

LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE

FIZIKAS NODAĻA

**Inese Birzniece**

**IEROSINĀTO SINGLETA II STĀVOKĻU LĀZERU  
SPEKTROSKOPIJA UN POTENCIĀLU KONSTRUĒŠANA  
KCs UN RbCs MOLEKULĀS**

**PROMOCIJAS DARBS**

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē

Apakšnozare: Lāzeru fizika un spektroskopija

RĪGA, 2016

**Promocijas darbs izstrādāts:**

Latvijas Universitātes Fizikas un matemātikas fakultātē, Lāzeru centrā laika posmā no 2010. līdz 2015. gadam

**Darba forma:** disertācija fizikas nozarē, lāzeru fizikas un spektroskopijas apakšnozarē.

**Darba zinātniskais vadītājs:** *Fizikas Habil. Dokt.* Ruvins Ferbers, profesors

Darba recenzenti:

1. *Dr. phys.* Laimons Začs, vadošais pētnieks, Latvijas Universitāte, Fizikas un matemātikas fakultāte, Lāzeru centrs, Latvija
2. *Dr. phys.* Aivars Vembris, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Latvija
3. *Dr. Sci. (Hab.)* Andrey V. Stolyarov, profesors, Ķīmijas fakultāte, Lomonosova Maskavas Valsts universitāte, Krievija

**Promocijas darba aizstāvēšana** notiks Latvijas Universitātes Fizikas zinātnes nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2016. gada 24. maijā, pulksten 14:30, LU Fizikas un matemātikas fakultātē, Zeļļu ielā 25 (233. auditorijā), Rīgā

LU Fizikas zinātnes nozares promocijas padomes priekšsēdētājs:

*Dr. phys.* Laimons Začs

## ANOTĀCIJA

Promocijas darba ietvaros ir pētīti  $^1\Pi$  elektroniskie stāvokļi sārņu metālu divatomu molekulās. Par promocijas darba pētījuma objektiem tika izvēlēti  $B(1)^1\Pi$  un  $D(2)^1\Pi$  stāvokļi KCs molekulai un  $B(1)^1\Pi$  stāvoklis RbCs molekulai.

Augstas izšķirtspējas lāzera ierosinātās fluorescences spektru iegūšanai KCs un RbCs molekulām izmantots Furjē transformāciju spektrometrs (Brucker IFS–125HR, izšķirtspēja  $0,003\text{ cm}^{-1}$ ). Pateicoties bufergāzes Ar klātbūtnei, papildus tiešajā ierosmē iegūtajiem rezultātiem, iegūst arī svārstību rotācijas enerģijas līmeņu (termu) vērtības no sadursmju izraisītajām pārejām. Izmantojot mazāk perturbētos termus, kuri tika noteikti no  $\Lambda$ -dubultošanās konstantes  $q_v$  un rotācijas konstantes  $B_v$  atkarībām no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$ , pētāmajiem  $^1\Pi$  stāvokļiem tika konstruētas punktveida potenciālās enerģijas līknes.  $B(1)^1\Pi$  un  $D(2)^1\Pi$  stāvokļiem, kā arī dažiem svārstību līmeņiem  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvoklim tika noteiktas arī molekulārās konstantes, kuras ir salīdzinātas ar teorētiskajiem aprēķiniem.

Promocijas darba apjoms ir 146 lappuses, kas ietver 8 nodaļas, to skaitā ievadu, 42 attēlus, 17 tabulas, un literatūras sarakstu ar 162 atsaucēm. Darbs ir rakstīts latviešu valodā.

**Atslēgas vārdi:** Lāzeru ierosināta fluorescences (LIF), Furjē transformāciju spektroskopija (FTS), molekulu spektroskopija, KCs, RbCs

## ABSTRACT

The aim of the thesis is to study the lowest excited  $^1\Pi$  electronic states in the mixed alkali diatomic molecules. The objects of this research are the  $B(1)^1\Pi$  and the  $D(2)^1\Pi$  states in KCs, and the  $B(1)^1\Pi$  state in RbCs. The necessity of the spectroscopic information of these electronic states is justified with their applicability as an intermediate state to obtain the molecular species in ultra-cold conditions by all-optical cycles.

The high resolution laser induced fluorescence spectra of the KCs and RbCs molecules were recorded by a Fourier-transform spectrometer (Brucker IFS-125HR, resolution  $0,003\text{ cm}^{-1}$ ). An Ar buffer gas was used to facilitate the appearance of the rotation relaxation lines in the spectra, thus enlarging the obtained datasets. The dependencies of a  $\Lambda$ -doubling constant  $q_v$  and a rotational constant  $B_v$  on a rotational quantum number  $J'$  have been used to select a less perturbed term values which has been included in the fit. A pointwise potential energy curves based on the inverted perturbation approach were constructed for the all three electronic states under study. The molecular constants for the  $B(1)^1\Pi$  and the  $D(2)^1\Pi$  states as well as for some vibrational levels of the near lying  $C(3)^1\Sigma^+$  state were obtained and compared with their theoretical counterparts.

