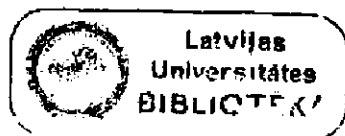


Jānis Alnis

Fizikas maģistrs

**Koherenti procesi sārņu metālu ierosmē un
analītiskā spektroskopija, izmantojot diožu
lāzerus**

Promocijas darba kopsavilkums



Latvijas Universitāte

Rīga – 2002

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Fizikas un matemātikas fakultātē laika posmā no 1997. līdz 2002. gadam.

Darba raksturs: zinātnisku publikāciju kopa.

Darba vadītājs: Prof., Dr. Habil. Phys. Mārcis Auziņš.

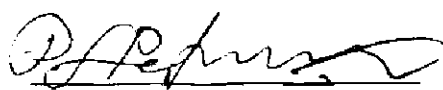
Darba recenzenti:

1. MĀRIS TAMANIS, Dr. h. fiz., vadošais pētnieks LU ASI.
2. JĀNIS BĒRZIŅŠ, Dr. h. fiz., vadošais pētnieks LU ASI.
3. KAMILS NASIROVS, Dr. Sc. fiz., vadošais pētnieks Krievijas ZA Automātikas un elektrometrijas inst. (Novosibirskā).

Darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Astronomijas un Fizikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2002. gada 3. jūnijā pulksten 15:00, Raiņa bulv. 19, 13. auditorijā.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes zinātniskajā bibliotēkā (Kalpaka bulv. 4) un Latvijas akadēmiskajā bibliotēkā (Rūpniecības ielā 10).

LU Astronomijas un Fizikas zinātņu nozares promocijas padomes priekšsēdētājs:


I.R. Fezbers

ANOTĀCIJA

Šajā darbā, pirmkārt, pirmo reizi tika prognozēts iepriekš nenovērots leņķiskā momenta telpiskā sadalījuma simetrijas sagraušanas efekts (izkārtošanas pāreja orientācijā) atomiem un molekulām ārējā magnētiskajā laukā, kas noved pie leņķiskā momenta telpiskās orientācijas ārējam magnētiskajam laukam perpendikulārā virzienā (šķērsorientācija). Par šķērsorientāciju liecina cirkulāri polarizētas fluorescences parādīšanās laukam perpendikulārā virzienā pie noteiktām lauka vērtībām, ierosinot ar lineāri polarizētu lāzera starojumu. Pētamais efekts var tikt novērots atomiem un molekulām ar līmeņu supersīkstruktūru tāda stipruma magnētiskajā laukā, kas izraisa daļēju atoma vai molekulas elektronu leņķiskā momenta atkabināšanu no kodola spina leņķiskā momenta. Šajā darbā tika izanalizēta prognozētā efekta izpausme NaK molekulās un Rb atomos. Rb atomos veikti arī eksperimentāli mērījumi un reģistrēta maksimālā fluorescences cirkularitātes pakāpe 3,5% no $^{85}\text{Rb } 5P_{3/2}$ līmeņa, kas liecina par leņķiskā momenta šķērsorientācijas sadalījuma eksistenci.

Otrkārt, šajā darbā tika vienkārša modeļa ietvaros izskaidrota 2000. gadā pirmo reizi Rb atomiem novērota parādība, kad optiskās pumpēšanas rezultātā atoma pārejas tipam $F \rightarrow F+1$ pieaug gaismas absorbcijas koeficients. Šis absorbcijas koeficienta pieaugums tiek samazināts atomus ievietojot vājā (≈ 100 mG) magnētiskajā laukā. Šā doktora darba ietvaros tālāk absorbcijas koeficienta pieauguma efekts tika kvantitatīvi modelēts izmantojot stāvokļa blīvuma matricas formālismu spektrāli platas lāzera ierosmes līnijas tuvinājumā. Darbā tāpat tika veikta efekta eksperimentāla izpēte Rb atomos.

Treškārt, tika pētīta 1999. gadā tirgū parādījušos zilo diožu lāzeru pielietojamība spektroskopijai. Izmantojot nepārtrauktas darbības diožu lāzeri, kurš ģenerē gaismu ar ≈ 400 nm viļņa garumu un 5 mW intensitāti, tika ierosinātas pārejas $4s^2 S_{1/2} - 5p^2 P_{3/2, 1/2}$ kālija atomos, reģistrēts absorbcijas un tai sekojošās fluorescences signāls. Tika pētīta arī zilā diožu lāzera pielietojamība augstas frekvences modulācijas spektroskopijā K un Pb atomu jutīgai detektēšanai un sasniegta mazākā detektējamā absorbcija 2×10^{-6} . Izmantojot zilo un sarkano lāzeri BBO kristālā tika veikta summas frekvences ģenerēšana Hg analītiskai spektroskopijai. Eksperimentāli tika iegūta 254 nm starojuma jauda 0,9 nW.

Ceturtkārt, promocijas darbā tika attīstīta jauna metode brīvas gāzes koncentrācijas mērījumiem gaismu izkliedējošos sintētiskos un dabiskos materiālos. Metodes efektivitāte tika eksperimentāli nodemonstrēta mērot skābekļa molekulu koncentrāciju dažādās porainās vielās, kā piemēram, sausā priedes kokā.

SATURS

IEVADS	1
1. SĀRMU METĀLU ATOMI UN DIMĒRI ĀRĒJĀ MAGNĒTISKAJĀ LAUKĀ	4
1.1. Leņķiskā momenta izkārtošanas pāreja orientācijā (IPO) supersīkstruktūras dēļ	4
1.1.1. IPO NaK molekulās ierosinātā $D^1\Pi$ stāvoklī	6
1.1.2. IPO Rb atomos $5P_{3/2}$ līmenī	7
1.2. Gaišā rezonanse ^{85}Rb atomos	12
2. ANALĪTISKĀ SPEKTROSKOPIJA AR DIOŽU LĀZERIEM	15
2.1. GaN zilie diožu lāzeri	15
2.1.1. Zilo lāzerdiožu izmantošana kālija atomu spektroskopijā	16
2.1.2. Frekvences modulēšana mazu absorbciju mērīšanai K un Pb	18
2.1.3. Ultravioletā starojuma ģenerēšana dzīvsudraba atomu spektroskopijai ..	21
2.2. Ķīmiski nesaistīta molekulārā skābekļa koncentrācijas mērīšana gaismu izkliedējošos porainos materiālos ...	23
3. GALVENIE REZULTĀTI	27
LITERATŪRA	29

IEVADS

Šajā promocijas darbā ir pētīta atomu un molekulu mijiedarbība ar gaismu un ārēju magnētisko lauku. Ir pagājis gadsimts kopš kvantu mehānikas rašanās, kad Makss Planks, lai aprakstītu melna ķermeņa starojumu, ievada gaismas kvanta jēdzienu. 20. gadsimta sākumā Nīls Bors izveidoja savu atoma modeli, kura pamatā bija pieņēmums par leņķiskā momenta kvantēšanos atomos. Bora modelis ļauj skaidrot diskrētu spektrālo līniju novērošanu, kas niedz informāciju par atomu un molekulu uzbūvi un dinamiku [1, 2]. 1926. gadā Hanle izskaidroja leņķiskā momenta precesiju magnētiskā laukā, kas noved pie fluorescences depolarizācijas [3]. 30. gados Breits publicēja spektrālo līniju intensitāšu aprēķinu metodi izmantojot leņķiskā momenta algebru [4]. Mūsdienās aktuāla ir leņķiskā momenta orientācijas pētīšana [5], piemēram, lai modelētu ķīmisku reakciju norises efektivitātes atkarību no reaģējošo daļiņu leņķisko momentu virziena.

Promocijas darba pirmajā daļā, kas tika veikta LU ASI laboratorijā, tika pētīta atomu un molekulu ierosināta stāvokļa leņķiskā momenta šķērsorientācijas rašanās ārējā magnētiskā laukā supersīkstruktūras sašķelšanās dēļ, atomus ierosinot ar vāju lineāri polarizētu gaismu. Pie lielākām ierosmes lāzera gaismas intensitātēm tika reģistrēts un izskaidrots netradicionāls atomu pamatstāvokļa pumpēšanas efekts, kas noved pie atomu absorbcijas koeficienta pieauguma, pretēji parasti novērojamajam absorbcijas koeficienta samazināšanās efektam [6].

Jau kopš izgudrošanas laika lāzeri tiek plaši izmantoti atomu un molekulu spektroskopijā [2,7]. Attīstoties telekomunikāciju un datoru tehnoloģijām spektroskopisti ir ieguvuši skanējamus diožu lāzerus sarkanajam un tuvajam infrasarkanajam starojuma diapazonam [8]. Diožu lāzeri savas mērenās cenas, kompakto izmēru, ekonomiskuma un garā darba mūža dēļ atļauj vienkāršāk realizēt spektroskopiskas metodes, kuras sākotnēji bija izveidotas ar sarežģītākiem lāzeru avotiem. Kā piemēru var minēt atomu lāzerdzēsēšanu. Pēdējā laikā izgatavoti arī zilie diožu lāzeri [9], un šī promocijas darba otrajā daļā ir pētīti to pielietojumi analītiskajā spektroskopijā, kas veikti viesstudiju laikā Lundas Universitātē Zviedrijā. Bez tam viesstudiju laikā tika izveidota jauna spektroskopiska metode ķīmiski nesaistītas gāzes koncentrācijas mērīšanai, kas ieslēgta gaismu izkliedējošos porainos materiālos.

Šajā promocijas darbā tika izvirzīti sekojoši uzdevumi:

1. Pētīt ar diožu lāzera starojumu radītu atomu un molekulu ierosināta elektroniskā stāvokļa leņķiskā momenta izkārtošanas pāreju orientācijā, kas notiek daļiņām ar supersīkstruktūru atrodoties ārējā magnētiskajā laukā.
2. Pētīt atomu absorbcijas un lāzera ierosinātās fluorescences izmaiņas diožu lāzera starojuma ietekmē atomu pamatstāvokļa optiskās pumpēšanas dēļ. Eksperimentāli un teorētiski analizēt vāja magnētiskā lauka ietekmi uz šīm izmaiņām.
3. Pētīt nesen izveidoto violeto diožu lāzeru pielietošanas iespējas spektroskopijā.
4. Izstrādāt metodi gāzu koncentrācijas mērīšanai porainos, gaismu izkliedējošos, maz absorbējošos materiālos izmantojot diožu lāzeru spektroskopiju.

Šo uzdevumu izpildei tika veidoti procesu modeļi un veikti eksperimenti, kuru rezultāti ir atspoguļoti promocijas darbā iekļautās publikācijās [dis1-dis8]:

- [dis1] J. Alnis, M. Auzinsh, "Alignment - orientation conversion in molecules in an external magnetic field caused by a hyperfine structure", *Eur. Phys. J. D* 11, 91 (2000).
- [dis2] J. Alnis, M. Auzinsh, "Angular momentum spatial distribution symmetry breaking in Rb caused by a hyperfine structure in a magnetic field", *Phys. Rev. A* 63, 023407 (2001).
- [dis3] J. Alnis, M. Auzinsh, "Reverse dark resonance in Rb atom excited by a diode laser", *J. Phys. B* 34, 3889 (2001).
- [dis4] U. Gustafsson, J. Alnis, S. Svanberg, "Atomic spectroscopy with violet laser diodes", *Am. J. Phys.* 68, 660 (2000).
- [dis5] U. Gustafsson, G. Someasfalean, J. Alnis, S. Svanberg, "Frequency-modulation spectroscopy with blue diode lasers", *Appl. Opt.* 39, 3774 (2000).
- [dis6] J. Alnis, U. Gustafsson, G. Someasfalean and S. Svanberg, "Sum-frequency generation with a blue diode laser for mercury spectroscopy at 254 nm", *Appl. Phys. Lett.* 76, 1234 (2000).

- [dis7] M. Sjöholm, G. Someasfalean, **J. Alnis**, S. Andersson-Engels and S. Svanberg, "Analysis of gas dispersed in scattering media", *Opt. Lett.* **26**, 16 (2001).
- [dis8] G. Someasfalean, M. Sjöholm, **J. Alnis**, C. af Klinteberg, S. Andersson-Engels and S. Svanberg, "Concentration measurement of gas imbedded in scattering media employing absorption and time-resolved laser spectroscopy", *Appl. Opt.*, accepted.

Iegūtie rezultāti tika aprobēti vairākās konferencēs, kas ir atspoguļots konferenču tēzēs:

- U. Gustafsson, **J. Alnis**, G. Someasfalean, S. Pålsson and S. Svanberg, "Laser spectroscopy using violet diode lasers", XVII International Conference on Atomic Physics (ICAP), Florence, June 4 - 9, 2000.
- **J. Alnis**, U. Gustafsson, G. Someasfalean, S. Pålsson and S. Svanberg, "Blue diode lasers in spectroscopic applications", 32nd Europhysics Conference (EGAS), Vilnius, July 4 - 7, 2000.
- **J. Alnis**, M. Auzinsh, "Alignment – orientation conversion of ^{85}Rb in a magnetic field caused by a hyperfine structure", 32nd Europhysics Conference (EGAS), Vilnius, July 4 - 7, 2000.
- **J. Alnis**, M. Auzinsh, "Mechanism of reversed dark resonances", European Conference on Atomic Physics ECAMP VII, Berlin April 2 - 4, 2001.
- M. Sjöholm, **J. Alnis**, S. Andersson-Engels, C. af Klinteberg, G. Someasfalean, and S. Svanberg, "Laser spectroscopy on gas dispersed in scattering media", International Conference on Laser Spectroscopy, June 11 - 15, 2001, Snowbird, Utah.
- S. Svanberg, **J. Alnis**, S. Andersson-Engels, C. af Klinteberg, M. Sjöholm and G. Someasfalean, "Analysis of gas dispersed in scattering media", 15th International Conference on Lasers and Electrooptics in Europe, Laser 2001, June 18 - 21, Munich.
- **J. Alnis**, G. Someasfalean, U. Gustafsson, S. Pålsson and S. Svanberg, "Blue diode lasers in spectroscopic applications", Tunable Diode Laser Spectroscopy Conference, TDLAS 2001, July 8 - 13, Zermatt, Switzerland.
- S. Svanberg, **J. Alnis**, S. Andersson-Engels, C. af Klinteberg, M. Sjöholm and G. Someasfalean, "Analysis of gas dispersed in scattering media", Tunable Diode Laser Spectroscopy Conference, TDLAS 2001, July 8 - 13, Zermatt, Switzerland.

