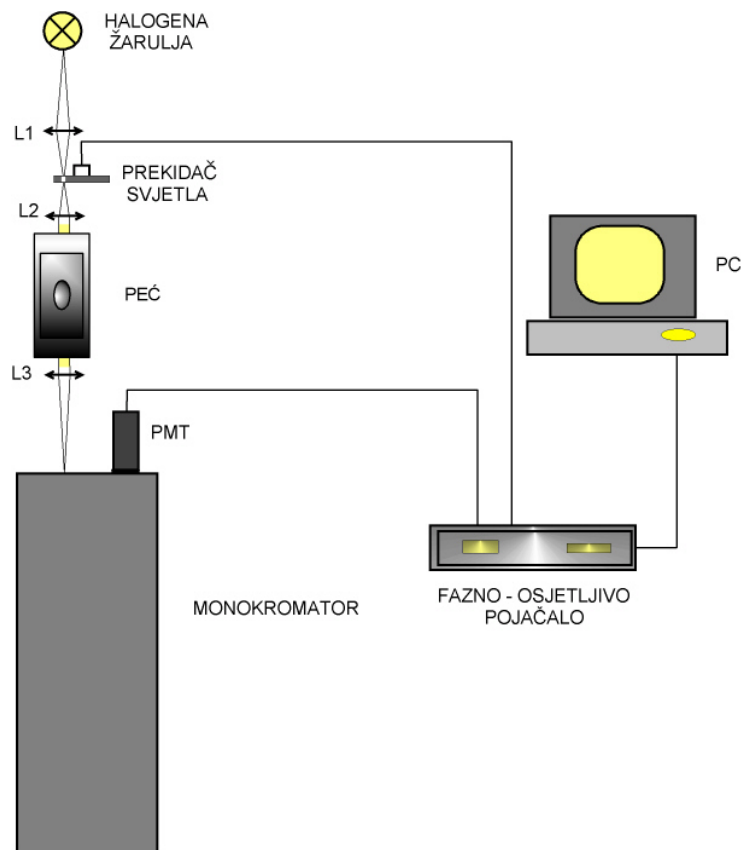
gdje je $p(T_1)$ tlak para mješavine na određenoj temperaturi, $N(T_2)$ broj atoma odnosno molekula cezija i rubidija na određenoj temperaturi, a A, B, C, D su Nesmeyanovi koeficijenti za atome Rb i Cs, odnosno za molekule Rb₂ i Cs₂ u tekućem stanju.

4.1.2 Apsorpcijska spektroskopija u parama mješavine rubidija i cezija halogenom žaruljom

4.1.2.1 Eksperimentalni postav

Cilj izvedenog eksperimenta jest dobiti apsorpcijski spektar mješavine cezija i rubidija (Rb: Cs = 1.5:1) pomoću halogene žarulje, za različite temperature peći.

Eksperimentalni postav čine: halogena žarulja, leće, prekidač svjetla (eng. *chopper*), safirna kiveta s mješavinom cezija i rubidija, peć, monokromator, fotomultiplikator, fazno-osjetljivo lock-in pojačalo i PC.



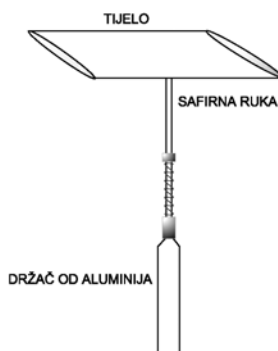
Slika 4. 1 Eksparimentalni postav za apsorpciju halogenom žaruljom u parama Cs:Rb mješavine; (PMT= fotomultiplikator)

Safirna kiveta (slika 4.2 i 4.3) ima prozore koji se nalaze pod Brewstverovim kutem u odnosu na safirnu cijev, a za zračenje u intervalu od $\sim 0.7-0.9 \mu\text{m}$ (ovisnost Brewstverovog kuta o valnoj duljini je dovoljno mala). Pri tome je os safira orijentirana tako da se izbjegne refleksija transmitiranog zračenja.



Slika 4. 2 Safirna kiveta

Tijelo safirne kivete ima duljinu ~ 0.30 mm (to je duljina alkalijskog uzorka), vanjski radijus 13.6 mm, unutarnji radijus 10.7 mm. Duljina bočne safirne ruke je ~ 60 mm. Držač safirne kivete napravljen je od aluminijskog. Kiveta sadrži mješavinu rubidija i cezija u omjeru 1.5:1.



Slika 4. 3 Ilustracija safirne kivete

Granična temperatura na prozorima kivete je 480°C , a $430^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$ na bočnoj safirnoj ruci. Za temperaturna mjerenja postoje dva Cr-Al termočlanke (CAT). Jedan termočlanak mjeri temperaturu prozora dok drugi mjeri temperaturu mješavine Cs:Rb u bočnoj safirnoj ruci. Upravo ta druga temperatura određuje tlak atomske i molekulske pare alkalijske mješavine, a time i koncentracije cezija i rubidija u pari.

Specijalno konstruirana peć unutar koje se nalazi opisana kiveta (slika 4.4) sastoji se od keramičke cijevi omotane nikromskom žicom otpora $13\ \Omega$. Keramička cijev je izolirana šamotom koji je dobar termoizolator.

Iako nema kemijske reakcije između vruće atomske pare alkalijske mješavine sa safirnim prozorima, moguća kondenzacija alkalijske pare na safirnim prozorima nije preporučljiva. Stoga je unutar aluminijskog dražaća smješten prozor od silicija koji sprječava kruženje vrućeg zraka u peći.

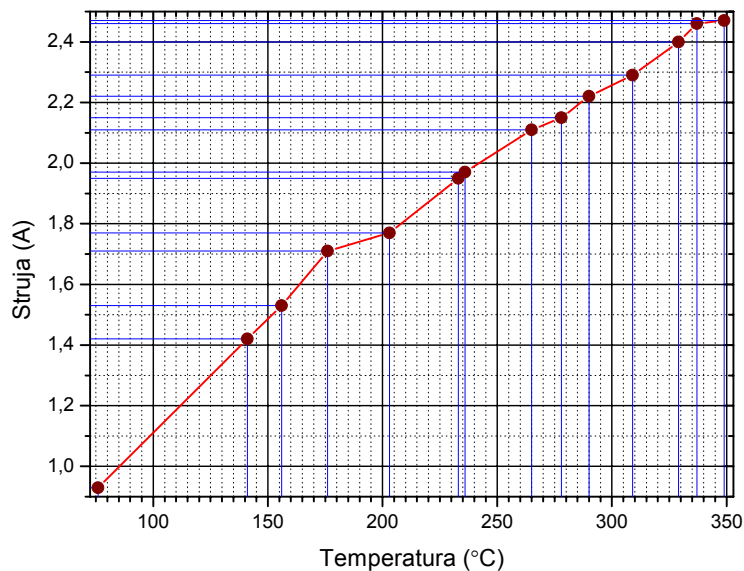
Prag optičkog oštećenja (eng. *optical damage threshold*) safirnih prozora za različita trajanja laserskih pulseva je:

- a) fsec – 10^{10} W/cm² b) psec – 10^9 W/cm²



Slika 4. 4 Specijalno konstruirana peć i smještaj safirne kivete u peći

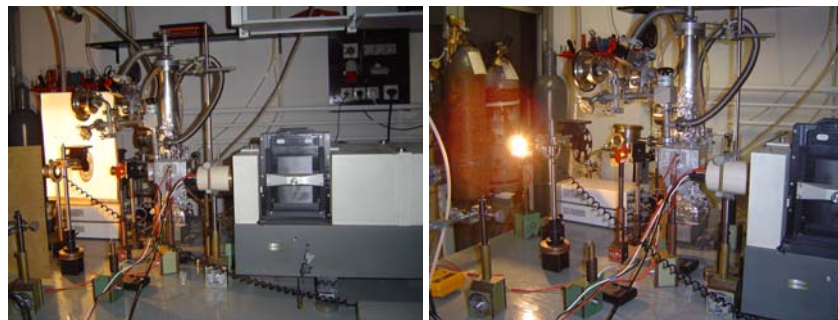
Temperatura kivete je određena naponom (strujom) koji se primjenjuje na peć (slika 4.5). Primjerice za napon ~35 V temperatura na prozorima dosegne vrijednost od ~450⁰ C i ona je za ~40⁰ C niža od temperature koja određuje temperaturu pare mješavine.



Slika 4. 5 Ovisnost temperature peći o struji prema eksperimentalno dobivenim vrijednostima

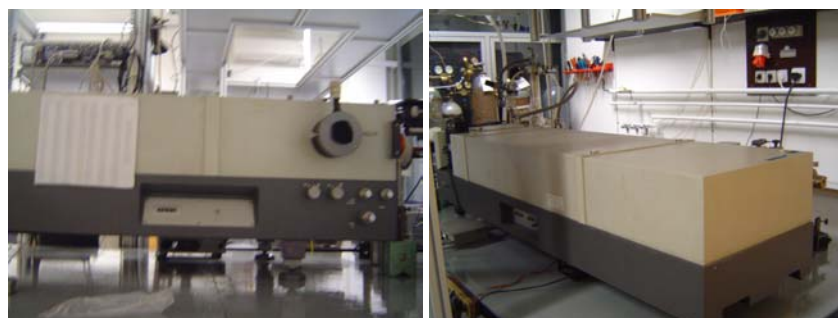
Vrlo važan podatak je osjetljivost kivete na nagle promjene temperature. Stoga za ispravno mjerenje valja postupno podizati temperaturu (napon se smije povećati u 2-3 koraka). Prilikom hlađenja s visoke temperature na 150° C napon se mora snižavati ne brže od 1 V / 1 min. Na 150° C napon se smije sniziti u jednom koraku.