Thesis consists of 146 pages, which includes 8 chapters, including introduction, 42 figures, 17 tables, and references from 162 sources.

**Key words:** Laser induced fluorescence (LIF), Fourier-transform spectroscopy (FTS), molecular spectroscopy, KCs, RbCs



## DARBĀ IZMANTOTO SAĪSINĀJUMU SARAKSTS

Saraksts sakārtots alfabētiskā secībā.

**A-b komplekss** –  $A(2)^1\Sigma^+ - b(1)^3\Pi$  komplekss

**B-b-c komplekss** –  $B(1)^1\Pi - b(1)^3\Pi - c(2)^3\Sigma^+$  komplekss

**B ← X** –  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa ierosināšana no  $X(1)^1\Sigma^+$  stāvokļa

**B → X** – fluorescence no  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa uz  $X(1)^1\Sigma^+$  stāvokli

**B → a** – fluorescence no  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa uz  $a(1)^3\Sigma^+$  stāvokli

**BO** – Borna – Openheimera (aproximācija)

**CIF** – sadursmju ierosinātā fluorescence (*collision induced fluorescence*)

**C → X** – fluorescence no  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa uz  $X(1)^1\Sigma^+$  stāvokli

**D ← X** –  $D(2)^1\Pi$  stāvokļa ierosināšana no  $X(1)^1\Sigma^+$  stāvokļa

**EDM** – elektriskā dipola moments

**FCF** – Franka – Kondona (*Frank – Condon*) faktors

**FTS** – Furjē transformāciju spektroskopija

**FT** – Furjē transformāciju (spektri)

**HL** – Honla – Londona (*Hönl – London*, faktors)

**IPA** – invertētā perturbāciju aproksimācija

**J** – rotācijas kvantu skaitlis ( $J'$  – ierosinātajam stāvoklim;  $J''$  – pamatstāvoklim)

**LIF** – lāzeru ierosinātā fluorescence

**PEL** – potenciālās enerģijas līkne

**RKR** – Ridberga – Kleina – Rīza (*Rydberg – Klein – Rees*, metode)

**stdev** – standartnovirze (*standard deviation*)

**SO** – spinorbitālā (mijiedarbība)

**v** – svārstību kvantu skaitlis ( $v'$  – ierosinātajam stāvoklim;  $v''$  – pamatstāvoklim)

# SATURS

IEVADS .....	8
2. DIVATOMU MOLEKULAS UZBŪVE UN SPEKTRU VEIDOŠANĀS.....	13
2.1. Vispārīgs molekulu apraksts.....	13
2.2. Divatomu molekulas struktūra – svārstību rotācijas enerģijas .....	14
2.2.1. Rotācijas kustība un tās enerģija .....	14
2.2.2. Svārstību kustība un tās enerģija.....	15
2.2.3. Svārstību un rotācijas kustības mijiedarbība.....	16
2.3. Molekulas enerģijas līmeņu apraksts.....	18
2.3.1. Elektronu un kodolu kustības atdalīšana.....	18
2.3.2. Borna – Openheimera tuvinājums.....	20
2.3.3. Adiabātiskais tuvinājums .....	20
2.4. Molekulu spektri un potenciālās enerģijas līknes .....	21
2.4.1. Spektra veidošanās un svārstību rotācijas pārejas.....	21
2.4.2. Potenciālās enerģijas līknes un to konstruēšanas metodes.....	23
2.4.3. Perturbācijas molekulu enerģijas līmeņu aprakstā.....	25
2.4.4. Elektronisko stāvokļu klasifikācija .....	29
3. <sup>1</sup> Π STĀVOKĻU PĒTĪJUMI, PROBLĒMAS UN TO RISINĀJUMI SĀRMU METĀLU DIVATOMU MOLEKULĀS .....	31
3.1. Vispārīgais pārskats .....	31
3.2. Ierosinātais <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> elektroniskais stāvoklis K <sub>2</sub> , Rb <sub>2</sub> un Cs <sub>2</sub> molekulās.....	32
3.3. Ierosinātais <sup>1</sup> Π elektroniskais stāvoklis heteronukleārajās K, Rb un Cs atomu saturošajās divatomu molekulās .....	34
3.4. Iepriekšējie KCs un RbCs molekulu pētījumi .....	39
3.4.1. KCs molekulas pētījumi .....	39
3.4.2. RbCs molekulas pētījumi .....	42
3.5. Kopsavilkums .....	46
4. EKSPERIMENTS UN DATU ANALĪZES METODE.....	48
4.1. Vispārīgs eksperimentālās iekārtas pārskats.....	48
4.2. Molekulāro tvaiku iegūšana.....	49
4.3. Izmantotās lāzeru iekārtas un detektēšanas sistēmas.....	50
4.4. Iegūto LIF spektru vispārīga apstrāde un analīze .....	51
5. B(1) <sup>1</sup> Π STĀVOKĻA PĒTĪJUMI KCs MOLEKULĀ [P1, P3] .....	55
5.1. LIF progresiju B(1) <sup>1</sup> Π → X(1) <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> un B(1) <sup>1</sup> Π → a(1) <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup> analīze .....	55
5.2. Perturbēto stāvokļu noteikšana .....	58