1. SĀRMU METĀLU ATOMI UN DIMĒRI ĀRĒJĀ MAGNĒTISKAJĀ LAUKĀ

1.1. Atomu un molekulu leņķiskā momenta izkārtošanas pāreja orientācijā (IPO) supersīkstrukturas dēļ

Parasti, ierosinot atomus un molekulas ar lineāri polarizētu gaismu, leņķiskā momenta sadalījums ierosinātā stāvoklī ir simetrisks gar gaismas polarizācijas virzienu. Šo situāciju sauc par leņķiskā momenta izkārtošanos. To shematiski var raksturot ar “divgalu” bultu (\Leftrightarrow). Pieņemsim, ka mēs atoma stāvokli raksturojam ar tā pilno leņķiski momentu J un momenta projekciju uz kvantēšanās asi M . Tad jēdziens izkārtošanās nozīmē, ka $+M$ un $-M$ magnētisko apakšlīmeņu apdzīvotības ir vienādas. Fluorescences gaisma no šāda atoma izkārtota stāvokļa pēc ierosmes ar lineāri polarizētu gaismu, arī ir lineāri polarizēta.

Ir interesanti tie izņēmuma gadījumi kad, ierosinot ar lineāri polarizētu gaismu, iespējams sagraut šo leņķiskā momenta telpiskā sadalījuma simetriju un radīt leņķiskā momenta orientāciju. Orientāciju shematiski var raksturot ar “viengala” bultu (\Rightarrow). Par atoma stāvokļa orientāciju runā tad, kad rodas apdzīvotību starpība starp magnētiskajiem apakšlīmeņiem ar kvantu skaitļiem $+M$ un $-M$. Ja atoma stāvoklī ir radīta leņķiskā momenta telpiskā sadalījuma orientācija, tad no ierosināto atomu vai molekulu ansambļa iespējams novērot cirkulāri polarizētu fluorescenci. Fluorescences cirkularitāti var noteikt mērot starojuma cirkulārās polarizācijas pakāpi. Parasti tā tiek definēta kā

$$C = (I_+ - I_-)/(I_+ + I_-), \quad (1)$$

kur I_+ un I_- ir attiecīgi pa kreisi un pa labi cirkulāri polarizētas fluorescences komponentes.

U. Fano [10] ļoti vispārīgā veidā ir pētījis tos ārējās iedarbības uz atomiem veidus, kas var izraisīt izkārtošanas pāreju orientācijā (IPO). Kā metodi U. Fano izmantoja stāvokļa blīvuma matricas un ārējo perturbējošo faktoru (kā, piemēram, ārējais lauks) izraisīto iedarbību izvirzījumu rindā pa multipola momentiem (polarizācijas momentiem). Ārējā lauka iedarbības gadījumā IPO var notikt dažādu iemeslu dēļ. Pirmkārt, IPO notiek gadījumā, kad sašķelšanās starp magnētiskajiem apakšlīmeņiem pārsniedz ierosinošās gaismas spektrālās līnijas platumu, un visi magnētiskie apakšlīmeņi spektrāli netiek vienlīdz efektīvi ierosināti [11]. Tāpat atoma stāvokļa orientāciju var izsaukt ārēja lauka iedarbība [12-14], kura izraisa,

pie noteiktas lauka vērtības, neekvidistantu magnētisko apakšlīmeņu sašķelšanos šajā laukā. Vēl viens process, kas var radīt IPO ir anizotropas sadursmes kūļos [15-17], kad relaksācijas ātrumi no dažādiem magnētiskiem apakšlīmeņiem ir atšķirīgi.

Deviņdesmitajos gados samērā intensīvi ir pētīti procesi, kas var izsaukt leņķiskā momenta orientācijas parādīšanos ārējam elektriskajam vai magnētiskajam laukam perpendikulārā virzienā (šķērsorientācija) [18]. Par šķērsvirziena orientāciju liecina cirkulāri polarizēta fluorescences, novērojot perpendikulāri ārēja lauka virzienam. Šķērsvirziena orientācijas gadījumā nav jāizpildās nosacījumam, lai $+M$ un $-M$ magnētisko apakšlīmeņu apdzīvotības atšķirtos. Efekts parādās ierosināta stāvokļa nelineāras magnētisko līmeņu sašķelšanās gadījumā, kad leņķiskā momenta precesijas dēļ ap ārējo lauku un, vienlaicīgi tam spontāno pāreju rezultātā sabrūkot uz pamatstāvokli, summārais ierosinātā stāvokļa leņķiskais moments pārsvarā tiek orientēts kādā vienā noteiktā ārējam laukam perpendikulārā virzienā [19]. Darbā [20] šķērsvirziena orientācija tika reģistrēta Te_2 molekulās kvadrātiskā Zēmana efekta dēļ.

Izmantojot magnētisko apakšlīmeņu viļņu funkciju aprakstu šķērsvirziena izkārtošanas pāreja orientācijā veidojas dažādiem stāvokļa blīvuma matricas elementiem $f_{M,M\pm 1}$, kas raksturo **koherenti** ierosinātu magnētisko apakšlīmeņu, kuru magnētiskais kvantu skaitlis atšķiras par 1 ($\Delta M = 1$), viļņu funkciju fāžu korelāciju, sabrūkot ārējā lauka darbības rezultātā ar dažādu efektivitāti. Lai ar lineāri polarizētu gaismu koherenti ierosinātu $\Delta M = 1$ magnētiskos apakšlīmeņus ir nepieciešams, lai leņķis starp ierosinošās gaismas elektrisko lauku \mathbf{E} un ārējā lauka (vai sadursmju) virzienu būtu atšķirīgs no 0 vai $\pi/2$. Šis efekts ir radniecīgs Hanle efektam [3], jo abu efektu izskaidrošanai sekmīgi var izmantot modeli kurā tiek analizēta atoma vai molekulas leņķiskā momenta precesija ārējā lauka iedarbības rezultātā. Taču Hanlē efekta gadījumā ierosinošās gaismas lineāri polarizēts \mathbf{E} vektors ir vērsts leņķī $\pi/2$ attiecībā pret ārējā magnētiskā lauka virzienu un šajā ģeometrijā, kā tika minēts iepriekš, izkārtošanas pāreja orientācijā šajā darbā pētīto efektu rezultātā notikt nevar.

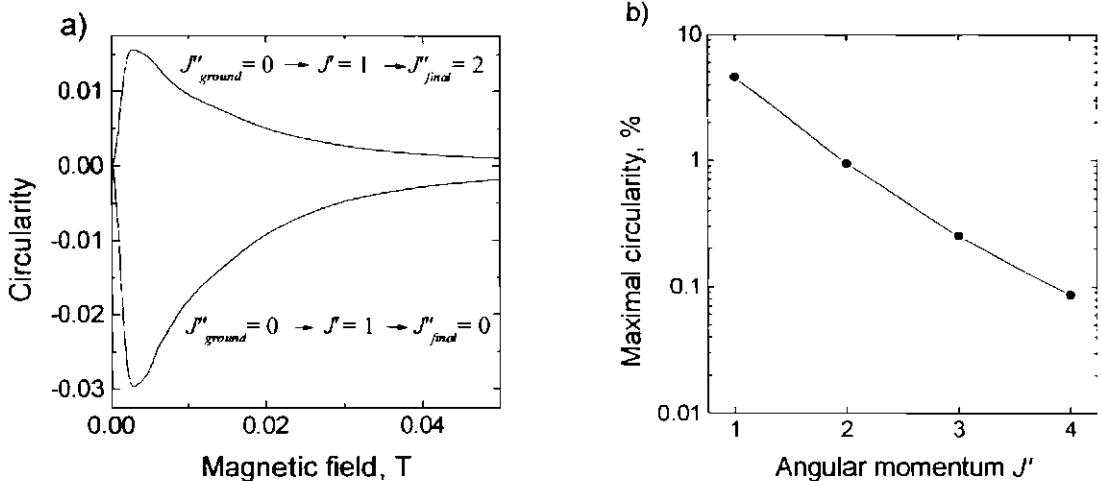
Šajā promocijas darbā [dis1, dis2] tiek pētīts līdz šim literatūrā neanalizēts gadījums, kad šķērsvirziena izkārtošanās pāreja orientācijā veidojas atoma vai molekulas supersīkstruktūras (SSS) stāvokļu magnētisko apakšlīmeņu nelineāras sašķelšanās dēļ ārējā magnētiskā laukā. Garenvirziena orientācija SSS sašķelšanās dēļ magnētiskā laukā jau ir pētīta iepriekš [21, 22].

1.1.1. IPO NaK molekulās ierosinātā $D^1\Pi$ stāvoklī

Šajā promocijas darbā iekļautajā pētījumā, kas ir publicēts [dis1], ir apskatītas divatomu heteronukleāras sārnu metālu molekulas, kā piemēram, NaK. NaK molekula ir izvēlēta kā testa objekts izkārtošanas pārejas orientācijā efekta analīzei un izpētei magnētiskajā laukā daļiņām ar supersīkstruktūru, jo nesen šajās molekulās ir veikta šķērsvirziena orientācijas novērošana nelineāra Štarka efekta dēļ [23], kā arī mērīti $D^1\Pi$ stāvokļa pastāvīgie elektriskie dipola momenti un A -dubultošanās konstantes [24].

NaK molekulā Na kodola magnētiskais moments ir apmēram 6 reizes lielāks par K kodola magnētisko momentu, tāpēc var pieņemt, ka molekulas SSS rodas Na atoma kodola dēļ. Tā kā NaK molekulas SSS sašķelšanās konstantes nav zināmas, tad to novērtēšanai ir jāizmanto to saistība ar molekulu veidojošo atomu supersīkstruktūras konstantēm un citiem atoma un tā kodolu raksturojošiem parametriem. Darbā [dis1] NaK molekulas supersīkstruktūras sašķelšanās konstantes tika novērtētas kā $a_0 = 35$ MHz, (magnētiskā dipola mijiedarbības konstante), $b_0 = 3$ MHz (elektriskā kvadrupola garenvirziena konstante) un $b_2 = \sqrt{6} \cdot b_0$ (elektriskā kvadrupola šķērsvirziena konstante). Te jāatzīmē, ka molekulām singleta Π stāvoklī supersīkstruktūras sašķelšanās raksturošanai bez parastās elektriskā kvadrupola sašķelšanās konstantes b_0 vēl ir nepieciešama arī kvadrupola mijiedarbības šķērskonstante b_2 , kas raksturo A -dubultošanās komponentu mijiedarbību ar kodola elektriskā kvadrupola momentu.

Attēlā 1a redzams modelētais IPO cirkularitātes signāls NaK molekulās. Dažādās pārejās cirkularitāte var būt ar atšķirīgu zīmi. Aprēķini rāda, ka NaK molekulās ierosinātā $D^1\Pi$ stāvoklī izkārtošanas pārejas orientācijā efekts strauji samazinās pieaugot leņķiskajam momentam (att. 1b), un cirkularitātes signāls varētu būt praktiski izmērāms tikai pie ierosināta stāvokļa leņķiskā momenta vērtībām $J' = 0, 1$ un 2 , tas ir, kad pilnais leņķiskais moments ir salīdzināms ar kodolu leņķisko momentu $I = 1/2$. Reģistrējot izkārtošanas pārejas orientācijā signālu molekulās būtu iespējams noteikt molekulas supersīkstruktūras konstantes.



1. att. (a) Aprēķinātā fluorescences cirkularitāte no SSS izraisītās IPO ārējā magnētiskajā laukā NaK molekulās dažādām pārejām. (b) Maksimālā sagaidāmā fluorescences cirkularitāte atkarībā no molekulas ierosināta stāvokļa leņķiskā momenta J' .

Eksperimentāli mērījumi SSS izraisītai IPO divatomu molekulās ārējā magnētiskajā laukā nav veikti tehniskas dabas ierobežojumu dēļ pieejamajā eksperimentālajā iekārtā.

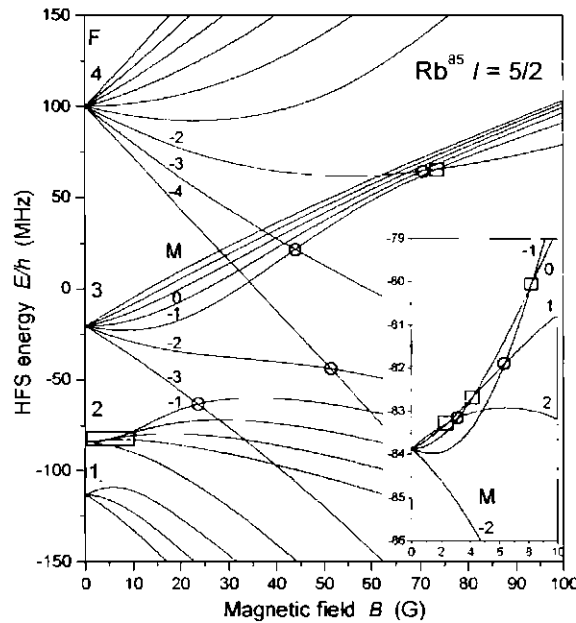
1.1.2. IPO Rb atomos $5P_{3/2}$ līmenī

Molekulu vietā ir iespējams izmantot sārnu metālu atomus, piemēram rubīdiju, kura ierosmei ir ērti izmantot diožu lāzeri. Promocijas darba rezultātus atspoguļojošajā rakstā [dis2] ziņots par darbā izveidota modeļa ietvaros paredzētas un šajā darbā eksperimentāli novērotas izkārtošanas pāreju orientācijā ^{85}Rb un ^{87}Rb atomos. Tiek pētīti atomi ierosinātā $5P_{3/2}$ stāvoklī ar elektronu leņķisko momentu $J = 3/2$. ^{85}Rb atomiem kodolu leņķiskais moments ir $I = 5/2$ un, tādējādi pilnais leņķiskais moments $F = J + I$ pieļauj četrus supersīkstruktūras līmeņus ar kvantu skaitļiem $F = 1, 2, 3, 4$. Lai modelētu fluorescences signālus, vispirms ir jāaprēķina supersīkstruktūras līmeņu sašķelšanās ārējā magnētiskajā laukā, ko veic diagonalizējot Hamiltoniānu

$$H_B = -(\mu_J + \mu_I)B + E_m + E_e, \quad (2)$$

kur μ_J un μ_I ir attiecīgi elektronu un kodola magnētiskie momenti, B ir ārējais magnētiskais lauks; E_m un E_e ir attiecīgi magnētiskā dipola un elektriskā kvadrupola mijiedarbības SSS

līmeņu sašķelšanās. 2. attēlā ir parādīta aprēķinātā $^{85}\text{Rb } 5p_{3/2}$ līmeņa SSS sašķelšanās atkarībā no ārēja magnētiskā lauka. Ārējs lauks samaisa arī līmeņu viļņu funkcijas līmeņiem ar atšķirīgu leņķisko momentu F , bet vienādiem magnētiskiem kvantu skaitļiem M . Konkrētajā gadījumā tikai līmeņiem $M = -4$ un 4 nav mijiedarbības partneru, to enerģijas mainās lineāri, un viļņu funkcijās nav citu F līmeņu viļņu funkciju piejaukuma. Hamiltoniāna diagonalizēšanas procesā iegūst arī līmeņu viļņu funkciju sajaukšanās koeficientus, kas pēc tam tiek izmantoti pārejas matricu elementu aprēķināšanā.