Kao izvor zračenja u vidljivom području koristi se halogena žarulja (slika 4.6) koja daje kontinuiranu svjetlost i tako pobuđuje alkalisku mješavinu. Pri tome je smjer širenja kontinuirane svjetlosti paralelan s optičkom osi safirnog prozora. Nakon prolaska kroz kivetu, svjetlost se pomoću cilindrične leće fokusira na ulaznu pukotinu monokromatora.



Slika 4. 6 Primjena halogene žarulje kao izvora zračenja u apsorpciji

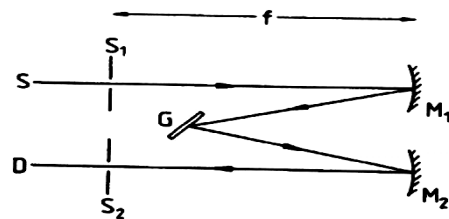
Za spektralnu analizu koristi se monokromator. Mjerenja su izvršena na *Jobin – Yvon THR* (slika 4.7) s fokusnom udaljenošću 1.5 m koji kao disperzivni element ima holografsku rešetku s 1200 zarez/nm primjenjivu u spektralnom intervalu od 200 – 1300 nm. Najveća spektralna razlučivost monokromatora je 0.041 nm za pukotinu od 50 μm .



Slika 4. 7 Monokromator *Jobin – Yvon THR*

Monokromator ima Czerny-Turner konfiguraciju (slika 4.8): Upadna zarka iz izvora S_1 prolazi kroz apsorpcijsku ćeliju i ulazi kroz pukotinu S_1 , koja je svojom fokusnom udaljenošću udaljena od konkavnog zrcala M_1 . Zrcalo M_1 je podešeno tako da reflektira

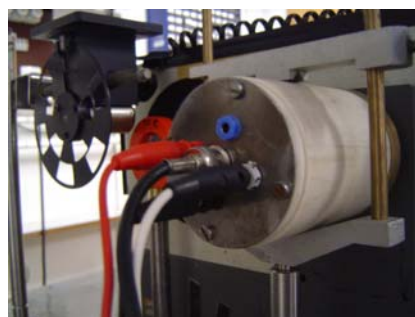
zračenje, sada paralelnu zraku, na rešetku G koja je zatim raspršuje i reflektira na zrcalo M_2 . Drugo zrcalo fokusira raspršeno zračenje na izlaznu pukotinu S_2 i zatim ga usmjerava na detektor D. Spektar se skenira polaganim rotiranjem rešetke



Slika 4. 8 Czerny-Turner konfiguracija rešetke []

Općenito se kao detektori zračenja mogu koristiti fotografske ploče, fotomultiplikatori i poluvodički detektori (eng. *charge coupled device, CCD*) kao u videokamerama gdje se ploča na koju pada zračenje sastoji od malih poluvodičkih elemenata koji zasebno registriraju fotone [].

U ovom eksperimentu je za detekciju zračenja na izlazu pukotine monokromatora korišten fotomultiplikator *Hamamatsu Module H6780-02* (slika 4.9) koji fotonski signal pretvara u električne impulse. Fotomultiplikator pomoću unutrašnjih dinoda ostvaruje sekundarnu-elektronsku emisiju čime se povećava broj fotoelektrona. Fotoelektroni, emitirani s katode, ubrzani su razlikom od nekoliko stotina volta i fokusirani na metalnu površinu (npr. Cu-Be) prve dinode gdje elektroni generiraju q sekundarnih elektrona. Ovi su dalje ubrzani prema sekundarnoj dinodi, gdje ponovo svaki sekundarni elektron generira q tercijarnih elektrona itd. [].



Slika 4. 9 Tuba unutar koje je smješten fotomultiplikator *Hamamatsu Module H6780-02*

Za pojačanje izlaznog signala koristi se osjetljivo usko pojasno pojačalo *Stanford Research Systems SR510*, a koje je povezano s prekidačem svjetla *Stanford Research Systems SR540 Chopper* (slika 4.10). Naime, prekidač se može podesiti na jednu, točno određenu frekvenciju, tako da pojačalo vidi samo frekvenciju koja je modulirana s frekvencijom prekidača svjetla. Tako pojačani izlazni signal, pohranjuje se na disk osobnog računala, te se kasnije analizira. Apsorpcijska mjerenja Cs:Rb mješavine napravljena su za nekoliko različitih temperatura peći u spektralnom području od 200 – 900 nm.



Slika 4. 10 Usko pojasno pojačalo *Stanford Research Systems SR510* i s njim povezan prekidač svjetla *Stanford Research Systems SR540 Chopper*

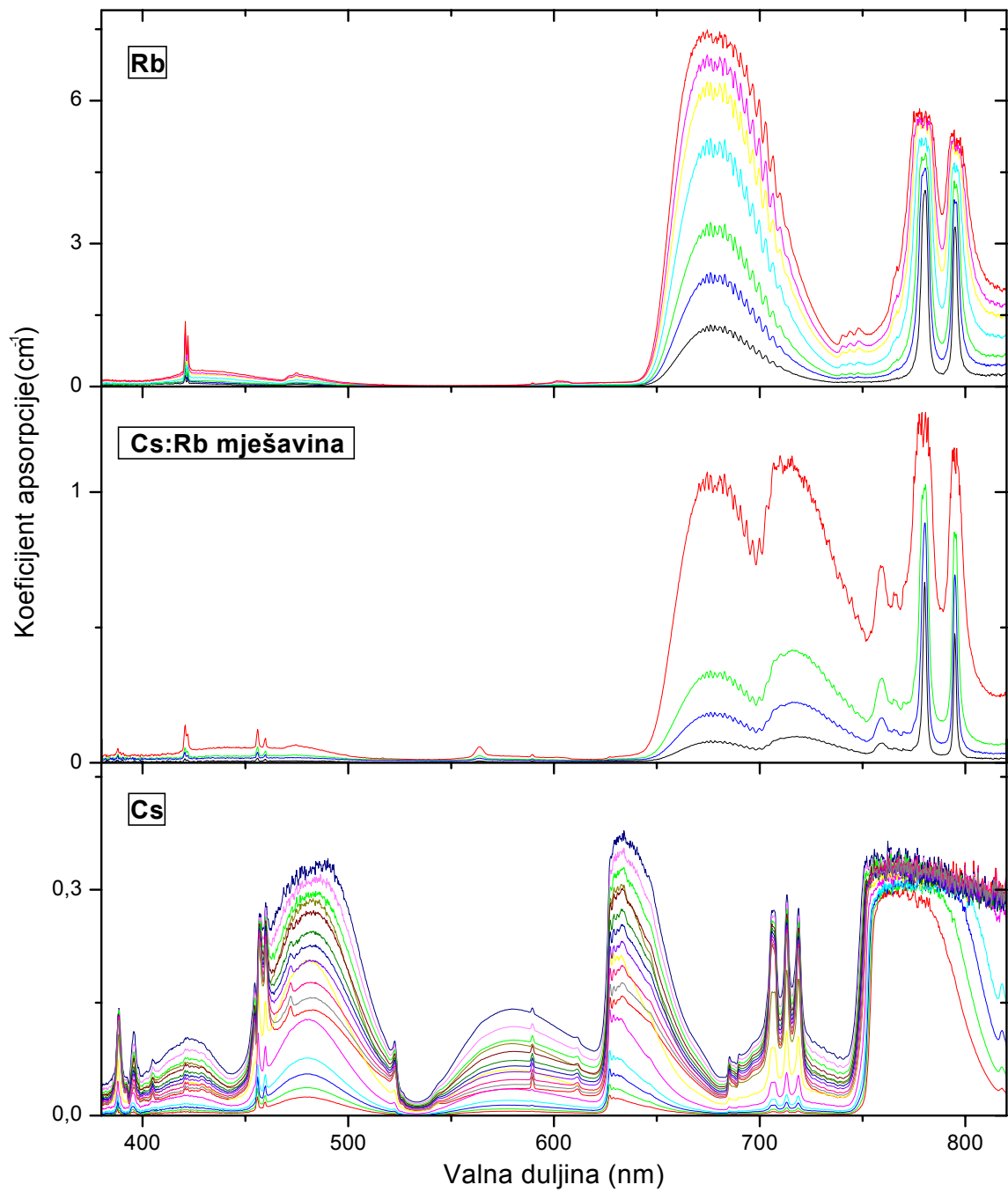
4.1.2.2 Rezultati mjerenja

Kako bi se dobila jasna predodžba o razlici između spektara čistih uzoraka i mješavina, a koja je neizostavan detalj u ovoj analizi, uspoređeni su spektri koji odgovaraju uzorcima čistog rubidija i čistog cezija, te mješavini spomenutih elemenata (slika 4.11).

Spektri su snimljeni u različitim temperaturnim intervalima pomoću sistema *HR 4000 Spectrometer*. Navedeni uređaj ima mogućnost snimanja spektra u zavidno malom vremenskom intervalu u odnosu na sistem opisan u eksperimentalnom postavu.