5.3. Rezultāti un analīze.....	60
5.3.1. PEL konstruēšana.....	60
5.3.2. $C(3)^1\Sigma^+$ stāvokļa pētījumi.....	68
5.4. Kopsavilkums .....	74
6. $D(2)^1\Pi$ STĀVOKĻA PĒTĪJUMI KCs MOLEKULĀ [P4].....	75
6.1. LIF progresiju $(2)^1\Pi \rightarrow X(1)^1\Sigma^+$ un $(2)^1\Pi \rightarrow a(1)^3\Sigma^+$ analīze.....	75
6.2. Perturbēto stāvokļu noteikšana.....	78
6.3. Rezultāti un analīze.....	80
6.4. Kopsavilkums .....	85
7. $B(1)^1\Pi$ STĀVOKĻIS RbCs MOLEKULĀ [P2] .....	87
7.1. LIF progresiju $B(1)^1\Pi \rightarrow X(1)^1\Sigma^+$ un $B(1)^1\Pi \rightarrow a(1)^3\Sigma^+$ analīze.....	87
7.2. Perturbēto stāvokļu noteikšana .....	90
7.3. Rezultāti un analīze.....	93
7.3.1. PEL konstruēšana.....	93
7.3.2. $C(3)^1\Sigma^+$ stāvokļa pētījumi .....	99
7.4. Kopsavilkums .....	101
8. SECINĀJUMI UN AIZSTĀVAMĀS TĒZES .....	102
IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....	105
PIELIKUMI.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
1. Pielikums Publikācijas [P1] „ $B(1)^1\Pi$ state of KCs: High-resolution spectroscopy and description of low-lying energy levels” kopija .....	119
2. Pielikums Publikācijas [P2] „Fourier-transform spectroscopy and description of low-lying energy levels in the $B(1)^1\Pi$ state of RbCs” kopija .....	128
3. Pielikums Publikācijas [P3] „Potential construction of the $B(1)^1\Pi$ state in KCs based on Fourier-transform spectroscopy data” kopija .....	136
4. Pielikums Publikācijas [P4] „Fourier-transform spectroscopy and potential construction of the $(2)^1\Pi$ state in KCs” kopija .....	140

## IEVADS

Mūsdienu zināšanas par molekulām, to uzbūvi un procesiem tajās ir balstītas aptuveni uz 200 gadu ilgiem pētījumiem šajā jomā. Dažu pēdējo desmitu gadu laikā molekulārā fizika ir kļuvusi nozīmīga ne tikai kā fizikas apakšvirziens, bet arī kā svarīgs pētījumu virziens ķīmijā un bioloģijā. Pētījumi molekulārā līmenī palīdz aprakstīt dinamikas procesus ķīmiskajās reakcijās un ķīmiskos procesus dzīvās šūnās, kas nebūtu iespējams bez precīziem pētījumiem pašās molekulās.

Molekulu spektri – relatīvās intensitātes atkarība no frekvences – sniedz informāciju par molekulu veidošanās mehānismiem un elektronisko stāvokļu veidošanos, par mijiedarbības raksturu starp dažādiem elektroniskajiem stāvokļiem ar dažādām īpašībām, kā arī par molekulu dinamiku. Molekulārā spektroskopija kā pētījuma metode parādās deviņpadsmitajā gadsimtā, kad D. Brūsters (*D. Brewster*) novēro absorbcijas līnijas NO<sub>2</sub> gāzes spektrā. Savukārt spektroskopiskie divatomu molekulu pētījumi ir aizsākušies pirms vairāk kā gadsimta un vēl joprojām ir aktuāli arī mūsdienās. Neskatoties uz šādu molekulu relatīvi vienkāršo uzbūvi, arī šajās sistēmās vēl ir daudz neatbildētu jautājumu par dažādiem procesiem molekulās. Ne tikai spektrālīnijas pozīcija, bet arī līniju platums sniedz informāciju par procesiem molekulās. Pilnīga spektra analīze divatomu molekulām var tikt izmantota molekulu modeļu veidošanai, kā arī sarežģītāku molekulu pētījumiem.