2. att. SSS enerģijas līmeņu diagramma $^{85}\text{Rb } 5p_{3/2}$ līmeņim ārējā magnētiskā laukā. Ar \square parādītas $\Delta M = 1$ līmeņu krustošanās ar \circ $\Delta M = 2$ līmeņu krustošanās.

Tālāk, izmantojot Breita formulu [25], tiek aprēķināti fluorescences polarizācijas signāli atkarībā no magnētiskā lauka. Vispirms ir jāaprēķina ierosmes gaismas izveidotā atoma ierosināta stāvokļa supersīkstruktūras līmeņu blīvuma matrica

$${}^{kl}f_{MM'} = \frac{\Gamma_p}{\Gamma + ik\Delta\omega_{MM'}} \sum_{J\mu} \langle \gamma_k M | E^* \cdot D | \eta, \mu \rangle \langle \gamma_l M' | E \cdot D | \eta, \mu \rangle^* \quad (3)$$

kas satur pārejas matricas elementus starp pamatstāvokļa η un ierosināta stāvokļa γ viļņu funkcijām. E un D ir attiecīgi gaismas polarizācijas vektora un pārejas dipola momenta komponentes. Pārejas matricas elementus aprēķina izmantojot leņķiskā momenta algebru: Vignera-Ekerta teorēmu un Klebša-Gordāna koeficientus [26, 27]. k un l numurē ierosināta stāvokļa viļņu funkcijas komponentes, kas veidojas SSS līmeņiem sajaucoties ārējā

magnētiskajā laukā. Gadījumā, kad ārējā lauka nav, šīs komponentes atbilst stāvokļiem ar noteiktu leņķiskā momenta vērtību F . Turpretī ārējā lauka klātbūtnē šīs leņķiskā momenta komponentes ir savstarpēji sajauktas un kvantu skaitlis F pārstāj būt “labs” kvantu skaitlis. Turpretī magnētiskais kvantu skaitlis M pie visām lauka vērtībām ir “labs” kvantu skaitlis. Tas atspoguļo faktu, ka magnētiskā lauka izraisītā perturbācija ir aksiāli simetriska. Līdzīgā veidā indekss izteiksmē (2) j numurē pamatstāvokļa viļņu funkcijas komponentes. Γ_p ir ierosmes ātrums, Γ ir ierosināta stāvokļa relaksācijas ātrums (apgrieztais lielums stāvokļa dzīves laikam) un ${}^{kl}\omega_{MM'}$ ir enerģiju starpība starp ierosināta stāvokļa SSS komponentu k un l magnētiskiem apakšlīmeņiem M un M' pie konkrētas magnētiskā lauka vērtības. Blīvuma matricas elementu ${}^{kl}f_{MM'}$ fizikālā jēga ir ierosināta stāvokļa SSS sašķelšanās noteiktas komponentes magnētiskā apakšlīmeņa apdzīvotība, kad $k = l$ un $M = M'$ un koherence starp ierosināta stāvokļa SSS līmeņiem, kad $M \neq M'$, kā arī tad, kad $M = M'$ bet $k \neq l$. No nulles atšķirīgi ir tikai tie elementi, kuriem $|M - M'| = 0, 1, 2$, jo fotons no konkrēta pamatstāvokļa magnētiskā apakšlīmeņa μ ar dipola pāreju var ierosināt tikai līmeņus $M = \mu, \mu \pm 1$.

Fluorescences intensitāte ar izvēlētu polarizāciju E_r tiek aprēķināta pareizinot ierosināta stāvokļa līmeņu blīvumu matricu ar pārejas matricas elementiem starp ierosinātu stāvokli un beigu stāvokli

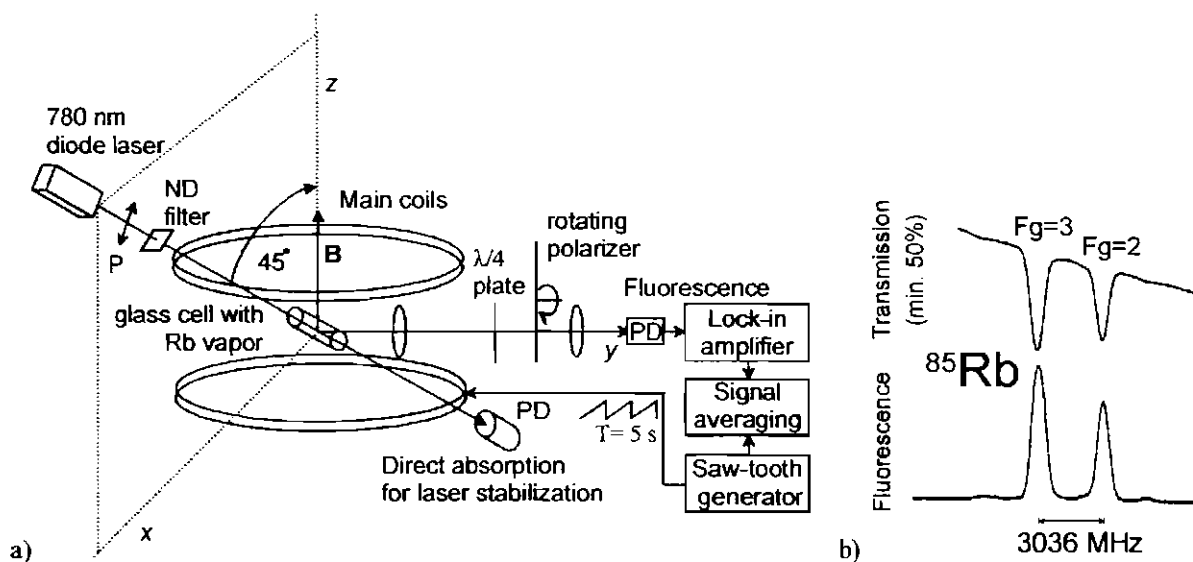
$$I = I_0 \sum_{MM', \mu} \sum_{klj} \langle \gamma_k M | E_r^* \cdot D | \eta_j \mu \rangle \langle \gamma_l M' | E_r \cdot D | \eta_j \mu \rangle^* \cdot {}^{kl}f_{M'M} \quad (4)$$

Aprēķinu programmas pārbaude notiek modelējot labi zināmus Hanle efekta un līmeņu krustošanās signālus lineāri polarizētā fluorescencē [28] un salīdzinot tos ar šajā darbā eksperimentāli reģistrētajiem. Pēc tam tiek modelēta un reģistrēta IPO, kas izpaužas kā fluorescences cirkularitātes parādīšanās lineāri polarizētas ierosmes gadījumā.

Eksperiments

Izotopiski tīra ${}^{85}\text{Rb}$ atomu tvaikus stikla šūniņā ierosina ar 780,2 nm viļņu garuma starojumu no temperatūras un strāvas stabilizēta diožu lāzera. Rotējošs polarizators pirms fotodiodes un sinhrodetektors rada iespēju mērīt starpību starp fluorescences ortogonālām lineāri polarizētām komponentēm. Cirkulāri polarizētas fluorescences mērījumos pirms polarizatora novietota $\lambda/4$ platīte pārvēido cirkulāri polarizētas fluorescences komponentes I_+ un I_- par lineāri polarizētām. Magnētisko lauku skanē ar Helmhoca spolēm. Signālu uzkrāšanai un vidējošanai izmanto personālo datoru ar *National Instruments Labview* ACP karti.

^{85}Rb atomu absorbcijā novēro divas spektrāli izšķirtas līnijas. Viena atbilst absorbcijai no pamatstāvokļa supersīkstruktūras līmeņa ar kvantu skaitli $F_g = 2$ un otra no līmeņa $F_g = 3$ (att. 3b). Ierosināta stāvokļa supersīkstruktūra netiek izšķirta Doplera efekta dēļ. IPO mērījumu laikā lāzera viļņa garums tika iestādīts uz vienu no absorbcijas līnijām un fluorescenci reģistrēja reģistrēta noteiktā virzienā (att. 3a).

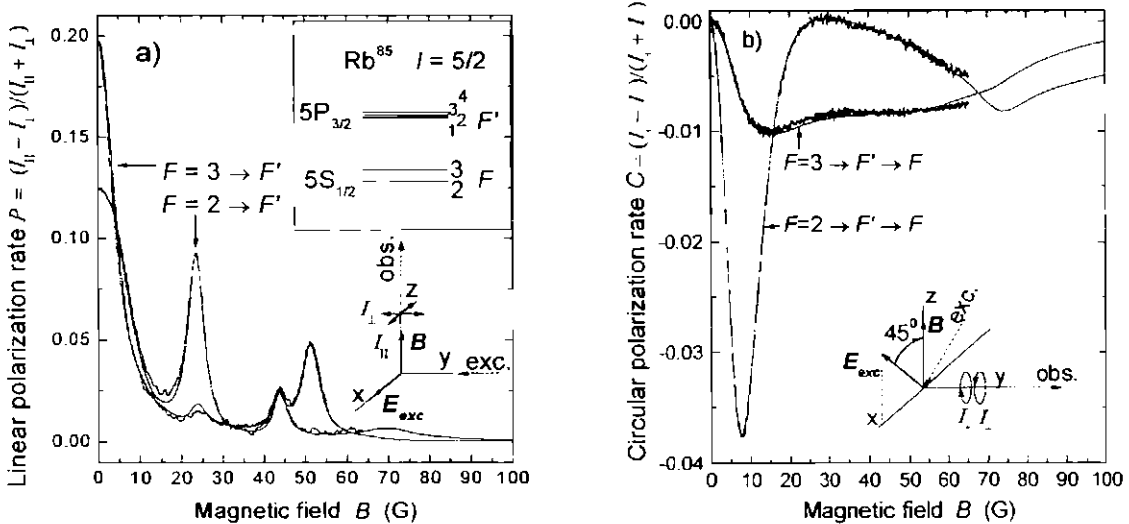


3. att. (a) Eksperimenta shēma cirkulāri polarizētas fluorescences novērošanai ierosinot ar lineāri polarizētu gaismu. (b) ^{85}Rb izotopa absorbcijas un fluorescences spektrs pie 780,2 nm.

Rezultāti

Vispirms eksperimentālie signāli tiek reģistrēti tradicionālā Hanlē efekta ģeometrijā. Tas nozīmē, ka ierosinošā gaisma ir lineāri polarizēta un tās elektriskā lauka vektors ir vērsts leņķī $\pi/2$ attiecībā pret ārējā magnētiskā lauka virzienu. Novērošana tiek izdarīta gar magnētiskā lauka virzienu un tiek novērotas divas fluorescences komponentes: viena, kuras polarizācija ir paralēla ierosinošā starojuma polarizācijai un otra, kura ir polarizēta perpendikulāri šim virzienam, skat. ielikumu attēlā 4a. Eksperimentāli iegūtā lineārās polarizācijas signāla atkarība no magnētiskā lauka lieluma ir parādīta attēlā 4a (līnija, kas satur eksperimenta troksni). Modelētā fluorescences polarizācijas pakāpes atkarība no magnētiskā lauka, kas ir iegūta izmantojot zināmas Rb atoma supersīkstruktūras konstanšu vērtības un atoma Landē vektora vērtību $5^2P_{3/2}$ stāvoklī, kā arī kodola Landē faktora vērtību, ir parādīta attēlā 4a ar gludu līniju. Sakritība starp abām līknēm ir pilnīga.

Reģistrējot cirkulārās polarizācijas signālu, ierosme tika izdarīta ar gaismu kuras elektriskā lauka vektors E ar ārējo magnētisko lauku veidoja leņķi $\pi/4$. Novērošana notika magnētiskajam laukam perpendikulārā virzienā – tā, lai novērošanas virziens būtu perpendikulārs plaknei, kuru veido magnētiskā lauka virziens un gaismas elektriskā lauka vektora virziens. Cirkulārās polarizācijas signāli – gan skaitliski modelētie, gan arī eksperimentāli mērītie ir parādīti attēlā 4b. Arī šie signāli praktiski sakrīt. Maksimālā fluorescences cirkularitāte kāda tika novērota ^{85}Rb ir apmēram 3,5 %. IPO tika modelēta un reģistrēta arī ^{87}Rb un iegūta maksimālā fluorescences cirkularitāte 1,5 %. Cirkularitātes signāla rezonanses maksimumi atbilst ierosināta stāvokļa līmeņu krustošanās vietām ar $\Delta M = 1$, kas apzīmētas ar “□” 2. att. Cirkulāri polarizētas fluorescences novērošana ļauj mērīt līmeņu krustošanos mazu lauku apgabalā, kur $\Delta M = 2$ krustošanās pie nulles atšķirīgiem magnētiskajiem laukiem nav novērojamas Hanlē efekta dēļ pie nulles lauka, kad pilnīgi visi magnētiskie apakšlīmeņi krustojas. Šī iespēja cirkulāri polarizētā fluorescencē reģistrēt līmeņu krustošanos pie mazām magnētiskā lauka vērtībām var būt noderīga precīzu atomu supersīkstruktūras konstanšu noteikšanai.



4. att. Aprēķinātie un izmērītie fluorescences polarizācijas signāli no ^{85}Rb $5p^2P_{3/2}$ līmeņa (a) lineāri un (b) cirkulāri polarizētā fluorescencē. Eksperimenta ģeometrija un supersīkstruktūras līmeņu shēma.

1.2. Gaišā rezonanse ^{85}Rb atomos

Atšķirībā no rakstiem [dis1-2], kur ierosinās gaismas intensitāte ir vāja, promocijas darbā [dis3] ir pētīti Rb atomi gadījumā, kad lāzera intensitāte ir pietiekama, lai tiktu novērots pamatstāvokļa optiskās pumpēšanas efekts.

2000. gadā pirmo reizi tika ziņots [29] par iepriekš neparedzētu rezonanses tipa signālu novērošanu Rb atomos. Ierosinot atomus ar rezonanses lineāri polarizētu gaismu (jauda $\approx 5\text{mW/cm}^2$) tika novērots absorbcijas koeficienta pieaugums, salīdzinot ar vājas lāzera ierosmes gadījumu. Vēlāk šis efekts tika novērots atkārtoti [30, 31]. Novērotais absorbcijas koeficienta pieaugums izzuda ievietojot atomus vājā magnētiskajā laukā, kura intensitāte nepārsniedza 100 mG. Efekts bija krasā pretrunā ar iepriekš sārnu metālu tvaikos novērotajiem un teorētiski aprakstītajiem signāliem, ierosinot atomus ar koherentu lāzera starojumu [6].