Iz grafičkog prikaza evidentno je da se u spektralnom intervalu od 700-750 nm, te u području oko 560 nm, a u slučaju Cs:Rb mješavine, pojavljuju strukture koja nisu zajedničke niti jednom uzorku čistog elemenata. Dakle, to je prva naznaka da bi moglo biti prisutno neko dvoatomno heteronuklearno molekulske stanje, a za koje je potencijalni kandidat RbCs molekula.

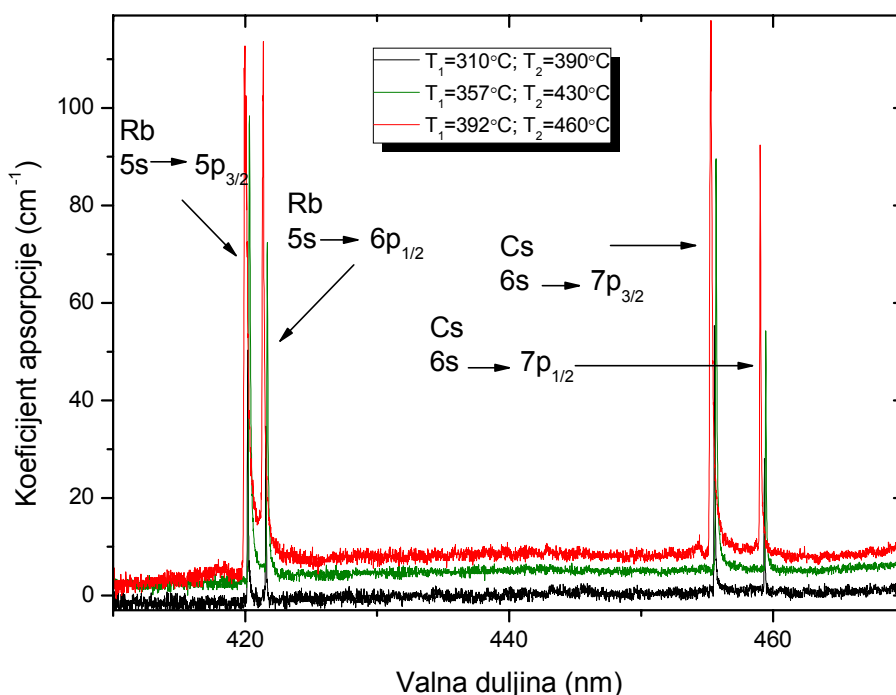
Za potvrdu ove pretpostavke valja napraviti sveobuhvatnu analizu spektra Cs:Rb mješavine dobivenog pomoću prethodno opisanog eksperimentalnog postava.



Slika 4. 11 Usporedba apsorpcijskih spektara rubidija, Cs:Rb mješavine i cezija snimljenih za različite temperature

Izmjereni spektar je zbog preglednosti podijeljen u tri dijela. Na njima se analiziraju atomski prijelazi (atomske rezonantne linije) i molekulske vrpce.

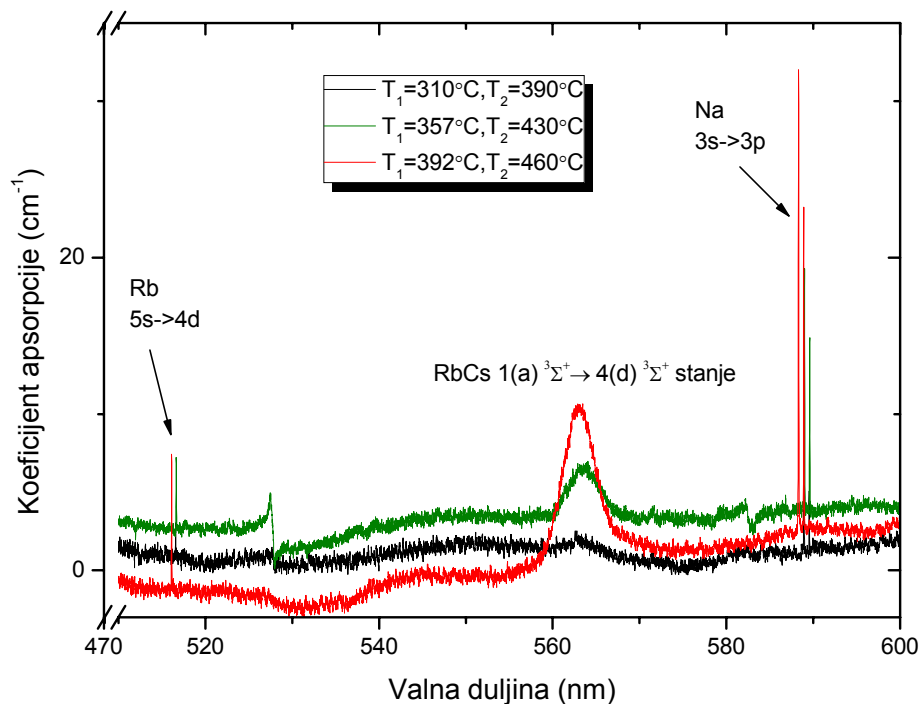
Specifične, uske, atomske linije koje odgovaraju atomskim prijelazima identificirane su pomoću Grotrianovog dijagrama za spomenute elemente. Molekulske vrpce koje odgovaraju molekulskim prijelazima su široke i mogu se protezati i po nekoliko desetaka nanometara. Njihova se analiza radi pomoću potencijalnih krivulja i pripadnih diferentnih potencijala.



Slika 4. 12 Apsorpcijski spektar u para Cs:Rb mješavine snimljen za različite temperature

U spektralnom intervalu od 410-470 nm (slika 4.12) prisutne su rezonantne atomske linije rubidija i cezija. Na slici se jasno uočava rubidijev dublet ($5s \rightarrow 5p_{3/2}$, $5s \rightarrow 6p_{1/2}$), s linijama na 420.3 nm i 421.7 nm i cezijev dublet ($6s \rightarrow 7p_{3/2}$, $6s \rightarrow 7p_{1/2}$).

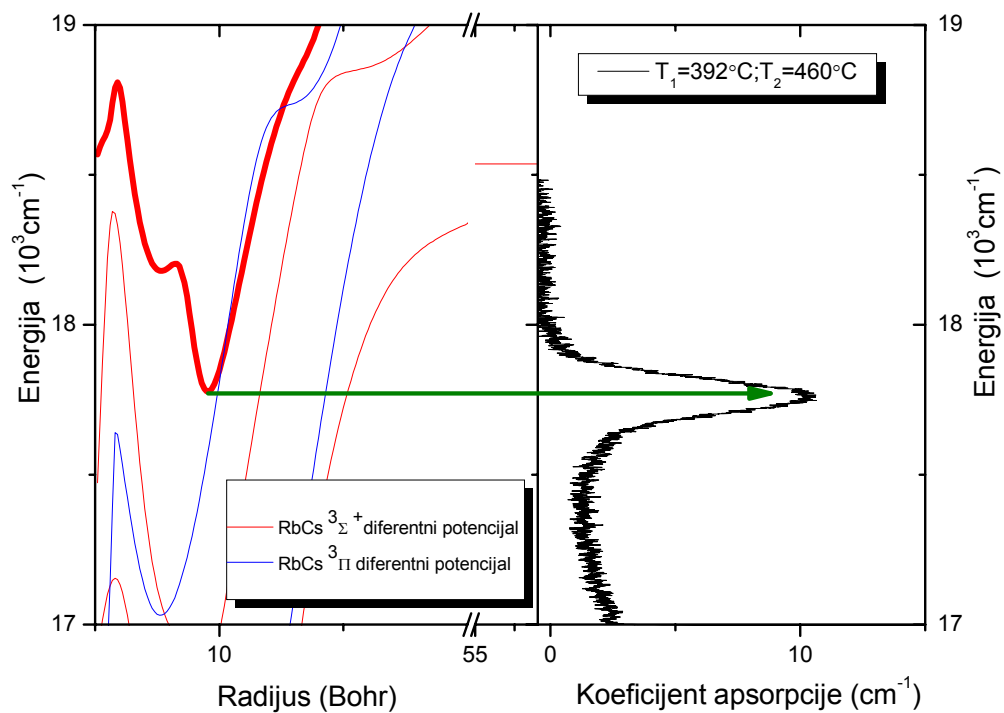
Područje spektra od 470-600 nm (slika 4.13) prikazuje rubidijevu zabranjenu liniju ($5s \rightarrow 4d_{3/2}$, $5s \rightarrow 4d_{1/2}$) na 516.7 nm, te natrijev rezonantni dublet (D2 $3s \rightarrow 3p_{3/2}$, D1 $3s \rightarrow 3p_{1/2}$) s linijama na 589.0 nm i 589.6 nm [].