### Tēmas aktualitāte un novitāte

Sārnu metālu divatomu molekulām pēdējos gados pievērš pastiprinātu interesi, jo ir parādītas shēmas to iegūšanai ultraaukstos stāvokļos [1–15]. Šādā veidā sagatavotus atomus vai molekulas var izmantot atomu/molekulu optiskajos slazdos, astrofizikas studijās, molekulārajos lāzeros, kvantu fāzu pārejās, kvantu informācijas ierīcēs un ķīmisko reakciju koherentā kontrolē. Molekulām piemīt lielāka brīvības pakāpe nekā atomārajām gāzēm, un tieši šī iemesla dēļ molekulārās gāzes paver iespējas jaunu fizikālu parādību pētījumiem [16].

Pateicoties dažādām metodēm atomu un molekulu iegūšanai aukstos stāvokļos, strauji attīstās arī ultraaukstā ķīmija, kas pēta sadursmju izraisītās ķīmiskās reakcijas ļoti zemās temperatūrās, pie kurām ir novērojami kvantu efekti [16]. Šādas ultraaukstās sadursmes jau ir pētītas, piemēram, Li-Li<sub>2</sub> sadursmes dažādiem litija izotopiem [17], Li saturošo divatomu molekulu LiNa, LiK, LiRb un LiCs sadursmes [18]. Visvairāk ultraaukstās ķīmiskās

reakcijas ir pētītas KRb molekulai [18–21], kur tiek aplūkotas  $2AB \rightarrow A_2 + B_2$  tipa reakcijas. Tāpat aktuāla tēma ir fundamentālo konstanšu precizitātes palielināšana. Šobrīd vairākas zinātnieku grupas aktīvi strādā pie pastāvīgā elektrona elektriskā dipola momenta (EDM) mērīšanas. EDM mērījumiem izvēlas smagas, polāras molekulas to uzvedības dēļ ārējā elektriskajā laukā. Līdz šim elektrona EDM eksperimentos ir izmantotas YbF [22–25], PbO [26, 27] un ThO [28] molekulas. Labākie rezultāti sasniegti ACME grupai [28], kurā, izmantojot polāro ThO molekulu, iegūts  $d_e = (-2,1 \pm 3,7_{\text{stat}} \pm 2,5_{\text{syst}}) \cdot 10^{-29} e \text{ cm}$ , kur  $e$  – elementārlādiņš.

Īpaša interese pēdējos gados ir veltīta polārām heteronukleārām divatomu molekulām, pateicoties tām piemītošajam pastāvīgajam EDM, kurš rodas nevienmērīgā lādiņu sadalījuma dēļ molekulā. Šādās molekulās sasniegts vislielākais progress pētījumos pie superzemām (zem 1  $\mu\text{K}$ ) temperatūrām, kad molekulu termiskā kustība ir 'iesaldēta' un tās var tikt manipulētas ar ārējo elektrisko lauku. Šādas sistēmas ir perspektīvas, piemēram, lai izveidot robustus kvantu informācijas nesējus kvantu datoriem. Publikācijā [29] autori ir mēģinājuši izskaidrot vienu no veidiem, kur šī īpašība varētu tikt izmantota kubitu (*qubit*) konstruēšanā, manipulējot aukstas KCs molekulas. Tās šajā gadījumā varētu izrādīties visefektīvākās, taču autori arī atzīst, ka tehnisku iemeslu dēļ, vienkāršāk sākotnējā modelī būtu izmantot aukstas RbCs molekulas.

Lai veiksmīgi iegūtu ultraaukstu atomu/molekulu kvantu gāzes ir nepieciešamas zināšanas par atomu/molekulu svārstību rotācijas struktūru un pārejas varbūtībām. RbCs molekulu iegūšana pie zemām temperatūrām ( $\mu\text{K}$ ) ar fotoasociācijas metodi ir parādīta [2–4]. Ideja šīm shēmām ir salīdzinoši vienkārša: atsevišķi atdzesēti atomi, kuri atrodas tripleta pamatstāvoklī  $a(1)^3\Sigma^+$ , tiek ierosināti sajauktā ierosinātā stāvoklī, piemēram,  $B(1)^1\Pi$  stāvoklī, kuram ir tripleta piemaisījums no  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvokļa [2, 4, 5]. Tālāk molekulas spontānās emisijas rezultātā atgriežas singleta pamatstāvoklī  $X(1)^1\Sigma^+(v'' = 0, J'' = 0)$  līmenī.