Parasti lāzera starojuma ietekmē atomu absorbcijas koeficients samazinās. Tas ir saistīts ar optiskās pumpēšanas parādību, kad lāzera stara absorbcijas un spontānās izspīdēšanas kopējās darbības rezultātā atomi nonāk pamata elektroniskā stāvokļa tādos magnētiskos apakšlīmeņos, kas izvēles likumu dēļ gaismu neabsorbē. Ieslēdzot magnētisko lauku, tas samaisa magnētiskos apakšlīmeņus un atgriež atomus absorbējošos stāvokļos, atjaunojot optiskās pumpēšanas rezultātā samazināto absorbcijas koeficientu. Šo signālu sauc par tumšo rezonansu signālu un to 1976. gadā atklāja Alzetta ar līdzautoriem [32]. Relatīvi vājas ierosmes gadījumā signāla platums ir saistīts ar pamatstāvokļa atomu relaksāciju un var būt ļoti šaurs. Šis fakts tiek izmantots ļoti jutīgos atomu magnetometros [33]. Tumšo rezonansu efekts tiek izmantots arī pētot gaismas “apstādināšanu” atomu mākonī [34, 35], elektromagētiski izraisīto caurspīdību [37] un lāzerdzēsēšanu [38].

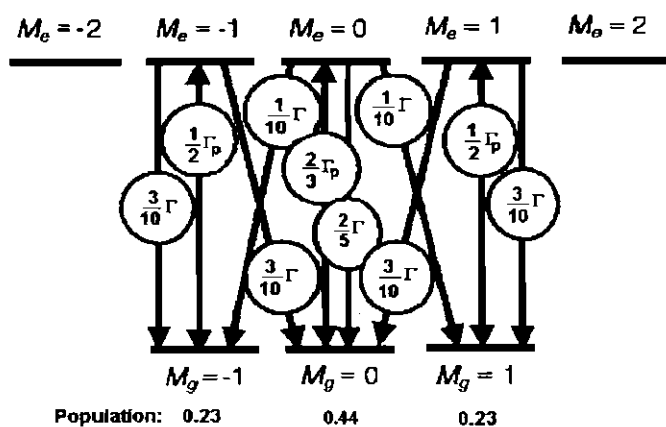
Darbos [29-31] novērotais signāls bija tieši pretējs. Tādēļ tas ir ieguvis nosaukumu gaišā rezonanse. Mēs atkārtojām gaišo rezonansu eksperimentu un vienlaicīgi ar rakstu [30, 31] aprakstījām signālu gan vienkārša modeļa ietvaros, gan arī modelējām to, izmantojot stāvokļa blīvuma matricas formālismu platas lāzera ierosmes tuvinājumā. Apgrieztās gaišās rezonanses novērošanai ir nepieciešams lai optiskā pārejā iesaistītajiem līmeņiem, ierosināta stāvokļa leņķiskais moments F_e būtu lielāks par pamatstāvokļa leņķisko momentu F_g

$$F_e = F_g + 1. \quad (5)$$

Šāda tipa pārejas nedaudz tika apskatītas [38].

Pie nosacījuma (5), ierosinot ar lineāri polarizētu gaismu, pamatstāvoklī nav tādu magnētisko apakšlīmeņu, no kuriem nebūtu iespējama gaismas absorbcija. Izrēķinot pāreju varbūtības starp dažādiem magnētiskajiem apakšlīmeņiem atomā, gadījumam, kad ierosinošā gaisma ir lineāri polarizēta gar z asi, var redzēt, ka bez ārējā magnētiskā lauka visstiprākā ir pāreja, kad gaismu absorbē atoms, kurš sākotnēji atrodas magnētiskajā apakšlīmenī ar magnētisko kvantu skaitli $M = 0$.

Uzrakstot balansa vienādojumu vienkāršā modelī ir iespējams atrast magnētisko apakšlīmeņu apdzīvotības lāzeram darbojoties nepārtrauktā režīmā. Izrādās, ka stacionāros apstākļos ievērojama daļa atomu atradīsies magnētiskajā apakšlīmenī ar kvantu skaitļa vērtību $M = 0$, tas ir, visvairāk absorbējošā līmenī. Tas nozīmē, ka atoma absorbcijas koeficients būs pieaudzis. Vienlaicīgi, $M = 0$ ir magnētiskais apakšlīmenis uz kuru ar vislielāko varbūtību sabrūk ierosināta stāvokļa magnētiskie apakšlīmeņi, skat 5. attēlu. Ieslēdzot ierosinošās gaismas elektriskā lauka vektoram E perpendikulāri vērstu magnētisko lauku, magnētisko apakšlīmeņu apdzīvotība izlīdzināsies un absorbcijas koeficients samazināsies.



5. att. Gaišās rezonanses izskaidrošana ar absorbcijas un fluorescences pāreju varbūtībām π -polarizētas gaismas ierosmes gadījumā, kad $F_g = 1$ un $F_e = 2$.

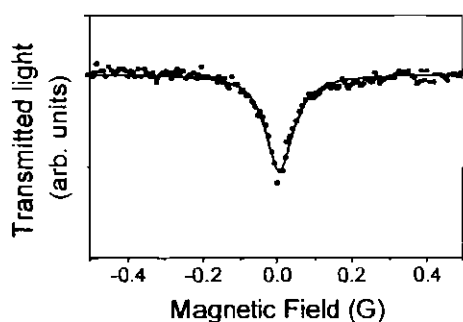
Otrs nepieciešamais nosacījums apgrieztās tumšās rezonanses novērošanai ir, lai pāreja būtu slēgta. Rubīdija atomā no pamatstāvokļa supersīkstruktūras līmeņa $F_g = 3$ ir iespējama absorbcija uz līmeņiem $F_e = 2, 3, 4$. No ierosināta stāvokļa līmeņiem $F_e = 2, 3$ atomi var pāriet uz pamatstāvokli ar $F_g = 1$ un turpmāk vairs nepiedalīsies absorbcijas procesā. Līdzīga situācija ir molekulās, kur fluorescencē apdzīvotība sadalās pa daudziem pamatstāvokļa līmeņiem pēc Franka-Kondona principa un tikai nedaudz nonāk sākotnējā stāvoklī [39]. ^{85}Rb tikai pāreja $F_g = 3$ uz $F_g = 4$ ir slēgta, un šajā pārejā vieni un tie paši atomi šajā pārejā var

daudzkārt absorbēt gaismu. Tādējādi izpildās otrais nepieciešamais nosacījums gaišās rezonances novērošanai.

Eksperiments tika veikts ar iepriekšējā nodaļā un darbā [dis2] aprakstīto iekārtu. Ierosmei tika izmantota lineāri polarizēta gaisma, kuras E vektors bija orientēts perpendikulāri ārējā magnētiskā lauka virzienam. Novērota tika caur Rb tvaikiem izgājušās neabsorbētās gaismas intensitāte. 6. attēlā ir parādīts tipisks novērotais gaišās rezonances signāls - punkti. Šajā pašā attēlā stāvokļa blīvuma matricas formālismā modelētais signāls ir parādīts ar nepārtrauktu līniju. Modelējot bija nepieciešams atrisināt pilnu stacionāro stāvokļa blīvuma matricu aprakstošo vienādojumu sistēmu [5], kurā ietilpa ne tikai ierosināta stāvokļa, bet arī pamatstāvokļa līmeņu apdzīvotības un līmeņu koherenci raksturojoši blīvuma matricas elementi. Pārejās $3 \rightarrow 2,3$ veidojas tumšās rezonances, bet pārejā $3 \rightarrow 4$ gaišā rezonanse, kuras amplitūda ir lielāka par tumšo rezonansu amplitūdu, tāpēc caurizgājušajā gaismā novērojams absorbcijas pieaugums pie nulles magnētiskā lauka vērtības.

Relatīvi vājas lāzera līnijas gadījumā, tumšo un gaišās rezonances platumu nosaka pamatstāvokļa relaksācijas ātrums, ko pamatā nelielu atomu koncentrāciju gadījumā veido caurlidošanas relaksācija. Caurlidošanas relaksācijas ātrums ir apgriezti proporcionāls laikam kurā atomi izlido cauri lāzera staram. Lielāka diametra lāzera stars dod šaurākas rezonances.

Interesanti būtu novērot gaišo un tumšās rezonances aukstos atomos magneto-optiskā slazdā, jo aukstos atomos ir iespējams izšķirt pārejas uz atsevišķiem ierosināta stāvokļa supersīkstruktūras līmeņiem, kuri termiskā šūniņā nav spektrāli izšķirti Doplera efekta dēļ. Tāpēc aukstos atomos būtu sagaidāms stiprāks gaišās rezonances efekts, kuru ir vieglāk modelēt, nekā tad, kad ierosināta stāvokļa līmeņi pārklājas. Diemžēl, mūsu mēģinājums reģistrēt gaišās un tumšās rezonances aukstos atomos magneto-optiskā slazdā beidzās neveiksmīgi, jo necīgā pamatstāvokļa relaksācijas ātruma dēļ, rezonansu platumu ir ar μG kārtu, kas izrādījās zem eksperimenta izšķirtspējas.



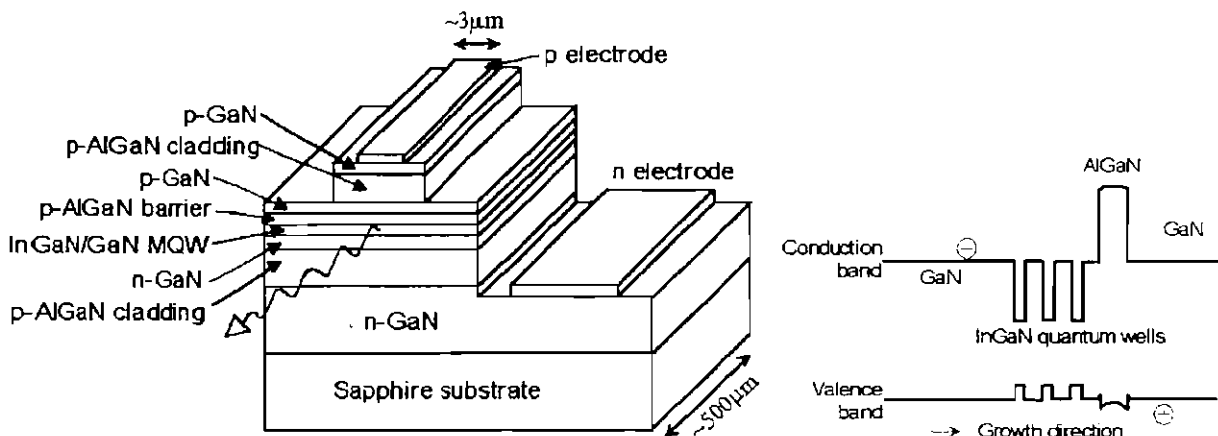
6. att. Modelētā (līnija) un eksperimentāli reģistrētā (punkti) gaišā rezonanse ^{85}Rb atomos 780,2 nm rezonances līnijas absorbcijā starp $F_g = 3$ un $F_e = 2, 3, 4$. Signāla amplitūda ir $\approx 1\%$ no caurizgājušās gaismas.

2. ANALĪTISKĀ SPEKTROSKOPIJA AR DIOŽU LĀZERIEM

2.1. GaN zilie diožu lāzeri

Līdz šim spektroskopija ar diožu lāzeriem bija ierobežota infrasarkanajā un sarkanajā spektra apgabalā [8, 40, 41]. Līdz ar zilo diožu lāzeru parādīšanos paveras iespējas šo spektrālo apgabalu paplašināt. Šī promocijas darba ietvaros [dis4-dis6] ir pētītas nesen komerciāli pieejamo zilo lāzerdiožu (*Nichia chemical corp.*, GaN materiāls, 5 mW, 400 nm) pielietojamības iespējas atomu lāzerspektroskopijai. Acs labi redz 400 nm zilā lāzera gaismu, kas izskatās violeta, tāpēc zilos diožu lāzerus var saukt arī par violetiem diožu lāzeriem.

Pirmie gallija nitrīda zilie diožu lāzeri tika izgatavoti 1995. gadā, bet tikai 1997. gadā to darba ilgums kļuva pietiekami liels, lai varētu domāt par to izmantošanu informācijas ierakstīšanai diskos un krāsu displejos [9, 42, 43]. Līdzīgi kā gaismas diodēm, pusvadītāju lāzera izstarotā gaismas viļņa garums ir $\lambda = hc/E$, kur E ir aizliegtās zonas platums. GaN lāzeriem viļņa garumu iespējams mainīt intervālā 390...450 nm atkarībā no GaN pievienotā indija koncentrācijas. Lāzera izveidošanai izmanto kvantu bedru struktūru (7. att.), kad 3 nm biezs $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ slānis atrodas starp p-tipa pusvadītāju AlGaN un n-tipa pusvadītāju GaN. Plānais InGaN slānis noved pie enerģijas līmeņu kvantēšanās. Elektroni un caurumi šajā apgabalā parasti atrodas kvantu stāvoklī ar $n = 1$, kur n ir galvenais kvantu skaitlis, un var efektīvāk rekombinēties izstarojot gaismu spektra zilajā daļā.

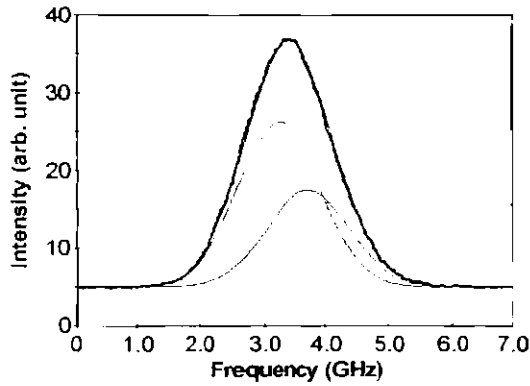


7. att. Firmas *Nichia* GaN zilās lāzerdiodes uzbūve un p-n pārejas enerģijas zonu shēma [43].