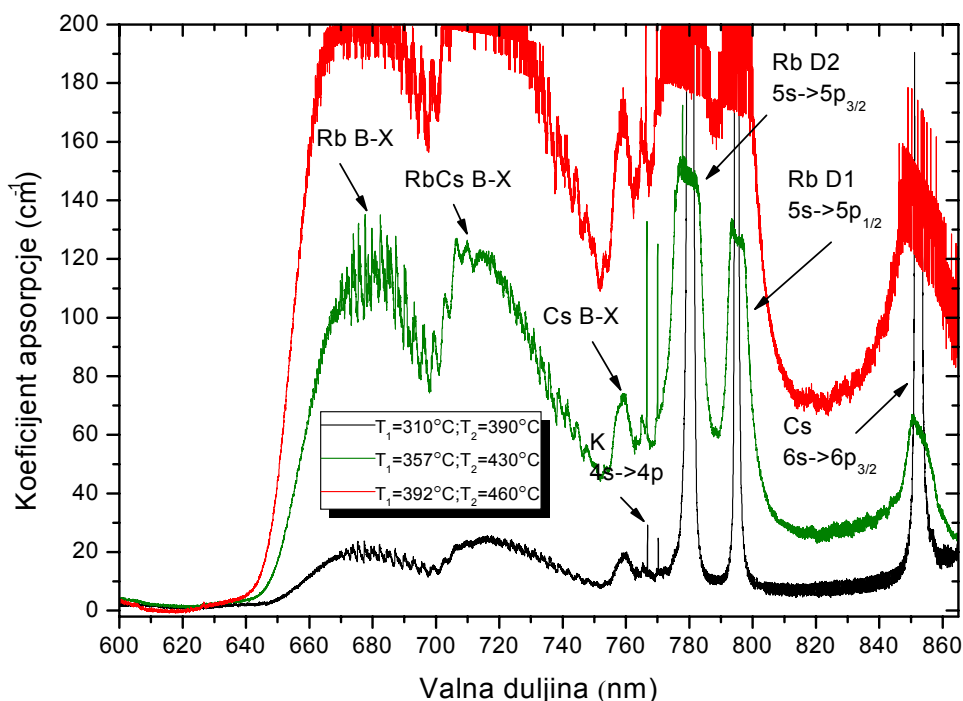
Slika 4. 13 Apsorpcijski spektar u parama Cs:Rb mješavine snimljen za različite temperature

U ovom dijelu spektra je prisutna RbCs molekulska vrpca, a koja se proteže od 559-568 nm. Ona se javlja kao posljedica slobodno-vezanih procesa, a identificirana je računanjem tripletnih potencijala i pripadnih tripletnih diferentnih potencijala bez spin-orbit interakcije (Hundov tip vezanja "a") za Rb(5s) + Cs(5d) asimptotu.

Iz slike se vidi dobro slaganje ekstrema u diferentnom potencijalu i molekulske vrpce. S navedenom asimptotom povezana su dva tripletna stanja: $4(d) \ ^3\Sigma^+$ i $3(c) \ ^3\Pi$ []. Kako molekulska vrpca ima maksimum na 562.9 nm ($17765.015 \text{ cm}^{-1}$), a tripletna stanja ekstrema diferentnih potencijala redom na 562.2 nm ($17786.883 \text{ cm}^{-1}$) i 566.89 nm ($17640.054 \text{ cm}^{-1}$), slijedi da za ovu molekulsku vrpcu mogu biti odgovorni $1(a) \ ^3\Sigma^+ \rightarrow 4(d) \ ^3\Sigma^+$ i $1(a) \ ^3\Sigma^+ \rightarrow 3(c) \ ^3\Pi$ prijelazi. Usporedbom internuklearnih udaljenosti eksterma viših, pobuđenih stanja s ekstremom (minimumom) osnovnog tripletnog stanja i uzimajući u obzir Franck-Condonovo pravilo, nađeno je da je vjerojatniji prijelaz $1(a) \ ^3\Sigma^+ \rightarrow 4(d) \ ^3\Sigma^+$. Naime, $3(c) \ ^3\Pi$ stanje ima ekstrem na 5.7 Bohra, $3(c) \ ^3\Sigma^+$ na 9.5 Bohra, dok osnovno tripletno stanje ima minimum za vjerojatne prijelaze u intervalu od 7- 10 Bohra (slika 4.14).



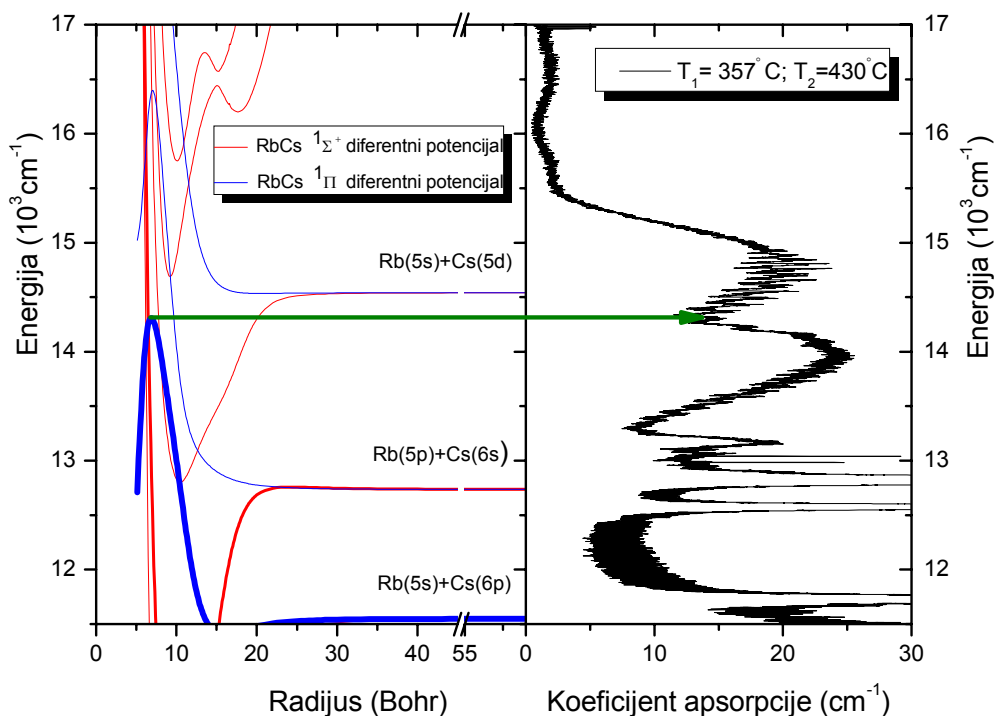
Slika 4. 14 Korespondencija između RbCs tripletnog diferentnog potencijala i molekulske vrpce u spektralnom intervalu od 526.3 – 588.2 nm



Slika 4. 15 Apsorpcijski spektar u parama Cs:Rb mješavine snimljen za različite temperature

Na slici 4.15. prikazano je područje valnih duljina od 600-860 nm. U ovom dijelu spektra su od atomskih linija prisutne rubidijeva rezonantne linije (D2 $5s \rightarrow 5p_{3/2}$, D1 $5s \rightarrow 5p_{1/2}$) na 766.2 nm i 776.1 nm, kalijeve rezonantne linije (D2 $4s \rightarrow 4p_{3/2}$, D1 $4s \rightarrow 4p_{1/2}$) na 766.8 nm i 770.1 nm, te cezijeva rezonantna linija ($6s \rightarrow 6p_{3/2}$) na 852.4 nm [].

U spektru su prisutne rubidijeva B–X vrpca koja se prostire od 650-710 nm, a za čiji su nastanak odgovorni $1(X) \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1(B) \ ^1\Pi_u$ molekularni prijelazi, cezijeva B–X vrpca koja se prostire od 755-762 nm, te u ovom radu od osobite važnosti, RbCs B–X molekularna vrpca. Navedna se vrpca prostire od 700-750 nm. Pri analizi ove vrpce uzeti su u obzir vezano-vezani procesi, odnosno singletni potencijali bez spin-orbit interakcije, iz kojih su pak izračunati diferentni singletni potencijali za Rb(5s) + Cs(6p) asimptotu. Kako postoji dobro slaganje između ekstrema diferentnog potencijala i pripadne molekulske vrpce (slika 4.16), zaključuje se da se radi o $1(A) \ ^1\Pi$ stanju, odnosno da je navedena molekulska vrpca rezultat $1(X) \ ^1\Sigma^+ \rightarrow 1(B) \ ^1\Pi$ molekularnog prijelaza [].



Slika 4. 16 Korespondencija između RbCs singletnog diferentnog potencijala i molekulske vrpce u spektralnom intervalu od 588.2 - 869.6 nm

Pomoću jednadžbe () izračunate su atomske i molekulske koncentracije cezija i rubidija (tablica 4.1).