Kā tiks parādīts turpmākajās nodaļās, tad KCs un RbCs molekulām līdz šim nav pieejama informācija, kas iegūta no eksperimentāliem spektroskopiskajiem pētījumiem, par svārstību rotācijas līmeņiem un to sagaidāmo mijiedarbību ar blakus esošo elektronisko stāvokļu svārstību rotācijas līmeņiem ierosinātajiem singleta  $\Pi$  stāvokļiem. Šiem elektroniskajiem stāvokļiem ir pieejami tikai teorētiskie *ab initio* aprēķini – KCs [30–32] un RbCs [33–39], kuru precizitāte (raksturīgā kļūda daži desmiti  $\text{cm}^{-1}$ ) atpauk no spektrālo mērījumu precizitātes – aptuveni simtdaļa  $\text{cm}^{-1}$ .

Apkopojot iepriekš minēto, var secināt, ka aktuāla ir precīzas spektroskopiskās informācijas iegūšana par zemākajiem ierosinātajiem KCs  $B(1)^1\Pi$  un  $D(2)^1\Pi$  un RbCs  $B(1)^1\Pi$  elektroniskiem stāvokļiem. Izmantojot lāzera ierosināto fluorescenci (LIF) kopā ar augstas izšķirtspējas Furjē transformācijas spektroskopiju (FTS), ir iespējams iegūt detalizētu informāciju par ierosināto stāvokļu svārstību rotācijas enerģijas līmeņiem un ar lielu precizitāti konstruēt atbilstošo elektronisko stāvokļu potenciālās enerģijas līknes (PEL).

## Darba mērķis un uzdevumi

### Darba mērķis

Izmantojot augstas izšķirtspējas Furjē transformācijas spektroskopijas mērījumus, iegūt enerģijas termu vērtības KCs un RbCs molekulu  $B(1)^1\Pi$  un  $D(2)^1\Pi$  elektroniskajiem stāvokļiem un konstruēt šo stāvokļu potenciālās enerģijas līknes, kā arī iegūtos rezultātus salīdzināt ar esošajiem teorētiskajiem aprēķiniem.

### Darba uzdevumi:

- Uzņemt augstas izšķirtspējas LIF Furjē spektrus, ierosinot  $B(1)^1\Pi$  un  $D(2)^1\Pi$  stāvokļus KCs un RbCs molekulās.
- Izmantojot pieejamo informāciju par pētāmo molekulu pamatstāvokli  $X(1)^1\Sigma^+$ , veikt datu analīzi, iegūstot ierosinātā stāvokļa svārstību rotācijas līmeņu enerģijas vērtības plašā diapazonā.
- Noteikt  $\Lambda$ -dubultošanās konstantes ( $q$ -faktoros) un rotācijas konstantes  $B_v$  novērotajiem svārstību rotācijas līmeņiem un, balstoties uz to atkarībām no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$ , noteikt no perturbācijām relatīvi brīvos apgabalus, kuru termu vērtības tālāk izmantot potenciālu konstruēšanā.
- Izmantojot invertēto perturbāciju aproksimāciju (IPA), konstruēt PEL ierosinātajiem elektroniskajiem stāvokļiem un novērtēt to korektumu, kā arī noteikt šo stāvokļu molekulārās konstantes un salīdzināt izmantoto metožu efektivitāti.
- Iespēju robežās iegūt informāciju un izdarīt secinājumus par  $B(1)^1\Pi$  perturbējošajiem stāvokļiem un mijiedarbības raksturu ar tiem.

## Darba rezultātu aprobācija

Publikācijas, kuras citētas SCI datu bāzēs:

- P1.** I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, and R. Ferber  *$B(1)^1\Pi$  state of KCs: High-resolution spectroscopy and description of low-lying energy levels*, Journal of Chemical Physics **136** (6), 064304, 9 lpp., (02/2012), (ietekmes faktors: 3,017; Q1);
- P2.** I. Birzniece, O. Docenko, O. Nikolayeva, M. Tamanis, and R. Ferber *Fourier-transform spectroscopy and description of low-lying energy levels in the  $B(1)^1\Pi$  state of RbCs*, Journal of Chemical Physics **138** (15), 154304, 8 lpp., (04/2013), (ietekmes faktors: 3,017; Q1);
- P3.** I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, and R. Ferber *Potential construction of the  $B(1)^1\Pi$  state in KCs based on Fourier-Transform spectroscopy data*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer **151**, 4 lpp., (01/2015), (ietekmes faktors: 2,768; Q2);
- P4.** I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, and R. Ferber *Fourier-Transform spectroscopy and potential construction of the  $(2)^1\Pi$  state in KCs*, Journal of Chemical Physics **142** (13), 134309, 6 lpp., (04/2015), (ietekmes faktors: 3,017; Q1).