Promocijas darbā [dis4] zilais diožu lāzers vispirms izmantots lai reģistrētu absorbcijas, fluorescences un optogalvanisko signālu kālijā, pēc tam pētītas lāzera starojuma augstfrekvences modulācijas iespējas [dis5], un modulācijas metode izmantota jūtīgai atomārā kālija un svina detektēšanai. Cik mums zināms, pirmais pasaulē publicētais raksts par zilo diožu lāzeru pielietošanu spektroskopijā ir [dis6], kurā iegūts ultravioletais starojums samaisot zilās lāzerdiodes gaismu ar sarkanās lāzerdiodes gaismu nelineārā optiskā kristālā, lai reģistrētu dzīvsudraba izotopu augstas izšķiršanas spējas absorbcijas spektru ap 254 nm un veiktu dzīvsudraba tvaiku detektēšanu gaisā. Bez mūsu darbiem par firmas *Nichia* zilo diožu lāzeru izmantošanu spektroskopijā ziņots vēl trīs darbos [44-46]. Darbā [44] no zila diožu lāzera Litrova konfigurācijā ar ārēju rezonatoru iegūta optiskā jauda 2.5 mW. Darbā [45] veikta indija atomu piesātinājuma spektroskopija, iegūts nepārtrauktas skanēšanas intervāls 20 GHz un lāzera līnijas platums 10 MHz. Zilais diožu lāzers izmantots aukstu Ca jonu iegūšanai slazdā [46], kurus izmanto frekvences standartam.

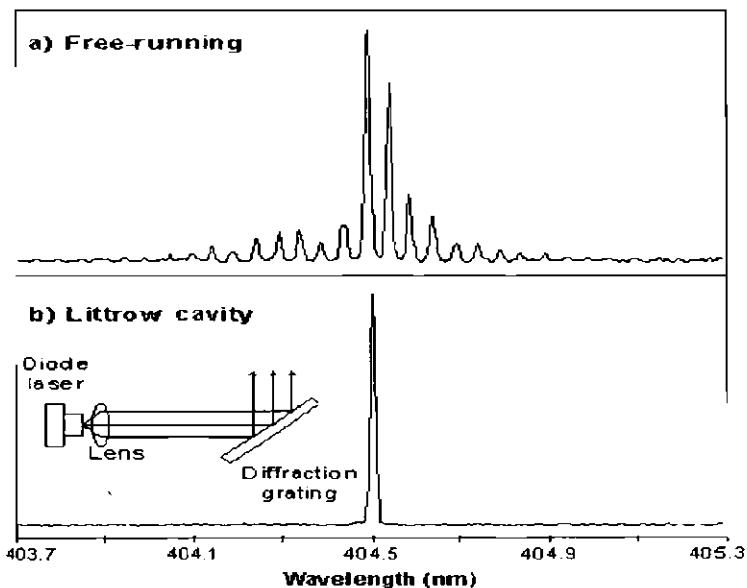
2.1.1. Zilo lāzerdiožu izmantošana kālija atomu spektroskopijā

Promocijas darba uzdevums bija pārbaudīt vai firmas *Nichia* zilos diožu lāzerus (NHLV500), kas staro gaismu ar viļņa garumu apmēram 400 nm, var izmantot atomu spektroskopijai. Uzsākot pētījumu pārliccinājāties, ka zilā lāzera starojuma frekvences atkarība no temperatūras un darba strāvas ir līdzīga kā sarkanajiem un infrasarkanajiem diožu lāzeriem. Promocijas darbā [dis4] parādīts, ka ar zilo lāzeri ir iespējams ierosināt ^{39}K atomos otro rezonanses līniju, kas atbilst pārejām no pamatstāvokļa $4S_{1/2}$ līmeņa uz ierosinātiem līmeņiem $5P_{3/2, 1/2}$ ar viļņa garumiem attiecīgi 404,5 un 404,8 nm. Tas nozīmē, ka principā zilos diožu lāzerus tik pat vienkārši iespējams izmantot K atomu SSS pētīšanai, tai skaitā izveidojot studentu laboratorijas darbus [47-49], kā infrasarkanos 780 nm diožu lāzerus Rb atomu spektroskopijai. Kālija atoma kodola spins ir 3/2 un tā elektroniskais pamatstāvoklis SSS mijiedarbības rezultātā ir sašķēlies divos SSS līmeņos, kas atrodas 460 MHz attālumā viens no otra un nav spektrāli izšķirti atšķirībā no ^{85}Rb , kur attālums starp pamatstāvokļa SSS līmeņiem ir 3 GHz. Izmantojot zilo diožu lāzeri, promocijas darbā ir reģistrēts absorbcijas, fluorescences un optogalvaniskais signāls kālijā. Fluorescence tiek novērota spektrālajā diapazonā 770 nm (8. att.). Tas atbilst pārejai no līmeņa 4P, kuru ar zilo lāzeri optiski neierosina, bet kurš tiek apdzīvots kaskādes relaksācijas un sadursmju procesu dēļ [50].



8. att. Kālija atomu fluorescence pārejā $4P \rightarrow 4S$, ierosinot pāreju $4S \rightarrow 5P$. Attēlota arī pamatstāvokļa SSS komponentu ieguldījuma matemātiskā modelēšana.

9. att parādīts šajā promocijas darbā ar spektrometru reģistrēts zilā diožu lāzera spektrs. Kā var redzēt, vienlaicīgi notiek ģenerācija uz vairākām lāzera garenmodām, kas netraucē atomu spektroskopijai, jo tikai viena diožu lāzera moda mijiedarbojas ar absorbcijas līniju. Daudzmodu lāzera gaismas absorbcija gan ir mazāka nekā no vienmodas lāzera, jo tikai viena moda absorbējas, bet pārējās iziet cauri absorbcijas šūnai. Tai pašā laikā daudzmodu ģenerācija ir nopietns šķērslis brīvi strādājošu zilo diožu lāzeru izmantošanai molekulu spektroskopijai, jo molekulārās absorbcijas līnijas spektrā atrodas tuvu viena pie otras, un vairākas diožu lāzera modas var mijiedarboties ar dažādām absorbcijas līnijām. Šīs problēmas risinājums ir veidot zilo diožu lāzeri ar ārēju rezonatoru Litrova konfigurācijā [49, 51], bet, diemžēl, ārēja režģa gadījumā nav iespējams pielietot frekvences modulācijas metodi mazu absorbciju mērīšanai.

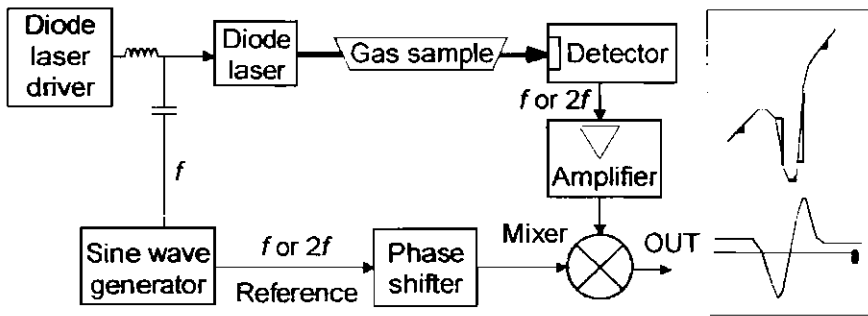


9. att. Zilā diožu lāzera modu struktūra bez un ar atgriezenisko saiti no difrakcijas režģa.

2.1.2. Frekvences modulēšana mazu absorbciju mērīšanai K un Pb

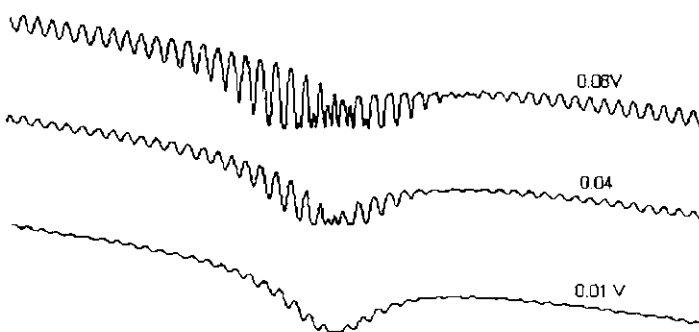
Promocijas darba ietvaros [dis5] pirmo reizi tika pētīts vai zilo diožu lāzeri iespējams izmantot augstfrekvences modulācijas spektroskopijai, kas domāta mazu absorbcijas signālu izdalīšanai no trokšņa. Modulācija ļauj reģistrācijas frekvenču joslu nobīdīt uz augstām frekvencēm, kur lāzera un elektronikas trokšņi ir mazi, tāpēc iespējams detektēt mazus absorbcijas signālus ar kārtu 0,001% no detektoru sasniegušās gaismas intensitātes. Reģistrācijas jutību šajā gadījumā ierobežo, galvenokārt, termiskais un fotonu kvantu troksnis.

Eksperimentāli reģistrētajos absorbcijas signālos vienmēr klātesoša ir arī trokšņa komponente, kas ierobežo mazāko detektējamo absorbciju. Viens no fundamentāliem trokšņa avotiem ir pusvadītāju $1/f$ troksnis, kurš ir lielāks pie zemām frekvencēm (tā sauktais intensitātes dreifs) un samazinās pieaugot frekvencei. Šāds troksnis ierobežo mazāko reģistrējamo absorbciju līdz apmēram 0,1% no krītošās gaismas. Gaismas intensitāti uz detektora var ietekmēt arī mehāniskas vibrācijas, gaisa turbulence vai apkārtējais apgaismojums. Efektīva metode mazu absorbcijas signālu izdalīšanai no trokšņa ir lāzera frekvences periodiska skanēšana un absorbcijas signāla vidējošana to uzkrājot, piemēram, $N=100$ ciklus. Tad iespējams reģistrēt absorbciju, kas ir tikai 0,02% no caurizgājušās gaismas, jo trokšņa amplitūda samazinās kā $N^{1/2}$. Vidējošanai ir nepieciešams laiks, tāpēc labāk ir izvairīties no trokšņa reģistrējamajā signālā, ko iespējams izdarīt izmantojot modulācijas metodes. Lāzera gaismu iespējams ātri modulēt pēc amplitūdas, piemēram, ar mehāniska pārtraucēja palīdzību un reģistrēt signālu uz modulācijas frekvences ar sinhrodetektoru. Amplitūdas modulācija ar gaismas pārtraucēju šajā promocijas darbā ir pielietota reģistrējot optogalvanisko signālu [dis4]. Diožu lāzeru spektroskopijā ir ērti izmantot lāzera frekvences modulāciju [52-62]. Tā kā diožu lāzera ģenerētā frekvence ir atkarīga no caur lāzeru plūstošās strāvas stipruma, pievienojot lāzera darba strāvai nelielas amplitūdas harmonisku svārstību signālu, veidojas lāzera frekvences modulācija (10b. att). Tad skanējot lāzera frekvenci pāri absorbcijas līnijai un reģistrējot absorbcijas signālā modulācijas frekvenci, izmantojot sinhrodetektoru, iegūst absorbcijas līnijas kontūra pirmo atvasinājumu (aptuveni).



10. att. (a) Diožu lāzera frekvences modulācijas shēma radiofrekvences sinhrodetektoram un (b) absorbcijas signāla atvasinājuma veidošanās princips.

Nemodulētā caurizgājušajā gaismā absorbcijas līnija atrodas uz slīpas taisnes, jo, diožu lāzeri skanējot ar darba strāvu, mainās arī tā ģenerētā starojuma intensitāte, bet pirmā atvasinājuma signālā absorbcijas līnija atrodas uz horizontālas taisnes, kas palielina spektrālo līniju pozīcijas noteikšanas precizitāti un atvieglo signāla mērīšanu. Palielinot modulācijas amplitūdu, absorbcijas signālā parādās arī modulācijas frekvences otrā harmonika (11. att.), un ar sinhrodetektoru ir iespējams reģistrēt signālu, kas ir līdzīgs absorbcijas līnijas kontūra otrajam atvasinājumam. Otrās harmonikas signāla amplitūda ir mazāka nekā pirmās harmonikas signālam, bet signāls atrodas uz nulles fona, kas ir ērti reģistrēšanai, tāpēc tiek lietots [dis5-8]. Pirmās un otrās harmonikas signāla amplitūda ir lineāri proporcionāla gaismas intensitātei uz detektora bet nelineāri atkarīga no modulācijas amplitūdas. Pie lielas modulācijas amplitūdas novērojama modulācijas izsaukta absorbcijas signāla formas paplašināšanās.

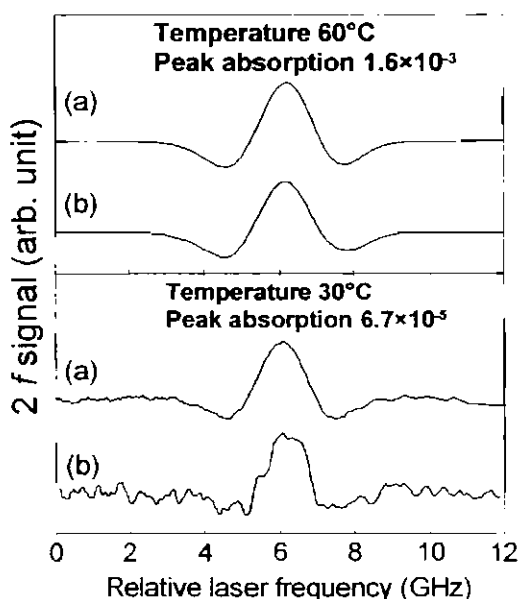


11. att. Ilustrācija lāzera frekvences modulācijas paņēmienam. Lineāri skanējot lāzeri pāri skābekļa absorbcijas līnijai un vēl papildus modulējot ar 250 Hz svārstībām.

Sinhrodetektori parasti strādā ar modulācijas frekvenci līdz 100 kHz. Augstāku modulācijas frekvenci (ar kārtu 10 MHz), izmantojot nepieciešams radiofrekvences sinhrodetektors (att. 10a). Tad ir iespējams reģistrēt straujas gāzes koncentrācijas izmaiņas, piemēram, dūmgāzes

aiz garām aizbraukušas automašīnas [63]. Diožu lāzeri ir iespējams modulēt arī ar frekvenci 500 MHz un vairāk, tad elektronikas trokšņa praktiski nav, un limitējošais ir detektora termiskais troksnis vai fotonu kvantu statistiskais troksnis [58]. Augstfrekvences modulācijas trūkums ir tas, ka ir nepieciešams ātrs gaismas detektors. Šo ierobežojumu var apiet izmantojot divtoņu frekvences modulāciju [56, 57], kad lāzeri vienlaicīgi modulē, teiksim, ar 500 MHz un 5 MHz frekvencēm, bet detektē 10 MHz svārstības absorbcijas signālā. Ar augstfrekvences modulāciju iespējams asniegt mazāko detektējamo relatīvo absorbciju apmēram 10^{-7} [60, 61], kad signāla amplitūda ir 1/3 no trokšņa amplitūdas. Divtoņu frekvences modulācija ir lietderīga gadījumā, kad detektoru sasniedz liela gaismas intensitāte kā [dis5], bet mazu intensitāšu gadījumā parasti izmanto zemfrekvences modulāciju, kā [dis7-dis8].