Tablica 4. 1 Atomske i molekulske koncentracije

$T_1 / ^\circ\text{C}$	310	357	392
$T_2 / ^\circ\text{C}$	390	430	460
$N(\text{Cs}) / 10^{22} \text{m}^{-3}$	41.6	118	230
$N(\text{Cs}_2) / 10^{22} \text{m}^{-3}$	0.31	1.32	3.39
$N(\text{Rb}) / 10^{22} \text{m}^{-3}$	22.1	67.1	137
$N(\text{Rb}_2) / 10^{22} \text{m}^{-3}$	0.16	0.72	1.91

Grijanjem se u kiveti stvara zasićena para koja se uglavnom sastoji od Cs i Rb atoma i manjeg postotka Cs_2 i Rb_2 molekula, a koja je u termičkoj ravnoteži s tekućom alkalijskom mješavinom. Porastom temperature raste tlak para alkalijskih atoma čime se ujedno povećava i koncentracija spomenutih atomskih i molekulskih vrsta u pari. Najveća apsorpcija Cs_2 i Rb_2

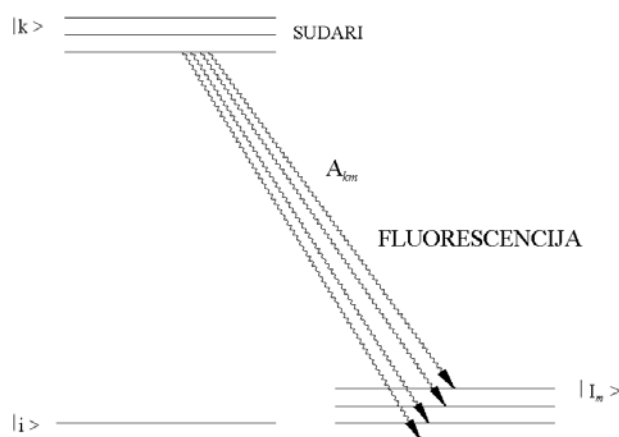
molekula izmjerena je za temperaturu pare $T_1 = 392^\circ\text{C}$, što odgovara koncentraciji Cs atoma od $230 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$, odnosno koncentraciji Rb atoma od $137 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

4.2 Laserom inducirana fluorescencija

Laserom inducirana fluorescencija (LIF) ima vrlo široku primjenu u spektroskopiji, a koja uključuje []:

- Mjerenje i proučavanje apsorpcije fotona u fluorescencijskoj ekscitacijskoj spektroskopiji.
- Davanje informacija o molekulskim stanjima ako se fluorescencijski spektar, dobiven selektivnom laserskom pobudom apsorpcijskog prijelaza, rasprši na monokromatoru. Fluorescencijski spektar emitiran iz selektivno populiranog rovibracijskog stanja (ν'_k, J'_k) sastoji se od niza dozvoljenih prijelaza u niže stanje (ν''_m, J''_m) . Pri tome razlike vrijednosti valnih brojeva koje odgovaraju fluorescencijskim linijama određuju razlike termova početnih energijskih nivoa (ν''_m, J''_m) .
- Spektroskopsko proučavanje sudaranih procesa. Ako pobuđena molekula putem neelastičnog sudara prijeđe s pobuđenog nivoa (ν'_k, J'_k) na neki drugi rovibracijski nivo, emitirani fluorescencijski spektar će dati informaciju o udarnom presjeku.
- Određivanje raspodjele stanja u molekulskim reakcijama. Naime, u točno određenim uvjetima intenzitet I_{Fl} LIF-om pobuđenog prijelaza $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ je izravna mjera gustoće stanja N_i u apsorbirajućem nivou.

Pretpostavimo da je rovibracijski nivo (ν'_k, J'_k) u pobuđenom elektronskom stanju dvoatomne molekule selektivno populiran optičkim pumpanjem. Pobuđene dvoatomne molekule u vremenu $\tau_k = 1/\sum_m A_{km}$ počnu spontano prelaziti na niže nivoe $E_m = (\nu''_m, J''_m)$.



Slika 4. 17 Laserom inducirana fluorescencija: Shema energijskih nivoa []

Za gustoću naseljenosti N_k (ν_k, J_k) dolazi do zračenja fluorescencijskih linija frekvencijom $\nu_{km} = (E_k - E_m)$, pri čemu je snaga zračenja

$$P_{km} \propto N_k A_{km} \nu_{km}.$$

Koeficijent vjerojatnosti raspada pobuđenog nivoa A_{km} je proporcionalan kvadratu matričnog elementa

$$A_{km} \propto \left| \int \psi_k^* \mathbf{r} \psi_m d\tau_n d\tau_{el} \right|^2,$$

gdje je \mathbf{r} vektor pobuđenog elektrona, a integracija ide po svim elektronskim i nuklearnim koordinatama. Uzimajući u obzir Born-Oppenheimerovu aproksimaciju, ukupna valna funkcija se može napisati kao produkt

$$\Psi = \Psi_{el} \Psi_{vib} \Psi_{rot}$$

elektronske, vibracijske i rotacijske valne funkcije.

Ako prijelaz elektrona ne ovisi kritično o međunuklearnoj udaljenosti R , slijedi da vrijednost A_{km} možemo pisati kao produkt tri faktora

$$A_{km} \propto |\mathbf{M}_{el}|^2 |\mathbf{M}_{vib}|^2 |\mathbf{M}_{rot}|^2,$$

gdje prvi faktor

$$\mathbf{M}_{el} = \int \psi_k^* \mathbf{r} \psi_m d\tau_{el},$$

predstavlja elektronski matrični element koji ovisi o vezanju dva elektronska stanja. Drugi integral

$$\mathbf{M}_{vib} = \int \psi'_{vib} \psi''_{vib} d\tau_{vib}, \quad d\tau_{vib} = R^2 dR$$

je Franck-Condonov faktor koji ovisi o prekrivanju vibracijskih valnih funkcija u gornjem i donjem stanju. Treći integral

$$\mathbf{M} = \int \psi'_{rot} \psi''_{rot} g_i d\tau_{rot}, \quad d\tau_{rot} = d\vartheta d\varphi$$

jest Hönl-Londonov faktor koji ovisi o orijentaciji molekule u odnosu na električni vektor upadnog vala što je izraženo preko faktora g_i .

U fluorescencijskom spektru pojavit će se samo oni prijelazi za koje su sva tri faktora različita od nule. Hönl-Londonov faktor je uvijek nula, osim

$$\Delta J = J'_k - J''_m = 0, \pm 1.$$

Ako je selektivno pobuđen samo jedan gornji nivo (v'_k, J'_k) svaka vibracijska vrpca $v'_k \rightarrow v''_m$ sadržavat će najviše tri linije:

1. P linija ($J' - J'' = -1$)
2. Q linija ($J' - J'' = 0$)
3. R linija ($J' - J'' = +1$)

Za dvoatomne homonuklearne molekule postoje dodatna izborna pravila, a koja omogućavaju redukciju mogućih prijelaza. Na primjer, za selektivno pobuđeni nivo (v'_k, J'_k) mogući prijelaz $\Sigma \rightarrow \Pi$ emitirati će ili Q liniju ili P i R linije dok će $\Sigma_u \rightarrow \Sigma_g$ prijelaz dozvoljavati pojavu samo P i R linija.

Selektivno pobuđivanje pojedinog višeg nivoa molekule moguće je samo ako se susjedne linije ne prekrivaju međusobno sa svojim Dopplerovim širinama. U slučaju atoma to je relativno jednostavno postići, ali u složenom apsorpcijskom spektru apsorpcijske se linije vrlo često preklapaju. U tom slučaju laseri simultano pobuđuju nekoliko viših nivoa koji nisu nužno energijski blizu jedan drugome.

Ako se želi postići selektivno pobuđivanje samo jednog nivoa u molekulskom spektru koriste se kolimirane hladne molekulske zrake u kojima su Dopplerova širina i broj apsorbirajućih nivoa maksimalno reducirani zbog niskih temperatura molekula.

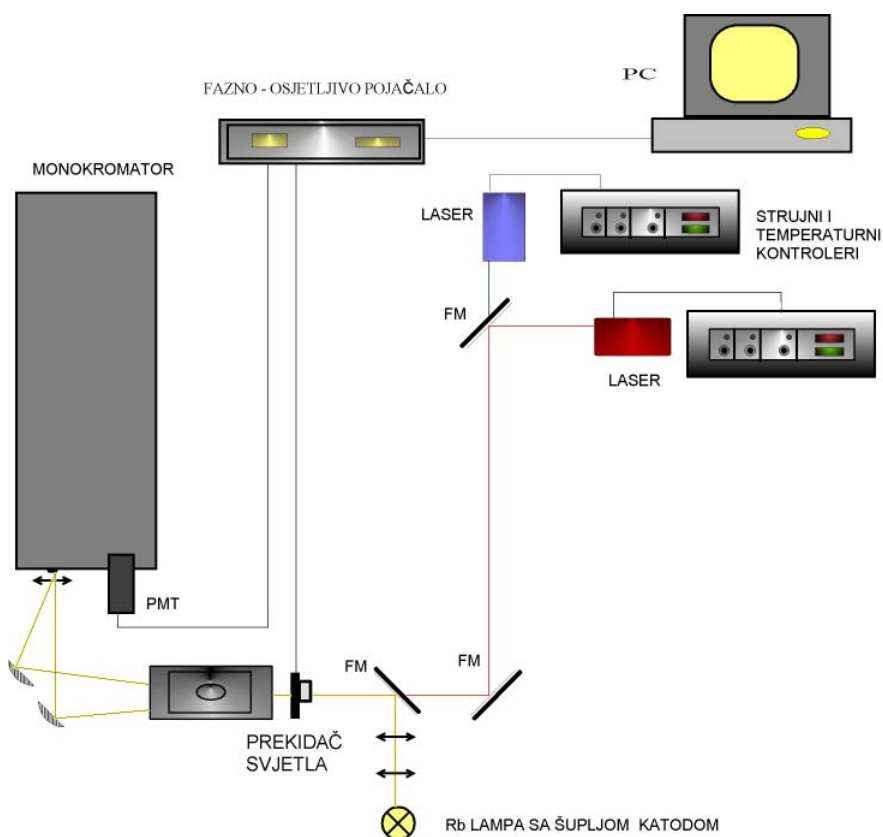
4.2.2 Laserom inducirana fluorescencija u parama mješavine rubidija i cezija