Rezultāti publiski prezentēti un publicēti sekojošos koferenču izdevumos:

- KP1.** I. Birzniece, M. Tamanis, O. Nikolayeva, R. Ferber *High resolution spectroscopy and potential construction for lowest vibrational levels of  $B^1\Pi$  state in KCs*, Developments in optics and communications 2011 (DOC 2011), Book of abstracts (p 14), April 28–30, Riga, Latvia (2011), [P1];
- KP2.** I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, and R. Ferber *Fourier transform spectroscopy and potential construction for low vibrational levels of  $B^1\Pi$  state in KCs*, The 43rd Conference of the European Group for Atomic Systems (EGAS43), Abstracts (p 165), University of Fribourg, Fribourg, Switzerland, June 28–July 2 (2011), [P1];
- KP3.** I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber *Fourier transform spectroscopy and molecular constants for low vibrational levels of  $B^1\Pi$  state in KCs*, The 22nd Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France (2011), [P1];
- KP4.** I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber *High resolution spectroscopy and description of low-lying energy levels of RbCs  $B^1\Pi$  state*, Developments in optics and communications 2012 (DOC 2012), Book of abstracts (p 24), April 12–14, Riga, Latvia (2012), [P2];

- KP5.** I. Birzniece, O.Docenko, O. Nikolayeva, M. Tamanis, and R. Ferber „*Fourier transform spectroscopy of  $B^1\Pi$  state in RbCs*” The 44th Conference of the European Group for Atomic Systems (EGAS44), Europhysics conference abstracts (Book of abstracts) (p 157), University of Gothenburg, Gothenburg, Sweden, 9–13 July (2012), [P2];
- KP6.** Inese Birzniece, Olga Docenko, Olga Nikolayeva, Maris Tamanis, and Ruvin Ferber *High resolution spectroscopy and description of low-lying energy levels of  $B(1)^1\Pi$  state in RbCs*, The 22nd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Book of abstracts (p 122), Prague, Czech Republic, September 4–8 (2012), [P2];
- KP7.** R. Ferber, I. Birzniece, O. Docenko, Z. Harceva, O. Nikolayeva, M. Tamanis *Fourier-transform spectroscopy and point-wise potentials of the  $B(1)^1\Pi$  states in KCs and RbCs*, The 23rd Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS2013), Book of abstracts (p 267), Budapest – Hungary, August 25–30 (2013), [P1, P2];
- KP8.** Inese Birzniece, Olga Nikolayeva, Maris Tamanis, and Ruvin Ferber *High resolution laser spectroscopy and potential construction of low-lying  $^1\Pi$  electronic states in KCs and RbCs molecules*, The 11th International Young Scientist conference Developments in Optics and Communications 2015 (DOC 2015), Book of abstracts (p 28), April 8–10, Riga, Latvia (2015), [P1–P4];
- KP9.** I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis and R. Ferber *The  $(2)^1\Pi$  state in KCs: Fourier-transform spectroscopy and potential construction*, The 47th Conference of the European Group for Atomic Systems (EGAS2015), Book of abstracts (p 128), University of Latvia, Latvia, Riga, July 14–17 (2015), [P4].

Rezultāti publiski prezentēti sekojošās konferencēs:

- K1.** „Latvijas Universitātes 69. konference”, Rīga, Latvija, 2011, [P1].
- K2.** „Latvijas Universitātes 72. konference”, Rīga, Latvija, 2014, [P1, P2].
- K3.** „Latvijas Universitātes 73. konference”, Rīga, Latvija, 2015, [P1–P4].



## 2. DIVATOMU MOLEKULAS UZBŪVE UN SPEKTRU VEIDOŠANĀS

Par pirmo sārnu metālu divatomu molekulu spektroskopisko pētījumu var uzskatīt nātrija tvaiku pētījumus ar fokusētiem saules stariem 1891. gadā, kad bez intensīvajām Na D līnijām, novēroja arī intensīvu fluorescences spektru dzeltenajā apgabalā [40]. Taču molekulu spektroskopijas straujā attīstība sākās ar lāzera izgudrošanu sešdesmitajos gados un tā pielietojuma spektroskopijā paplašināšanos kopš tā laika.

Šajā nodaļā ir apkopota informācija no dažādiem literatūras avotiem [41–47] par vispārīgo molekulu uzbūvi, to svārstību un rotācijas kustību un molekulāro enerģijas līmeņu aprakstu dažādos tuvinājumos, koncentrējoties uz aprakstu tieši divatomu molekulu gadījumā.