Reāli mazāko detektējamo absorbciju ierobežo nevis fotonu statistiskais troksnis, bet lāzera skanēšanas nelinearitāte un parazitiskie Fabrī-Pero etalonu signāli, kas veidojas interferences dēļ gaismai atstarojoties no optiskām virsmām: absorbcijas šūniņas lodziņiem, kolimētājlēcas un detektora [62]. Frekvences modulācijas spektroskopija ar diožu lāzeriem sekmīgi tiek izmantota toksisku vielu, piemēram, hroma, koncentrācijas mērīšanai bioloģiskos paraugos atomizējot tos liesmā [64].



12. att. Jūtīga K atomu detektēšana izmantojot otrās harmonikas modulētās absorbcijas signālu. (a) 10 MHz modulācija, (b) 800 un 5 MHz divtoņu modulācija.

Promocijas darbā [dis5], pirmoreiz tika salīdzinātas vientoņa un divtoņu frekvences modulācijas spektroskopijas metodes, izmantojot zilo diožu lāzeri. Ar 5 MHz modulācijas frekvenci kālija atomos, iegūta mazākā detektējamā absorbcija bija 2×10^{-6} , (tam atbilst K atomu koncentrācija 5 cm garā absorbcijas šūnā 10^9 cm^{-3}). Ar divtoņu frekvences modulāciju (800 MHz kopā ar 5 MHz) iegūtā jūtība bija divreiz zemāka nekā modulējot ar 5 MHz frekvenci. Tipiski reģistrētie signāli parādīti 12. att. Promocijas darbā tika veikti pētījumi arī svina tvaiku jūtīgai detektēšanai, izmantojot pāreju no termiski vāji apdzīvota metastabila līmeņa $6p^2 3P^2$ uz augstāku atoma līmeni, ko ierosina 405,8 nm starojums no diožu lāzera. Arī šajā gadījumā izdevās iegūt mazāko detektējamo relatīvo absorbciju līdzīgu kā kālija atomu gadījumā. Tika pārbaudīts, ka lāzera frekvences modulācija Litrova konfigurācijā ar ārēju difrakcijas režģi nav iespējama, jo atgriezeniskā saite no difrakcijas režģa viennozīmīgi nosaka frekvenci, kuru lāzers ģenerē. Perspektīvs zilo diožu lāzeru pielietojums būtu mērīt degšanas procesos ģenerēto gaisa piesārņojuma gāzi NO_2 , kurai ir absorbcijas maksimums ir pie viļņa garuma 400 nm [65].

2.1.3. Ultravioletā starojuma ģenerēšana dzīvsudraba atomu spektroskopijai

Promocijas darbā veiktajos pētījumos [dis6], vienlaicīgi virzot fokusētu zila un sarkana diožu lāzeru gaismu nelineārā kristālā, ir iegūts ultravioletais starojums ar 254 nm viļņa garumu. Šo starojumu var izmantot augstas izšķirtspējas dzīvsudraba izotopu spektroskopijā un, potenciāli, arī toksisko dzīvsudraba tvaiku detektēšanai gaisā. Līdz šim ultravioletā starojuma iegūšanai ar diožu lāzeriem ir izmantota daudz mazāk efektīva un tehniski sarežģītāka frekvences četrkāršošana [66] vai arī divpakāpju summas frekvences ģenerēšana [67].

Pie pietiekami lielām gaismas intensitātēm optisko materiālu nelineārās polarizējamības dēļ ir iespējama otrās harmonikas, summas un starpības frekvences ģenerēšana [68, 69]. Summas frekvences gadījumā no gaismas frekvencēm ω_1 un ω_2 iegūst frekvenci ω_3

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2. \quad (6)$$

Ultravioletā starojuma iegūšanai ir izdevīgi izmantot BBO (beta bārija borāta) kristālu. BBO ir vienass optiskais kristāls [70] ar ekstraordinārā stara gaismas laušanas koeficientu mazāku nekā ordinārajam staram. Ordinārā stara laušanas koeficients n_o nav atkarīgs no gaismas

izplatīšanās virziena, bet ekstraordinārais n_e mainās atkarībā no leņķa θ starp optisko asi un gaismas izplatīšanās virzienu

$$\frac{1}{n_e(\theta)^2} = \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2}. \quad (7)$$

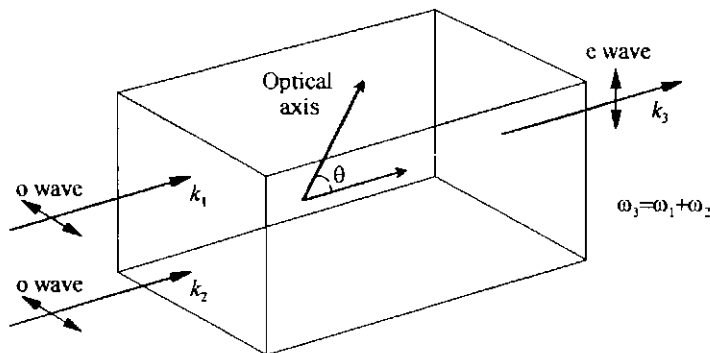
Lai summas frekvence pastiprinātos interferences dēļ, kristālā jāizpildās fāzes saskaņošanās nosacījums

$$k_3 = k_1 + k_2. \quad (8)$$

Fāzes saskaņošanos iegūst izgriežot kristālu aprēķinātajā leņķī θ tā, lai

$$n_{3e}(\theta) \cdot \omega_3 = n_{1o} \cdot \omega_1 + n_{2o} \cdot \omega_2 \quad (9)$$

un, orientējot staru polarizācijas kā parādīts 12. attēlā. Summas frekvences starojuma ar viļņa garumu 254 nm iegūšanai no 670 nm un 405 nm lāzeru gaismas, aprēķinātais lāzera staru izplatīšanās virziens atbilst leņķim $\theta = 48^\circ$. Eksperimenta veikšanas laikā BBO kristālu nedaudz rotē mainot leņķi starp tā optisko asi un staru izplatīšanās virzienu, līdz novēro fāzes saskaņošanos.

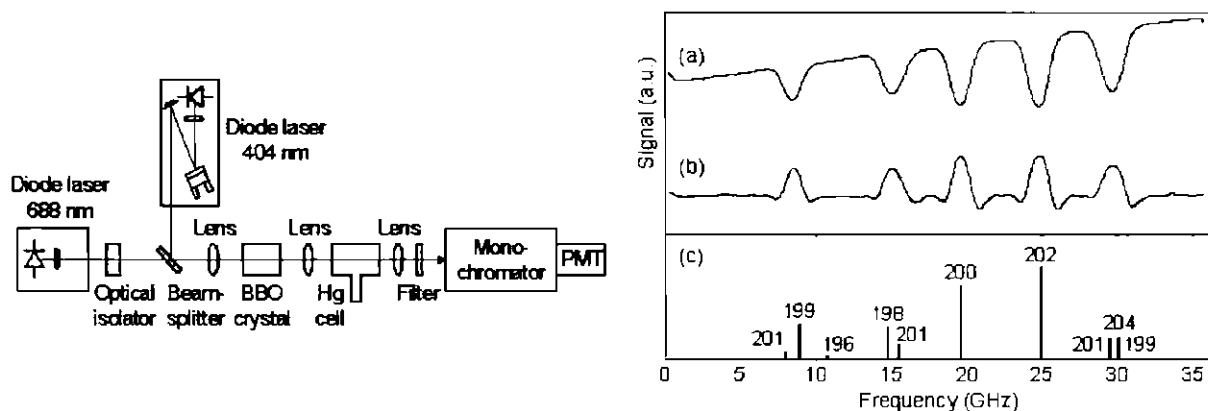


13. att. Pirmā tipa fāzes saskaņošana BBO kristālā summas frekvences ģenerācijai.

Nelineārās frekvenču summēšanās efektivitāte ir proporcionāla fokusēto staru jaudām $I_3 \sim I_1 \cdot I_2$. Promocijas darbā sagaidāmā starojuma jauda summas frekvencē tika aprēķināta pēc [71, 72] un ir 1,9 nW. Praktiski iegūtā starojuma jauda 0,9 nW ir mazāka par sagaidāmo, jo ordinārais un ekstraordinārais stars izplatās nedaudz atšķirīgos virzienos, līdz ar to samazinās staru pārklāšanās un staru fokusa punkti ir nedaudz atšķirīgās vietās. Tāpat enerģijas blīvums staru šķērsgrīzumā tikai aptuveni var tikt aprakstīts ar Gausa funkciju.

Attēlā 14a ir parādīts reģistrētais dzīvsudraba absorbcijas spektrs pie zema gāzes spiediena. Dažādo izotopu absorbcijas līniju platumus nosaka, galvenokārt, Doplera efekts un UV starojuma līnijas platumus, kas ir summārais lāzera līniju platumus (≈ 50 MHz sarkanajam lāzeram un ≈ 5 MHz zilajam lāzeram, kuru darbina konfigurācijā ar ārēju Litrova rezonatoru,

lai nodrošinātu vienmodas darbību). Pie tik niecīgas UV jaudas kādu izdevās sasniegt šajā eksperimentā, frekvences modulācijas signāla signāla-trokšņu attiecība nebija labāka salīdzinot ar signāla-trokšņu attiecību nemodulētas absorbcijas signālā (att. 14b). Ar šeit aprakstīto spektrometru tika pētīta arī iespēja mērīt dzīvsudraba tvaikus gaisā. Pie atmosfēras spiediena atsevišķu Hg izotopu līnijas ir stipri paplašinātas un saplūst vienā platā absorbcijas kontūrā. Lai reģistrētu pilnu Hg absorbcijas līniju pie atmosfēras spiediena ir nepieciešams UV starojuma nepārtrauktas skanēšanas intervāls vismaz 90 GHz. Neizmantojot komerciālu Litmana tipa [73] diožu lāzeri ar ārēju difrakcijas režģi, šādu skanēšanas intervālu grūti iegūt, tāpēc [dis6] Hg absorbcijas spektrs pie atmosfēras spiediena tika reģistrēts pa daļām, kuras vēlāk tika samontētas kopā. UV starojuma jaudu ir iespējams nākotnē palielināt izmantojot jaudīgākus diožu lāzerus, piemēram, kopsavilkuma rakstīšanas laikā firma *Nichia* jau ražoja zilos diožu lāzerus ar 30 mW starojuma jaudu.



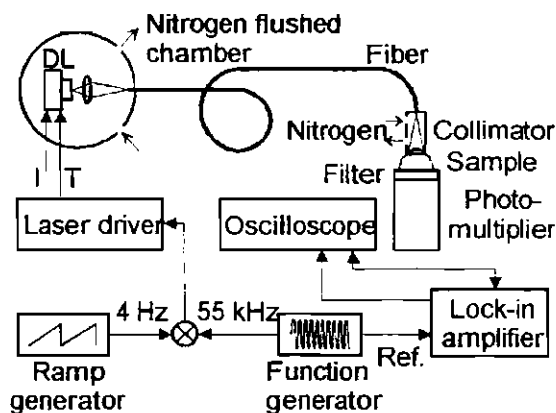
14. att. Eksperimenta shēma summas frekvences iegūšanai. Hg dabiskā izotopu maisījuma (a) absorbcijas signāls un (b) frekvences modulācijas spektroskopijas signāls pie 254 nm. (c) izotopu identifikācija no [74].

2.2. Ķīmiski nesaistīta molekulārā skābekļa koncentrācijas mērīšana gaismu izkliedējošos porainos materiālos

Daudzi organiski un neorganiski materiāli ir poraini un satur materiāla porās ieslēgtu brīvu gāzi. Kā piemērus var minēt koksni, augu daļas, augļus, sintētiskus putu materiālus un citus. Promocijas darba izstrādes gaitā veiktajos pētījumos [dis7-dis8] pirmo reizi tiek demonstrēts kā iespējams analizēt gaismu izkliedējošu materiālu porās ieslēgto ķīmiski nesaistīto gāzi, izmantojot diožu lāzeru spektroskopiju. Metodei darba izstrādes gaitā tika dots nosaukums

GASMAS (*gas in scattering media absorption spectroscopy*). *GASMAS* metode tika izveidota apvienojot idejas, kuras tiek izmantotas gāzu spektroskopijā ar diožu lāzeriem [75], optiskā mamogrāfijā [76], un diferenciālās absorbcijas lidaros [77]. Parasti gāzu koncentrācijas mērīšanai lieto absorbcijas spektroskopiju, kas balstās uz klasiskā Bēra-Lamberta likuma. Taču saprotamu iemeslu dēļ, ja gāze, kuras koncentrācija ir jānosaka, ir ieslēgta gaismu stipri izkliedējošas un absorbējošas vides porās, šo likumu tieši pielietot nevar. Tomēr pastāv iespēja aprēķināt gāzes koncentrāciju materiālā, jo, izmantojot spektrāli šaurjoslas gaismas avotu, var tikt skatītas tikai gāzes absorbcijas līnijas uz porainā materiāla platjoslas absorbcijas fona, un gaismas fotonu noieta efektīvo garumu materiālā ir iespējams mērīt, izmantojot īsus gaismas impulsus (mērot laiku kurā fotoni izkļūst cauri paraugam).

Lai varētu izmantot šā promocijas darba izstrādes laikā piedāvāto gāzu koncentrācijas mērīšanas metodi, no porainās vielas izgatavotā paraugam jābūt ar tādu optisko blīvumu, kas ļautu kaut nelielai daļai no spēcīgā diožu lāzera starojuma iziet tam cauri. Tad fotonus, kuri ir, izkliedējoties porainajā vidē, absorbējusies gan materiālā, gan porās ieslēgtajā gāzē, iespējams detektēt ar fotoelektronu pavairotāju (15. att.).

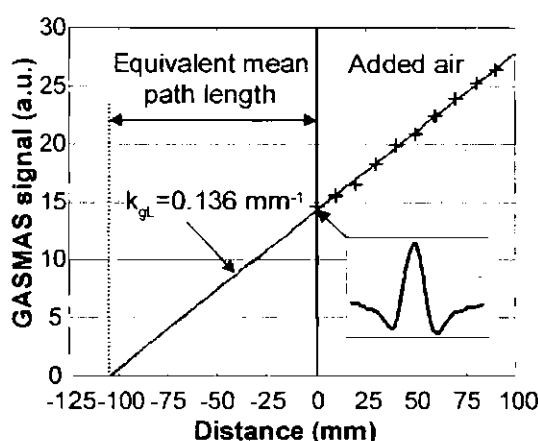


15. att. *GASMAS* spektroskopijas shēma, izmantojot lāzera frekvences modulācijas metodi mazu absorbcijas signālu izdalīšanai no trokšņa.