Na temelju objašnjenih apsorpcijskih spektara navedenih u prethodnom poglavlju, a gdje su uočeni atomski i molekularni prijelazi, u ovom se poglavlju analiziraju emisijski spektri dobiveni metodom laserski inducirane fluorescencije. Cilj mjerenja je bio detektirati RbCs molekulske vrpce (prethodno uočene u apsorpcijskom spektru) na različitim

temperaturama. Njihova prisutnost očekivana je na temelju izračuna asimptota potencijalnih krivulja za molekule rubidija i cezija. Temeljna pretpostavka jest da pobudom atoma rubidija i cezija na višoj temperaturi dolazi do sudara atoma dviju vrsta, pri čemu se formira RbCs molekula. Ako je navedena molekula prisutna, odnosno ako je ostvarena inverzna populacija gornjih metastabilnih stanja $4(d) \ ^3\Sigma^+$ i $1(B) \ ^1\Pi$ (koja su jače populirana u odnosu na donja, niža stanja $1(a) \ ^3\Sigma^+$ i $1(X) \ ^1\Sigma^+$ gdje počinju molekularni prijelazi), doći će do spontane emisije u osnovno stanje istog multipliciteta, odnosno fluorescencije.

4.2.2.1 Eksperimentalni postav

Eksperimentalni postav za laserom induciranu fluorescenciju u parama Cs:Rb mješavine je vrlo sličan onome korištenom u apsorpciji. Naime, razlika je u korištenju lasera umjesto halogene lampe, upotrebi lampe s šupljom katodom, te dodatnih leća, sfernih i preklopnih zrcala za usmjeravanje laserskog snopa. Eksperimentalni postav prikazan je na slici 4.18.



Slika 4. 18 Eksperimentalni postav za laserom induciranu fluorescenciju;
(PMT=fotomultiplikator, FM= preklopno zrcalo)

Za pobuđivanje atoma i molekula korišteni su laseri podešeni na točno određenu valnu duljinu. Na temelju već detektiranih rezonantnih linija, korištena je laserska dioda u konfiguraciji s vanjskom rešetkom (eng. *external cavity laser diode*) *Toptica Photonics Diode Laser Head DL 100* na 420 nm (pobuda drugog rezonantnog rubidijevog dubleta $5s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$) i 780 nm (pobuda prvog rubidijevog rezonantnog dubleta $5s_{1/2} \rightarrow 5p_{3/2}$), (slika 4.19).



Slika 4. 19 Laserska dioda u konfiguraciji s vanjskom rešetkom
Toptica Photonics Diode Laser Head DL 100 i

pripadni strujno-temperaturni kontroler

Također su korištene i laserske diode (eng. *free-running laser diodes*) *Thorlabs COL806/30* na 678-680 nm (pobuda rubidijeve B–X vrpce) maksimalne izlazne snage 30 mW, i *Thorlabs HL7851G* na 779-782 nm maksimalne izlazne snage 50 mW (slika 4.20).

Navedene laserske diode imaju radnu temperaturu od -10°C do $+50^{\circ}\text{C}$ i napravljene su od GaAlAs poluvodiča. Laserske diode imaju širinu laserske linije 100 MHz. Njihova emisijska frekvencija se podešava strujnom i temperaturnom kontrolom pn spoja.



Slika 4. 20 Oklop s laserskim diodama *Thorlabs COL806/30* i *Thorlabs HL7851G* i pripadni strujno-temperaturni kontroler

Ako se laserska dioda ugodu podešavanjem struje pri konstantnoj temperaturi, ili obrnuto, može dogoditi da laser više nije jednomodan, već preskače iz jednog moda u drugi, što naravno nije poželjno. Na nižim temperaturama laser je obično jednomodan, dok na višim temperaturama postaje višemodan. Također, često puta se događa da se laserska dioda ne može podesiti na željenu valnu duljinu pomoću strujne i temperaturne kontrole. Upravo taj problem rješavaju laserske diode u konfiguraciji s vanjskom rešetkom [], gdje se izlazna zraka kolimira pomoću složene leće s vrlo kratkom fokusnom udaljenošću (ograničene difrakcijom) i zatim usmjerava na reflektirajuću rešetku. Prvi red difrakcije rešetke je potom reflektiran nazad prema laserskoj diodi, prolazi ponovo kroz kolimator, da bi se na kraju fokusirao na laserski rezonator koji je idealno podešen prema rezonantnom modu laserske diode i koji tada može oscilirati. Spektralni interval takvog rezonatora s duljinom od samo nekoliko centimetara je manji od spektralnog intervala rezonatora laserske diode duljine od oko 100 μm i stoga ima bolju kvalitetu. Upravo zato je i širina laserske linije reducirana na tipičnu vrijednost od oko 1 MHz.

Prema tome, za razliku od jednostavne laserske diode, opisanim laserskim sistemom je postignuta vrlo uska širina linija čime je omogućeno selektivno pobuđivanje točno određenog rovibracijskog nivoa.

Također je snimljena i laserom inducirana fluorescencija pomoću laserskog sustava koji se sastoji od dva dijela: femtosekundnog laserskog oscilatora (*Tsunami* [,,]) i pripadne pumpe, odnosno CW lasera (*Millennia VIs J* [,,].)



Slika 4. 21 *Tsunami* laser (model 3955)

Tsunami laser, model 3955, (slika 4.21) sadrži Ti:safir kristal koji se dobije unošenjem Ti_2O_3 u otopinu Al_2O_3 , pri čemu dolazi do zamjene malog postotka Al^{3+} iona s Ti^{3+} ionima. Pri tome dolazi do cijepanja osnovnog elektronskog stanja Ti^{3+} iona na dva vibracijska nivoa ${}^2T_{2g}$ i 2E_g , a između kojih zatim dolazi do laserske akcije. Maksimalna snaga lasera određena je koncentracijom Ti^{3+} iona (postiže se inverzija gustoća naseljenosti) i snagom pumpnog lasera, u ovom slučaju CW lasera *Millennia Vis J*.

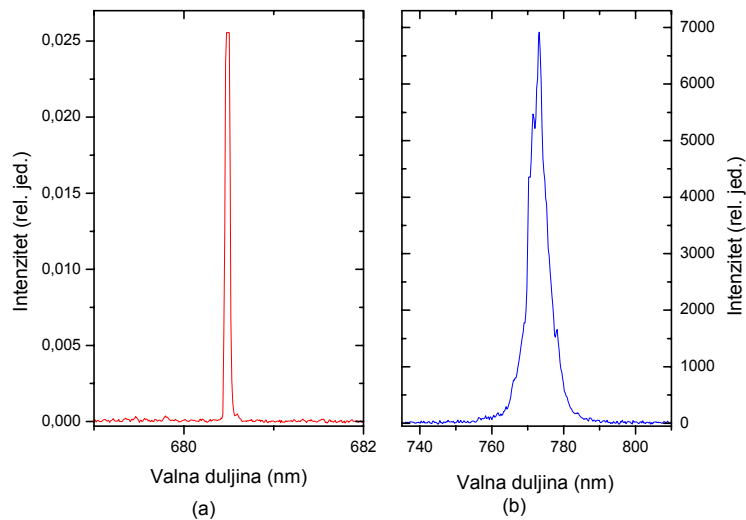
Millennia Vis J laser (slika 4.22) sastoji se između ostalog od Nd:YVO₄ kristala i od litij tri-borat (LBO) kristala za udvostručavanje frekvencije, te sustava za usmjeravanje laserskog snopa. Pri tome se ovaj laser pumpa posebnim diodnim laserom. Unutar laserske šupljine dolazi do pojave pojačanja zračenja stimuliranom emisijom, a udvostručavanje frekvencije rezultira izlaznom svjetlošću valne duljine 532 nm koja se koristi za pobudu u Ti:safir kristalu.



Slika 4. 22 CW lasera *Millennia Vis J*

Širina pulsa Ti:safir lasera je oko 100 fs, a određena je valnom duljinom na kojoj radi laser (odabir valne duljine vrši se pomoću niza prizmi i pukotina).