### 2.1. Vispārīgs molekulu apraksts

Molekula, kuru veido  $K$  kodoli (kodolu masas  $M_k$  un lādiņi  $Z_k e$ ) un  $N$  elektroni (elektronu masa  $m$  un lādiņš  $e$ ), stāvoklī ar kopējo enerģiju  $E$  ir aprakstīta ar Šrēdingera vienādojumu

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

kur Hamiltoniānis  $\hat{H}$  ir summa no kinētiskās enerģijas operatora  $\hat{T}$  un potenciālās enerģijas  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = V_{kod,kod} + V_{kod,el} + V_{el,el}$ , kur pirmais saskaitāmais apraksta Kulona atgrūšanos starp diviem kodoliem, otrais saskaitāmais apraksta pievilkšanos starp kodolu un elektronu un trešais – raksturo atgrūšanos starp elektroniem.

Šajā aprakstā nav ņemta vērā elektronu un kodolu spinu ietekme visos mijiedarbības procesos, jo to radītās izmaiņas molekulārajās enerģijas līmeņos ir ļoti mazas salīdzinot ar kopējo kinētisko un potenciālo enerģiju. Līdz ar to spinu radītie efekti var tikt aplūkoti kā nelielas Šrēdingera vienādojuma perturbācijas [41].

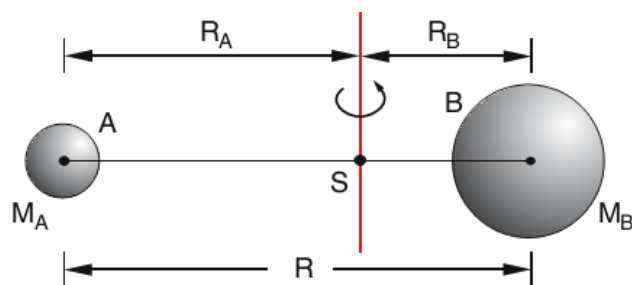
## 2.2. Divatomu molekulas struktūra – svārstību rotācijas enerģijas

### 2.2.1. Rotācijas kustība un tās enerģija

Divatomu molekulu (2.1. attēls) var aprakstīt, kā divus savstarpēji saistītus atomus ar masām  $M_A$  un  $M_B$ . Pirmajā tuvinājumā var pieņemt, ka molekulai rotējot tās starpkodolu attālums starp atomiem nemainās (cieta rotatora modelis). Tādā gadījumā molekulas rotācijas enerģija tā līdzsvara stāvoklī pie starpkodola attāluma  $R_e$  izsakās šādi:

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_e^2}, \quad (2.2)$$

kur  $J$  ir rotācijas kvantu skaitlis un [42].



2.1. attēls. Shematiski attēlota divatomu molekula [43].

Reālā molekulā tās rotācijas dēļ starpkodolu attālums  $R$  mainās – pieaugot rotācijas ātrumam centrālās spēku dēļ palielinās arī starpkodolu attālums [41, 42]. Šādas sistēmas kopējā rotācijas enerģija

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} + \frac{1}{2}k(R-R_e)^2, \quad (2.3)$$

kur  $M = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ ,  $R$  ir starpkodolu attālums un  $R_e$  ir starpkodolu attālums līdzsvara stāvoklī. (2.3) izvirzot rindā un izsakot termu vērtībās, iegūst

$$F_{rot}(J) = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 + H_e J^3(J+1)^3 \mp \dots \quad (2.4a)$$

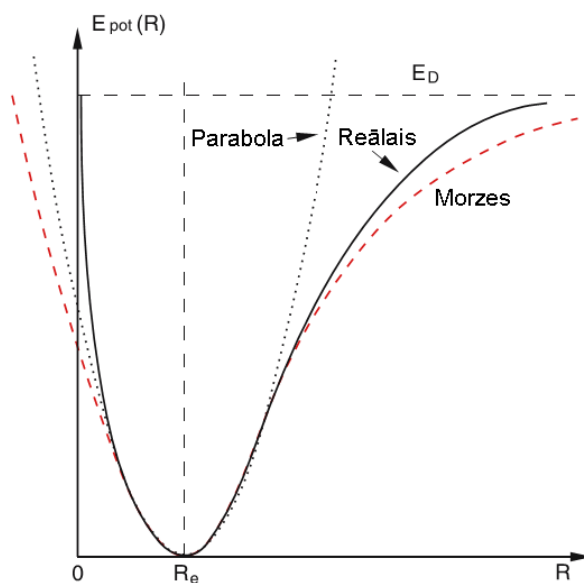
ar rotācijas konstantēm

$$\begin{aligned}
 B_e &= \frac{\hbar}{4\pi k c M R_e^2} \\
 D_e &= \frac{\hbar^3}{4\pi k c M^2 R_e^6} \\
 H_e &= \frac{3\hbar^5}{4\pi c k^2 M^3 R_e^{10}}
 \end{aligned}
 \tag{2.4b}$$