Skatējot diožu lāzera frekvenci, ir novērojamas parauga porās ieslēgtās gāzes šaurās absorbcijas līnijas, jo gāzi ieslēdzošā materiāla absorbcijas un izkļedes īpašības nelielā spektrālajā apgabalā mainās maz. Izmantojot 760 nm diožu lāzeri, promocijas darbā [dis7] veiktajos pētījumos ir novērota molekulārā skābekļa absorbcija dažādos sintētiskos un dabiskos paraugos: putuplastā, epoksīda sveķos, dažādos kokmateriālos, ābolos, sierā. Lai palielinātu detektēšanas jutību par vairākām kārtām, lāzera frekvence tika modulēta, un tika veikta sinhrodetektēšana uz otrās harmonikas. Eksperimentos iegūtā minimālā detektējamā

absorbciija ir 0,025% no gaismas detektoru sasniegušās gaismas intensitātes. Tas ir ekvivalents gaismas absorbcijai skābekļa molekulās ko satur 1,25 mm biezs gaisa slānis. Atmosfēras skābekļa ietekme tika izslēgta darbinot diožu lāzeri kamerā ar slāpekli un pievadot paraugam gaismu pa optisko šķiedru.

Daudzkārtējas fotonu izkliedes dēļ vidējais fotonu optiskā ceļa garums paraugā pirms izkļūšanas ārā parauga pretējā pusē, var pat desmit reizes pārsniegt parauga izmērus (16. att.) ja parauga materiāla absorbciija ir neliela. Līdz ar garo fotonu ceļu materiālā pieaug arī gāzes absorbcijas signāls. Skābekļa molekulu absorbcijas signāls paraugā tiek izteikts ar absorbciju no ekvivalenta biezuma gaisa slāņa. 26 mm biežā ābola paraugā skābekļa absorbciija bija kā no 33 mm bieža gaisa slāņa un 10 mm priedes paraugā kā no 120 mm bieža gaisa slāņa.

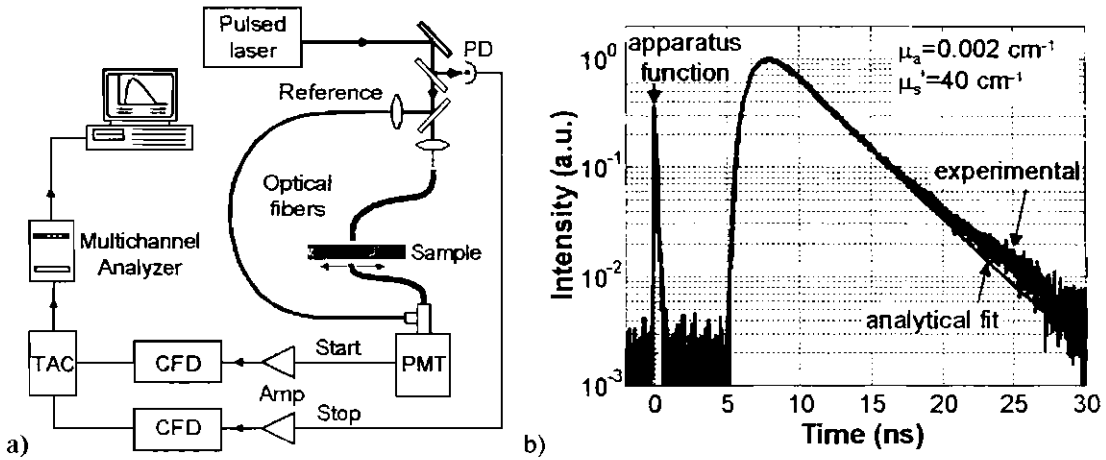


16. att. Skābekļa absorbcijas signāls no 9 mm bieža putuplasta parauga kopā ar maināma platuma gaisa slāni dod ekvivalento gaisa slāņa biezumu paraugā 110 mm.

Lai izmērītu gāzes koncentrāciju paraugā, ir nepieciešams zināt absorbcijas ceļa garumu kā to prasa Bēra-Lamberta likums. Diemžēl gaismas fotoni spēcīgi izkliedējas gāzi saturošajā materiālā, un ārā izkļūst difūzā veidā. Lai noteiktu fotonu optisko ceļu garumu paraugā, promocijas darbā [dis8] tika mērīti individuālu paraugā izkliedēto fotonu pienākšanas laiki detektorā pēc īsa gaismas impulsa (17. att.). Modelējot iegūto sadalījumu ir iespējams noteikt materiāla gaismas absorbcijas un izkliedes koeficientus. Diožu lāzera impulsa platums bija 0,2 ns. Apvienojot skābekļa absorbcijas signāla un fotonu ceļa garuma mērījumus, tika aprēķināta skābekļa koncentrācija putuplastā 20,4%, kas dod 98% porainību un labi saskan ar dotā putuplasta ražotāju uzrādītajiem datiem.

Promocijas darbā izveidotā metode ļauj pētīt arī dinamiskus gāzu koncentrācijas izmaiņas procesus. Konkrēti, darbā [dis7] ir apskatīta skābekļa difūzija putuplastā pēc putuplasta turēšanas slāpekļa atmosfērā, un iegūta skābekļa difūzijas laika konstante ($1/e$) 44 min dotā

parauga putuplastā. Vēl pēc absorbcijas līnijas platumā ir iespējams mērīt gāzu spiedienu materiālā, kas var sniegt vērtīgu informāciju par iekšējiem spriegumiem paraugā. Promocijas darbā šī iespēja tiek demonstrēta ar epoksīda sveķos ieslēgtiem sīkiem gaisa burbuļiem.



17. att. (a) Paraugā izkliedēto fotonu ceļu garumu mērīšanas iekārta izmantojot impulsu diožu lāzeri un laikā korelētu fotonu skaitīšanu. (b) 40 mm biežam putuplasta paraugam caurizgājušo fotonu signāls.

GASMAS metodei varētu pavērties daudz interesantu nākotnes perspektīvu. Līdz šim gāzu mērījumi no augiem, augļiem un insektiem ir balstījušies uz emitētās gāzes savākšanu un pētīšanu ar parastu gāzu spektroskopijas tehniku [78], bet GASMAS metode ļauj pētīt gāzi *in situ*. Ne tikai skābeklis, bet arī citas gāzes, piemēram ūdens tvaiks un ogļskābā gāzes varētu tikt detektētas, izmantojot diožu lāzerus ar attiecīgu starojuma viļņa garumu. Robežgadījumā, kad poras ir mazas, gāzes molekulām mijiedarbojoties ar materiālu, varētu parādīties absorbcijas spektrālās līnijas frekvences nobīde un līnijas paplašināšanās. Dzidrs alus ar sīkiem gāzes burbuļiem [79] varētu būt interesants pētījumu objekts. Ja izdosies detektēt brīvu gāzi cilvēka audos dažādu slimību gadījumos, modificējot optiskās tomogrāfijas metodi [76], tad GASMAS varētu kļūt par jaunu diagnosticēšanas metodi medicīnā. No ģeoloģijas viedokļa varētu būt iespējams izmantojot jaudīgu impulsu lāzeri un mērīt gāzes arktiskajos ledājos, piemēram $^{12}\text{CO}_2$ un $^{13}\text{CO}_2$ izotopu koncentrācijas attiecību, pēc kuras iespējams noteikt ledus vecumu. Līdzīgi kā putuplastā, Saules gaismai izejot caur 1 km biežam mākonim, daudzkārtējās gaismas izkliedes dēļ novēro skābekļa absorbcijas līnijas kas atbilst 20 km fotonu ceļam gaisā [80]. Saules vietā meteoroloģiskiem pētījumiem mākoņus varētu zondēt ar impulsu lāzeri balstoties uz LIDAR tehniku, kuru izmanto piesārņojuma gāzu mērīšanai. Vēl viens poraina gaismu-izkliedējoša materiāla pielietojums spektroskopiskos mērījumos būtu izmantot to kā kompaktu ķiveti ar ievērojami palielinātu stara optiskā ceļa garumu (*multi-pass cell*).

GALVENIE REZULTĀTI

Saskaņā ar šī darba uzdevumiem tika iegūti sekojoši rezultāti:

Pirmkārt, šajā darbā [dis1-dis2] pirmo reizi tika prognozēts iepriekš nenovērots leņķiskā momenta telpiskā sadalījuma simetrijas sagraušanas efekts (izkārtošanas pāreja orientācijā) atomiem un molekulām nelineāras supersīkstruktūras sašķelšanās dēļ ārējā magnētiskajā laukā. Efekts noved pie leņķiskā momenta telpiskas orientācijas parādīšanās ārējam magnētiskajam laukam perpendikulārā virzienā (šķērsorientācija). Tas notiek tāda stipruma magnētiskajā laukā, kas izraisa daļēju atoma vai molekulas elektronu leņķiskā momenta atkabināšanu no kodola spina leņķiskā momenta. Efekts var izpausties, ja atomi vai molekulas tiek ierosinātas ar lineāri polarizētu lāzera starojumu. Šajā darbā tika izanalizēta prognozētā efekta izpausme NaK molekulās un Rb atomos. Rb atomos $5P_{3/2}$ efekts tika detalizēti izpētīts arī eksperimentāli, perpendikulāri magnētiskā lauka virzienam reģistrējot fluorescences cirkulārās polarizācijas pakāpi, kas sasniedza 3,5 %.

Otrkārt, šajā darbā [dis3] tika vienkārša modeļa ietvaros izskaidrota 2000. gadā pirmo reizi Rb atomiem novērota parādība, kad optiskās pumpēšanas rezultātā pieaug gaismas absorbcijas koeficients atoma pārejas tipam $F \rightarrow F + 1$. Šis absorbcijas koeficienta pieaugums tiek samazināts atomus ievietojot vājā (≈ 100 mG) magnētiskajā laukā. Promocijas darba ietvaros absorbcijas koeficienta pieauguma efekts tika kvantitatīvi modelēts izmantojot stāvokļa blīvuma matricas formālismu spektrāli platas lāzera ierosmes līnijas tuvinājumā. Darbā tāpat tika veikta efekta eksperimentāla izpēte Rb atomos.

Treškārt, tika pētīta 1999. gadā tirgū parādījušos zilo diožu lāzeru pielietojamība spektroskopijai. Izmantojot nepārtrauktas darbības zilo diožu lāzeri, kurš ģenerē gaismu ar ≈ 400 nm viļņa garumu un 5 mW intensitāti, tika ierosinātas pārejas $4s^2 S_{1/2} - 5p^2 P_{3/2, 1/2}$ kālija atomos, reģistrēts absorbcijas un tai sekojošās fluorescences signāls [dis4]. Tika pētīta arī zilā diožu lāzera pielietojamība augstas frekvences modulācijas spektroskopijā K un Pb atomu jūtīgai detektēšanai un sasniegta mazākā detektējamā absorbcija 2×10^{-6} [dis5]. Izmantojot zilo un sarkano lāzeri BBO kristālā tika veikta summas frekvences ģenerēšana Hg

analītiskai spektroskopijai [dis6]. Tika iegūta starojuma jauda 0,9 nW pie 254 nm viļņa garuma.

Ceturtkārt, promocijas darbā [dis7-dis8] tika attīstīta jauna metode brīvas gāzes koncentrācijas mērījumiem gaismu izkliedējošos sintētiskos un dabiskos materiālos. Metode balstās uz diožu lāzeru gāzu absorbcijas spektroskopiju un impulsu metodi izkliedēto fotonu optisko ceļa garumu mērīšanai materiālā. Metodes efektivitāte tika eksperimentāli nodemonstrēta mērot skābekļa molekulu koncentrāciju dažādās porainās vielās, kā piemēram, sausā priedes koksnē.

LITERATŪRA

- [1] H. Haken, H. C. Wolf, "The Physics of atoms and quanta", 5th ed. (Springer, Berlin 1996).
- [2] S. Svanberg, "Atomic and molecular spectroscopy - basic aspects and practical applications", 2nd ed. (Springer Verlag, Heidelberg, 1997).
- [3] G. Moruzzi, F. Strumia, "Hanle effect and level-crossing spectroscopy", (Plenum Press, New York, 1991).
- [4] G. Breit, "Quantum theory of dispersion", (continued). Pts VI and VII, *Rev. Mod. Phys.* **5**, 91 (1933).
- [5] M. Auzinsh, R. Ferber, "Optical polarization of molecules", (Cambridge University Press, 1995).
- [6] E. Arimondo, "Coherent population trapping in laser spectroscopy", *Progr. Opt.* **35**, 257 (1996).
- [7] W. Demtröder, "Laser Spectroscopy", 2nd ed. (Springer Verlag, Heidelberg, 1996).
- [8] C. Wieman and L. Hollberg, "Using diode lasers for atomic physics", *Rev. Sci. Instr.* **62**, 1 (1991).
- [9] S. Nakamura and G. Fasol, "The Blue Laser Diodes", (Springer Verlag, Heidelberg 1997).
- [10] U. Fano, "Precession equation of a spinning particle in non-uniform fields", *Phys. Rev.* **133**, B828 (1964).
- [11] M. Krainska-Miszczak, "Alignment and orientation by optical pumping with π polarized light", *J. Phys.* **B 12**, 555 (1979).
- [12] M. Lombardi, "Creation d'orientation par combinaison de deux alignements: alignement et orientation des niveaux excites d'une decharge haute frequence", *J. Phys. (Paris)* **30**, 631 (1969).
- [13] M. Elbel, M. Simon, Th. Strauss, "Transformation of an atomic alignment into an orientation in a Discharge", *Ann. Phys. (Leipzig)* **47**, 467 (1990).
- [14] M. P. Auzinsh, R. S. Ferber, "*J*-selective stark orientation of molecular rotation in a beam", *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3463 (1992).
- [15] M. Lombardi, in "Beam Foil Spectroscopy", edited by I. A. Sellin and D. J. Pegg (Plenum Press, New York 1976) vol.2, p. 731.