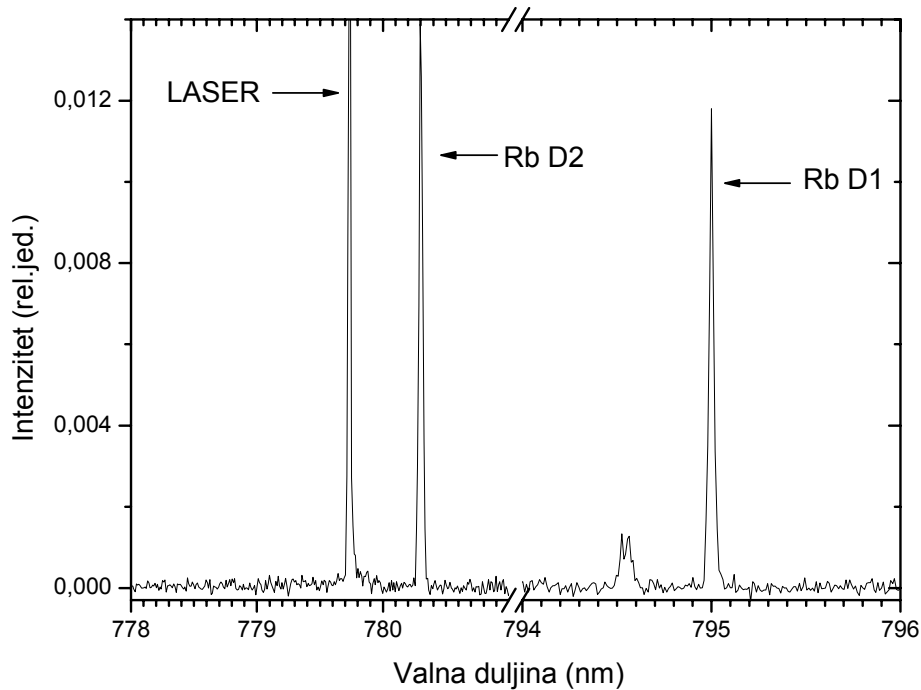
Navedeni opis samo približno opisuje ovaj laserski sistem i za shvaćanje njegovog principa rada potrebno je dati mnogo više informacija. Ono što je bitno u sklopu ovog eksperimenta jest usporedba poluširine pulseva femtosekundnog lasera i diodnog lasera (slika 4.23).



Slika 4. 23 Usporedba spektralnog profila (a) diodnog lasera i (b) femtosekundnog lasera

Važno je uočiti da se poluširine pulseva (širine pulseva na polovici maksimuma) dvaju lasera bitno razlikuju. Dok je poluširina pulsa diodnog lasera $\Delta\lambda \sim 0.1$ nm, poluširina pulsa femtosekundnog lasera jest $\Delta\lambda \sim 10$ nm. To svojstvo femtosekundnih lasera omogućava pobuđivanje cijelog niza viših rovibracijskih nivoa, a ne samo jednog, selektivno određenog rovibracijskog nivoa, kao u slučaju diodnih lasera.

Valna duljina diodnih lasera kalibrirana je pomoću rubidijeve lampe s šupljom katodom, a koja u svom spektru sadrži atomske rezonantne linije rubidija D2 na 780.3 nm i D1 na 795.0 nm (slika 4.23).

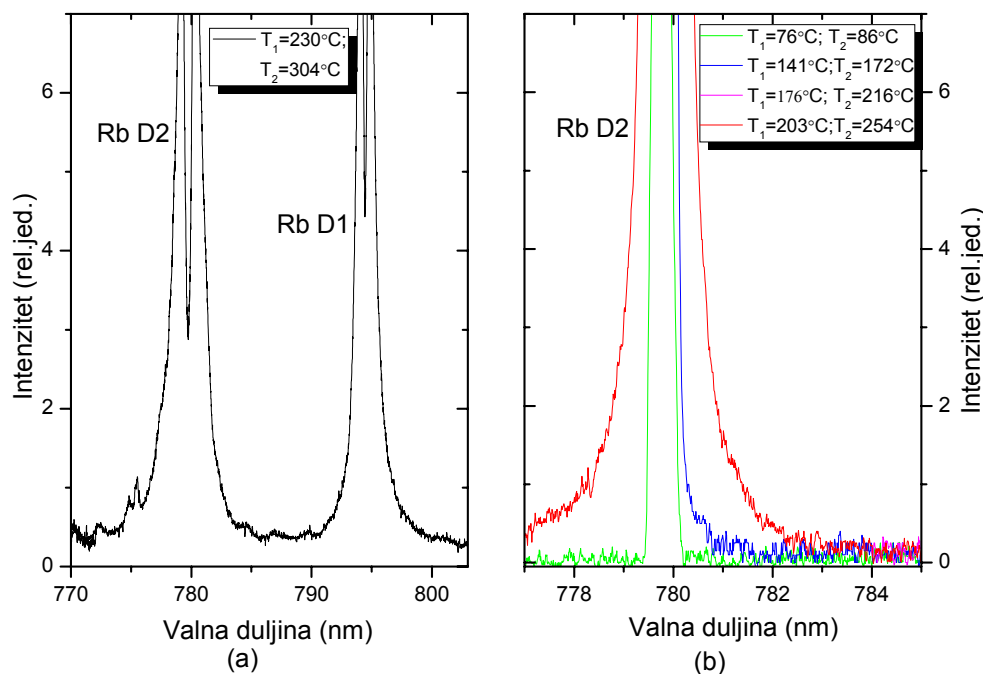


Slika 4. 24 Kalibracija valne duljine diodnog lasera pomoću lampe s šupljom katodom ($\lambda_{\text{LASER}} = 779.3 \text{ nm}$, $\lambda (\text{Rb D2}) = 780.3 \text{ nm}$, $\lambda (\text{Rb D1}) = 795.0 \text{ nm}$)

4.2.2.2 Rezultati mjerenja

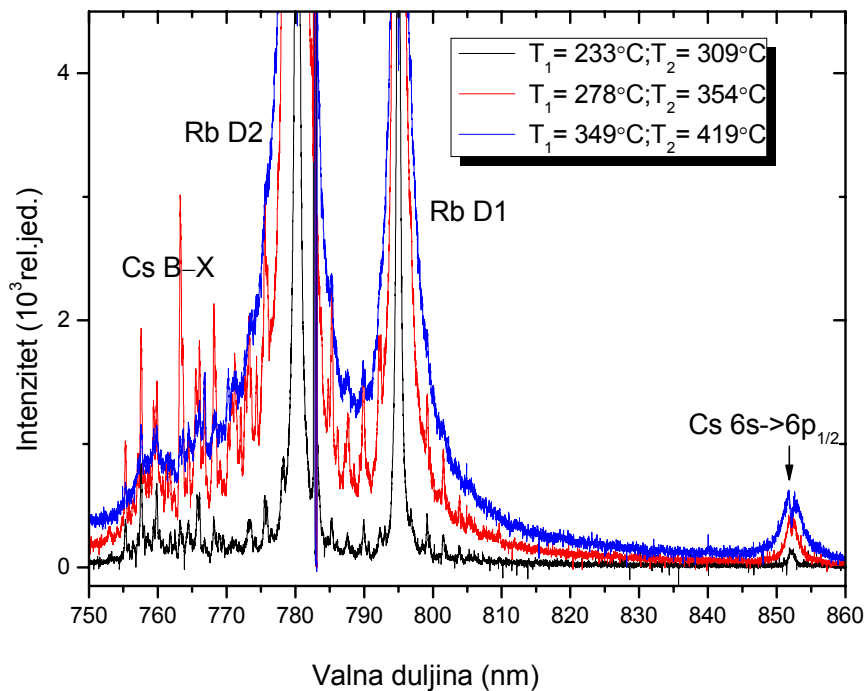
Slika 4.2.3. prikazuje atomsku fluorescenciju Cs:Rb mješavine pri čemu se jasno uočavaju rubidijeve D2 i D1 rezonantne linije. U tom području nisu detektirane molekulske vrpce. Također, može se primjetiti da porastom temperature atomske linije postaju sve šire, a

što se objašnjava sve većom koncentracijom atoma u pari čime se povećava vjerojatnost sudara atoma.



Slika 4. 25 (a) laserom inducirana fluorescencija u parama Cs:Rb mješavine i (b) širenje rubidijeve D2 linije povišenjem temperature ($\lambda_{\text{Laser 1, red}} = 420 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Laser 2, red}} = 840 \text{ nm}$; pukotina = $700 \mu\text{m}$)

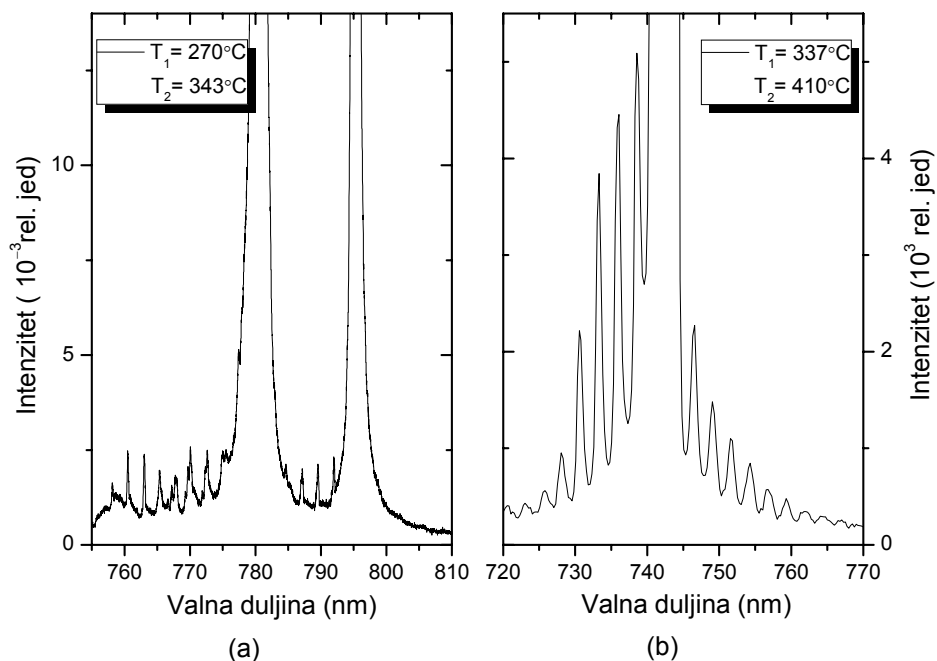
Pojava molekulskih vrpca uočena je tek na višim temperaturama, jer su tek tada stvoreni povoljni uvjeti za formiranje molekula. Naime, kako je na višoj temperaturi vjerojatnost sudara veća zbog veće koncentracije atoma u pari, logično je za očekivati pojavu molekulskih vrpca Cs_2 , Rb_2 , ili RbCs . Ako je uz sve navedeno ostvarena i inverzna populacija viših stanja navedenih molekula, onda je moguće i ostvariti relaksaciju u niže, osnovno stanje. Takva je situacija prikazana na slici, gdje je uz već viđenu atomsku fluorescenciju rubidijevih D2 i D1 linija, ostvarena i molekulska fluorescencija cezijeve B–X vrpce, odnosno $1(\text{B}) \ ^1\Pi_u \rightarrow 1(\text{X}) \ ^1\Sigma_g^+$ molekuskog prijelaza. Također se može vidjeti i cezijeva D1 komponenta rezonantnog dubleta ($6s \rightarrow 6p_{1/2}$) na 852.4 nm .



Slika 4. 26 Laserom inducirana fluorescencija u para Cs:Rb mješavine pri različitim temperaturama ($\lambda_{\text{Laser}}=782.3 \text{ nm}$; pukotina = $500 \mu\text{m}$)

Na slici 4.27 prikazani su emisijski spektri Cs:Rb mješavine, a za koje se pretpostavlja da bi mogli sadržavati RbCs B–X molekulska vrpca čija se pojava očekuje u spektralnom intervalu od 700-750 nm. Međutim, ovdje valja uzeti u obzir prisutnost rubidijeve B–X molekulske vrpce (650-710 nm) i cesijeve B–X molekulske vrpce (750-762 nm) kao i mogućnost njihovog međusobnog preklapanja.

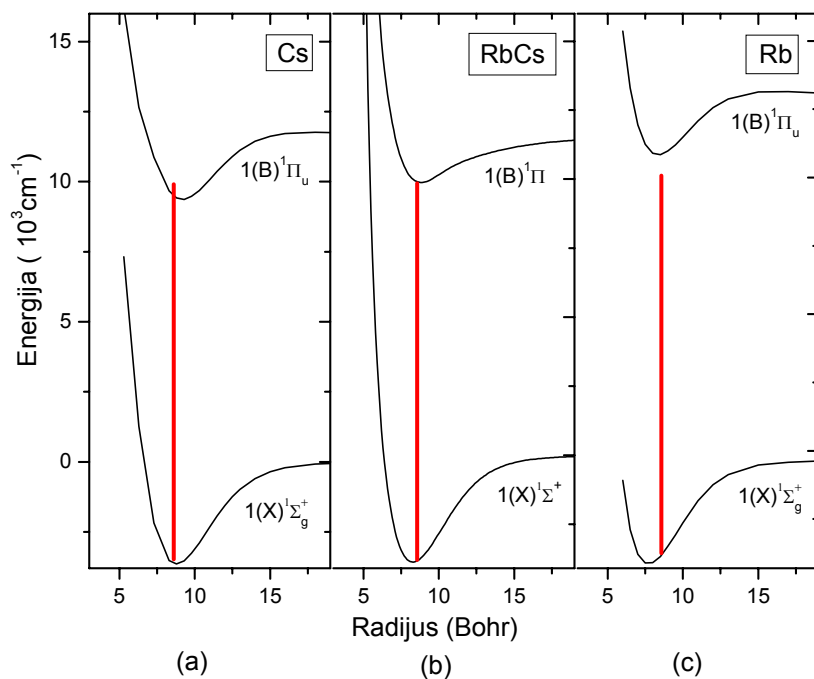
Kako ne postoji laserska dioda koja bi pobuđivala točno područje RbCs molekulske vrpce, analiza je izvršena na temelju spektra dobivenog femtosekundnim laserom (slika 4.27(b)) postavljenim na valnu duljinu od 744 nm. Analiza, koja je vrlo pojednostavljena, sastoji se u izračunu razlike termova dvaju pikova, a koja je potom uspoređena s teorijskim vrijednostima dobivenim za Rb_2 , Cs_2 i RbCs molekule [11]. Nađeno je da vrijednost $\Delta G(v'') = (47 \pm 9) \text{ cm}^{-1}$ najbolje odgovara vibracijskim energijskim nivoima RbCs molekule.



Slika 4. 27 Laserom inducirana fluorescencija pomoću (a) diodnog lasera i (b) femtosekundnog lasera

Jednostavan način analize uključuje i usporedbu dijagrama Cs_2 , RbCs i Rb_2 molekulskih stanja koja odgovaraju pripadnim B–X molekulskim vrpčama (slika 4.28). Pri tome je važno uočiti utjecaj lasera (okomita crvena linija) na molekulska stanja u području oko 8.58 Bohra. Očito je da se ne može raditi o prisutnosti rubidijeve B–X molekulske vrpce (slika 4.28(a)) jer snaga lasera nije dovoljna za pobudu gornjeg rubidijevog $1(\text{B}) \ ^1\Pi_u$ molekulskog stanja. Time je isključena prisutnost rubidijeve B–X molekulske vrpce.

Ako se k tome još uzme u obzir i Franck-Condonovo pravilo o raspodjelama intenziteta u vibracijskim prijelazima, isključuje se i prisutnost cezijeve B–X molekulske vrpce (slika 4.28(c)).



Slika 4. 28 Usporedba dijagrama molekularnih stanja koja odgovaraju B-X molekulskim vrpčama za a) Cs₂ molekulu, b) RbCs molekulu i c) Rb₂ molekulu

Prema tome, zaključuje se da je ostvarena inverzna populacija gornjeg, pobuđenog 1(B) ¹Π molekularnog stanja i njegova relaksacija u donje, osnovno 1(X) ¹Σ⁺ molekularno stanje. Navedena molekularna stanja odgovaraju RbCs molekularnoj vrpči.

5 Zaključak

U okviru ovog rada iznijete su osnovne karakteristike apsorpcijskih i emisijskih (fluorescencijskih) spektara vezanih za homonuklerne Rb i Cs monomere kao i za heteronuklearni RbCs dimer, u kojima su uočene atomske rezonantne linije i molekulske vrpce. Pri tome je dan detaljan opis izvođenja spektroskopskih metoda u eksperimentalnim uvjetima, a koji uključuje eksperimentalni postav i s njim u vezi pripadnu aparaturu.

Izuzevši osnovna načela kvantne mehanike gibanja dvoatomnih molekula i elektronske spektroskopije, ključan dio rada predstavljaju krivulje potencijalnih energija i pripadnih diferentnih potencijala. Tu je važno uočiti da su elektronske mogućnosti pobuđenih stanja za RbCs molekulu vrlo usko povezane s položajima asimptota, a koje su pak određene energijskim nivoima obaju atoma.

Na temelju diferentnih potencijala su u apsorpciji između ostalog detektirane dvije RbCs molekulske vrpce, pri čemu je prvi puta pomoću krivulja diferentnih potencijala objašnjena pojava molekulske vrce u području oko 560 nm.

Sljedeći korak analize predstavljala je laserom inducirana fluorescencija u okviru koje se željela ostvariti inverzna populacija viših, pobuđenih stanja spomenutih molekulskih vrpca. Kako nije postojala laserska dioda koja bi pokrivala spektralno područje oko 560 nm, detekcija RbCs molekulske vrce u tom području nije ostvarena u fluorescenciji. Vrlo pojednostavljenom analizom došlo se do zaključka da je u spektralnom intervalu od 700-750 nm detektirana RbCs B–X molekulska vrpca u nižem, osnovnom stanju.

Za precizno utvrđivanje prisutnosti spomenute vrce, trebalo bi uzeti u obzir permanentne električne dipole i Λ -sprezanje, a u okviru Hundovog tipa vezanja "a" u skladu s MPPT teorijom (eng. *many-body multipartitioning perturbation theory*) [1].

Eksperimentalne metode poput fotoasocijacije (eng. PA) i magneto-optičkog zarobljavanja (eng. MOT), a u sklopu dobivanja ultra-hladnih molekula, otvaraju mogućnosti daljnjih istraživanja RbCs molekule, ali i ostalih alkalijskih dimera.

Ultra-hladne molekule dobivene opisanim metodama zasigurno će omogućiti širok raspon eksperimenata i znanstvenih istraživanja na područjima "hladne" kemije, visoko-razlučive spektroskopije, metrologije i kvantne optike. Vrlo zanimljiva perspektiva takvih molekula krije se u mogućnosti dobivanja već spomenutog Bose-Einsteinovog kondenzata i eventualno, molekuskog lasera.

Mogućnost dobivanja hladnog molekuskog uzorka koji bi imao dovoljno veliku gustoću da bi mogao isparavati, još je daleko od postizanja. Za početak je mnogo realnije početi s dobivanjem atomskog kondenzata, a koji bi se potom pretvorio u molekulski kondenzat.

Postoji nekoliko eksperimenata kojima su već dobivene molekule iz atomskog kondenzata i to preko stimuliranih Ramanovih procesa i Feshbachovih rezonancija [] .