- [16] E. Chamoun, M. Lombardi, M. Carre, M. Gaillard, "Etude de la relaxation des niveaux de l'hélium excités par impact d'ions lourds: orientation par relaxation anisotrope d'atomes excités dans des états initialement alignés" *J. Phys. (Paris)* **38**, 591 (1977).
- [17] T. Manabe, T. Yabuzaki, T. Ogawa, "Observation of collisional transfer from alignment to orientation of atoms excited by single-mode laser" *Phys. Rev. Lett.* **46**, 637 (1981).
- [18] M.P. Auzinsh, R.S. Ferber, "Emergence of circularity at linear polarized excitation of molecules", *J. Chem. Phys.* **99**, 5742 (1993).
- [19] M. Auzinsh, "Angular momentum dynamics in magnetic and electric field: classical and quantum approaches", *Can. J. Phys.* **75**, 853 (1997).
- [20] I.P. Klincare, M.Ya. Tamanis, A.V. Stolyarov, M.P. Auzinsh, R.S. Ferber, "Alignment-orientation conversion by quadratic Zeeman effect: Analysis and observations for Te₂", *J. Chem. Phys.* **99**, 5748 (1993).
- [21] J. C. Lehman, *J. Phys. (Paris)* **25**, 809 (1964).
- [22] J. C. Lehman, "Nuclear Orientation of Cd¹¹¹ by Optical Pumping with the Resonance Line 5¹S₀-5¹P₁", *Phys. Rev.* **178**, 153, (1969).
- [23] O. Nikolayeva, M. Auzinsh, M. Tamanis, R. Ferber, "Electric field induced alignment-orientation conversion in diatomic molecules: analysis and observation for NaK", *J. Mol. Struct.* **480-481**, 283 (1999).
- [24] M. Tamanis, M. Auzinsh, I. Klincare, O. Nikolayeva, A. V. Stolyarov, R. Ferber, "NaK D¹Π electric dipole moment measurement by Stark level crossing and *e-f* mixing spectroscopy", *J. Chem. Phys.* **106**, 1 (1997).
- [25] P. Franken, "Interference effects in the resonance fluorescence of "crossed" excited states" *Phys. Rev.* **121**, 508 (1961).
- [26] R. N. Zare, "Angular momentum", (Wiley & sons, New York, 1988).
- [27] I. I. Sobelman, "Atomic Spectra and radiative transitions" (Springer Verlag, Berlin, 1979).
- [28] A.G. Belin, S. Svanberg, "Electronic g_f factors, natural lifetimes and electric quadrupole interaction for Rb⁸⁷ in the np²P_{3/2} series of the Rb I spectrum", *Phys. Scr.* **4**, 269 (1971).

- [29] Y. Dancheva, G. Alzetta, S. Cartalava, M. Taslakov, Ch. Andreeva, "Coherent effects on the Zeeman sublevels of hyperfine states in optical pumping of Rb by monomode diode laser", *Opt. Commun.* **178**, 103 (2000).
- [30] F. Renzoni, C. Zimmermann, P. Verkerk, E. Arimondo, "Enhanced absorption Hanle effect on the $Fg = F \rightarrow Fe = F + 1$ closed transitions", *J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt.* **3**, S7 (2001).
- [31] F. Renzoni, S. Cartaleva, G. Alzetta, E. Arimondo, "Enhanced absorption Hanle effect in the configuration of crossed laser beam and magnetic field", *Phys. Rev. A* **63**, 065401 (2001).
- [32] G. Alzetta, A. Gozzini, L. Moi, G. Orrioli, "An experimental method for the observation of r.f. transitions and laser beat resonances in oriented Na vapour", *Nuovo Cimento B* **36**, 5 (1976).
- [33] M. Scully, M. Fleischhauer, "High sensitivity magnetometer based on index-enhanced media", *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1360, (1992).
- [34] C. Liu, Z. Dutton, C. H. Behroozi, L. V. Hau, "Observation of coherent optical information storage in an atomic medium using halted light pulses", *Nature* **409**, 490 (2001).
- [35] D. F. Phillips, A. Fleischhauer, A. Mair, R. L. Walsworth, M. D. Lukin, "Storage of light in atomic vapor", *Phys. Rev. Lett.* **86**, 783 (2001).
- [36] S. Harris, "Electromagnetically induced transparency", *Physics Today*, **36** (July 1997).
- [37] A. Aspect, E. Arimondo, R. Kaiser, N. Vansteenkiste, C. Cohen-Tannoudji, "Laser Cooling below the One-Photon Recoil Energy by Velocity-Selective Coherent Population Trapping", *Phys. Rev. Lett.* **61**, 826 (1988).
- [38] A. P. Kazantsev, V. S. Smirnov, A. M. Tumaikin, I. A. Yagofarov, "Effect of atomic ground state self-polarization in the optical-pumping cycle increase of linear light absorption for $j \rightarrow j + 1$ transition" *Opt. Spectrosc.* **57**, 116 (1984).
- [39] A. Ekers, O. Kaufmann, K. Bergmann, J. Alnis and J. Klavins, "Vibrational effects in $\text{Na}_2(A^1\Sigma_u^+, v) + \text{Na}(3p_{3/2})$ associative ionization", *Chem. Phys. Lett.* **304**, 69 (1999).
- [40] J. C. Camparo, "The diode laser in atomic physics", *Contemp. Phys.* **26**, 443 (1985).
- [41] G. Winnewisser, T. Drascher, T. Giesen, I. Pak, F. Schmülling, R. Schieder, "The tunable diode laser: a versatile spectroscopic tool", *Spectrochimica Acta A* **55**, 2121 (1999).

- [42] S. Nakamura and W. Kaenders, "Market-ready blue diodes excite spectroscopists", *Laser Focus World*, p.69 (May 1999).
- [43] N. M. Johnson, A. V. Nurmikko, S. P. DenBaars, "Blue diode laser", *Physics Today* **33**, 31 (2000).
- [44] H. Leinen, D. Gläßner, H. Metcalf, R. Wynands, D. Haubrich, D. Meschede, "GaN blue diode lasers: a spectroscopist's view", *Appl. Phys. B* **70**, 567 (2000).
- [45] R.S.Conroy, J.J. Hewett, G.P.T. Lancaster, W. Sibbett, J.W. Allen, K. Dholakia, "Characterisation of an extended cavity violet diode laser", *Opt. Comm.* **175**, 185 (2000).
- [46] K. Hayasaka, S. Urabe, M. Watanabe, "Laser Cooling of Ca^+ with an External Cavity Ultraviolet Diode Laser", *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L687 (2000).
- [47] C. Camparo and C. M. Klimac, "Laser spectroscopy on a shoestring", *Am. J. Phys.* **51** (12), 1077 (1983).
- [48] K. G. Libbrecht, R. A. Boyd, P. A. Willems, T. L. Gustavson, and D. K. Kim, "Teaching physics with 670 nm diode lasers - construction of stabilized lasers and lithium cells," *Am. J. Phys.* **63** (8), 729 (1995).
- [49] K. B. MacAdam, A. Steinbach, and C. Wieman, "A narrow-band tunable diode laser system with grating feedback, and a saturated absorption spectrometer for Cs and Rb", *Am. J. Phys.* **60** (12), 1098-1111 (1992).
- [50] A. Ekers and J. Alnis, "Non-dipole excitation transfer between the 6^2S and 4^2S states in potassium", *Latv. J. Phys. Tehn. Sci.* **1**, 64 (1999).
- [51] L. Ricci, M. Weidemüller, T. Esslinger, A. Hemmerich, C. Zimmermann, V. Vuletic, W. König and T. W. Hänsch, "A compact grating-stabilized diode laser system for atomic physics," *Opt. Comm.* **117**, 541 (1995).
- [52] G. C. Bjorklund, "Frequency-modulation spectroscopy: a new method for measuring weak absorptions and dispersions", *Opt. Lett.* **5**, 15 (1980).
- [53] J. Reid and D. Labrie, "Second-harmonic detection with tunable diode lasers - comparison of experiment and theory", *Appl. Phys. B* **26**, 203 (1981).
- [54] G. C. Bjorklund, M. D. Levenson, W. Lenth, and C. Ortiz, "Frequency modulation (FM) spectroscopy. Theory of lineshapes and signal-to-noise ratios", *Appl. Phys. B* **32**, 145 (1983).
- [55] W. Lenth, M. Gerthz, and A. T. Young, "High frequency modulation spectroscopy with tunable GaAs and lead salt diode lasers", *J. Opt. Soc. Am. A* **2**, 99 (1985).

- [56] D. E. Cooper and T. F. Gallagher, "Double frequency modulation spectroscopy: high modulation frequency with low-bandwidth detectors", *Appl. Opt.* **24**, 1327 (1985).
- [57] V. G. Avetisov and P. Kauranen, "Two-tone frequency-modulation spectroscopy for quantitative measurements of gaseous species: theoretical, numerical and experimental investigations", *Appl. Opt.* **35**, 4705 (1996).
- [58] C. B. Carlisle, D. E. Cooper, and H. Preier, "Quantum noise-limited FM spectroscopy with a lead-salt diode laser", *Appl. Opt.* **28**, 2567 (1989).
- [59] F. S. Pavone and M. Inguscio, "Frequency- and wavelength-modulation spectroscopies: comparison of experimental methods using an AlGaAs diode laser", *Appl. Phys. B* **56**, 118 (1993).
- [60] J. A. Silver, "Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods", *Appl. Opt.* **31**, 707 (1992).
- [61] D. S. Bomse, A. C. Stanton and J. A. Silver, "Frequency modulation and wavelength modulation spectroscopies: comparison of experimental methods using a lead-salt diode laser", *Appl. Opt.* **31**, 718 (1992).
- [62] J. A. Silver and A. C. Stanton, "Optical interference fringe reduction in laser absorption measurements", *Appl. Opt.* **27**, 1914 (1988).
- [63] D.D. Nelson, M.S. Zahniser, J.B. McManus, C.E. Kolb, J.L. Jimenez, "A tunable diode laser system for the remote sensing of on-road vehicle emissions", *Appl. Phys. B* **67**, 433 (1998).
- [64] J. Koch, A. Zybin, K. Niemax, "Element-selective trace detection of toxic species in environmental samples using chromatographic techniques and derivative diode laser absorption spectrometry", *Appl. Phys. B* **67**, 475 (1998).
- [65] R. M. Mihalcea, D. S. Baer, R. K. Hanson, "Tunable diode laser absorption measurements of NO₂ near 670 and 395 nm", *Appl. Opt.* **35**, 4059 (1996).
- [66] D.A.V. Kliner, J. P. Koplow, L. Goldberg, "Narrow-band, tunable, semiconductor-laser-based source for deep-UV absorption spectroscopy", *Opt. Lett.* **22**, 1418, (1997).
- [67] L. Goldberg, D.A.V. Kliner, "Tunable UV generation at 286 nm by frequency tripling of a high-power mode-locked semiconductor laser", *Opt. Lett.* **20**, 1640 (1995).
- [68] Y. R. Shen, "The Principles of Nonlinear Optics" (John Wiley & Sons, New York 1992).
- [69] R. W. Boyd, "Nonlinear Optics" (Academic Press, San Diego 1992).

- [70] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, "Handbook of Nonlinear Optical Crystals" (Springer Verlag, Heidelberg 1991).
- [71] G.D. Boyd, D.A. Kleinman, "Parametric interaction of focused Gaussian light beams", *J. Appl. Phys.* 39, 3597 (1968).
- [72] K. Sugiyama, J. Yoda, T. Sakurai, "Generation of continuous-wave ultraviolet light by sum-frequency mixing of diode-laser and argon-ion-laser radiation in Beta-BaB₂O₄", *Opt. Lett.* 16, 449 (1991).
- [73] K. Liu and M. G. Littman, "Novel geometry for single-mode scanning tunable lasers", *Opt. Lett.* 6, 117 (1981).
- [74] R. Wallenstein, T.W. Hänsch, "Powerful dye laser oscillator-amplifier system for high resolution spectroscopy", *Opt. Comm.* 14, 353, (1975).
- [75] P. Kauranen, H. M. Hertz, and S. Svanberg, "Tomographic imaging of fluid flows by the use of two-tone frequency modulation spectroscopy", *Opt. Lett.* 19, 1498 (1994).
- [76] S. Andersson-Engels, R. Berg, O. Jarlman, and S. Svanberg, "Time-resolved transillumination for medical diagnostics", *Opt. Lett.* 15, 1179, (1990).
- [77] S. Svanberg, "Differential absorption lidar", Chapter 3 in "Air monitoring by spectroscopic techniques", M. W. Sigrist, Ed., (John Willey, New York 1994).
- [78] F. J. M. Harren, "Photoacoustic spectroscopy in trace gas monitoring", in "Encyclopedia of analytical chemistry: instrumentation and applications", in press.
- [79] N. E. Shafer, R. N. Zare, "Through a beer glass darkly", *Phys. Today*, p48 (Oct. 1991).
- [80] U. Platt, Institute of Environmental Physics, University of Heidelberg, Germany, private communication.

PATEICĪBAS

Vispirms, vēlos izteikt savu vissirsnīgāko pateicību Prof. Mārcim Auziņam par doktorantūras studiju vadīšanu, rakstu teorētiskā apraksta izveidi un rūpēm par to, lai doktorands varētu iepazīties ar plašu problēmu loku, stažējoties dažādās laboratorijās. Pateicos visiem cilvēkiem, kuri atbalstījuši šī promocijas darba tapšanu:

Prof. Ruvīnam Ferberam, Dr. Mārim Tamanim, Dr. Ilzei Klincārei un Dr. Olgai Nikolajevai par iepazīstināšanu ar aizraujošo lāzeru spektroskopijas nozari, komentāriem un atbalstu eksperimentu iekārtošanā. Dr. Arnoldam Ūbelim, Dr. Atim Skudram un Dr. Jurim Siliņam par spektroskopiskām šūniņām un noderīgiem padomiem.

LU goda doktoram Profesoram Sunem Svānbergam par sniegto iespēju stažēties Lundas universitātē, lai apgūtu dažādas spektroskopijas metodes, galvenokārt izmantojot diožu lāzerus, un par palīdzību ar tehnisko nodrošinājumu LU ASI laboratorijai. Diožu lāzeru spektroskopijas grupas kolēģiem Lundas universitātē Gabriēlam Somesfaleanam, Dr. Ulfam Gustafssonam un Mikaēlam Šjoholmam ar kuriem pavadītas daudzas stundas laboratorijā, kā arī Dr. Hansam Edneram un Pēterim Weibringam no LIDAR grupas par bieži sniegto palīdzību.

Dr. Aigaram Ekeram Prof. Klāsa Bergmana grupā Kaizerslauternā par ievadu sarežģītos daudz-lāzeru spektroskopijas eksperimentos virsskaņas kūlī.

Dr. Nilam Šefer-Rejam par iespēju stažēties Oklahomas universitātē pie aukstu molekulu avota izveides un Dr. Ērikam Abrahamam par iespēju apgūt magneto-optiskā slazda darbību. Krisam Macrāvenam un Šēronai Kenedijai par kopīgo darbu laboratorijā.

Noslēgumā pateicos māmiņai, kura bija ar mieru paciest vientulību, lai tikai dēls varētu skoloties tālās zemēs un iegūt labu izglītību.

J. Auziņš