Ietekmi uz molekulu rotāciju rada arī elektronu kustība. Vienkāršā gadījumā visa elektronu čaula var tikt uzskatīta par nemainīgu lādiņa sadalījumu, kas rotē ap  $z$ -asi. Tādā gadījumā molekula var tikt aprakstīta kā simetrisks vilciņš, kuram piemīt elektronu čaulas (rotē ap  $z$ -asi) inerces moments  $I_1$  un molekulas (kodolu un elektronu rotācija ap asi, kura perpendikulāra  $z$ -asij) inerces moments  $I_2$  [42].

### 2.2.2. Svārstību kustība un tās enerģija

Divatomu molekulā katrs atoms kustas starpkodolu ass virzienā harmoniskā kustībā un starpkodolu attālums laikā mainās pēc sinusa [43] vai kosinusa funkcijas, atkarībā no sākuma nosacījumiem [42]. Šāda divu atomu kustība var tikt reducēta uz viena masas punkta svārstībām ap līdzsvara stāvokli, t.i., uz harmoniska oscilatora modeli [43], kura svārstību līmeņi atrodas vienādā attālumā viens no otra un zemākais svārstību līmenis ir  $E(0) = \frac{1}{2}\hbar\omega$ .



2.2. attēls. Paraboliskā un Morzes potenciāla salīdzinājums ar reālo (eksperimentālo, empīrisko) potenciālu [42].

Harmoniskam oscilatoram piemīt parabolisks potenciāls. Lai arī reālais divatomu molekulas potenciāls ir tuvu parabolai, tas atšķiras no paraboliskā apraksta pie lielām  $|R - R_e|$  vērtībām (2.2. attēls). Šajā attēlā arī var redzēt, ka labāks tuvinājums ir Morzes potenciāla funkcija

$$E_{pot}(R) = E_D [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2. \quad (2.5)$$

Ievietojot (2.5) Šrēdingera vienādojuma radiālajā daļā, varam iegūt tā precīzu analītisku risinājumu. Līdz ar to enerģijas īpašvērtības ir

$$E_{vib}(v) = \hbar\omega_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2\omega_0^2}{4E_D} \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.6a)$$

ar enerģijas starpībām starp svārstību līmeņiem

$$\Delta E(v) = E_{vib}(v+1) - E_{vib}(v) = \hbar\omega \left[ 1 - \frac{\hbar\omega}{2E_D} (v+1) \right], \quad (2.6b)$$

kur  $E_D$  ir nekustīgas molekulas disociācijas enerģija. No (2.6a) un (2.6b) formulām izriet, ka svārstību līmeņi nav vienādos attālumos viens no otra, bet to savstarpējais attālums samazinās, pieaugot svārstību kvantu skaitlim  $v$ , taču tikai galīgs skaits svārstību līmeņu ietilpst saistītā molekulārā stāvokļa potenciālajā bedrē. Atbilstošās termu vērtības  $T_v = \frac{E_v}{hc}$  ir

$$T_{vib}(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.7a)$$

ar svārstību konstantēm [43]:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{\omega_0}{2\pi c} \\ \omega_e x_e &= \frac{\hbar\omega_0^2}{8\pi c E_D} = \omega_e^2 \cdot \frac{hc}{4E_D} \end{aligned} \quad (2.7b)$$

### 2.2.3. Svārstību un rotācijas kustības mijiedarbība

Reāla molekula var vienlaicīgi gan rotēt, gan svārstīties [42]. Tāpēc mums jāaplūko modelis, kurā vienlaicīgi norisinās šīs abas kustības – svārstību rotatora modelis [43]. Tā kā svārstību frekvence ir par dažām kārtām lielāka nekā rotācijas frekvence, tad molekula veic vairākas svārstības vienas rotācijas laikā. Tas nozīmē, ka starpkodola attālums periodiski

mainās vienas rotācijas laikā [42]. Kopējai enerģijai  $E = E_{rot} + E_{vib} + E_{pot}$  svārstību rotatoram jābūt nemainīgai, tāpēc notiek vienmērīga enerģijas maiņa starp svārstību, rotācijas un potenciālo enerģiju.

Kad aplūko rotācijas enerģiju molekulai, kura svārstās, tad notiek vidējošana laikā pa vairākiem svārstību periodiem. Tā kā  $|\psi_{vib}(R)|^2 dR$  ir varbūtība kodolam atrasties pie starpkodolu attāluma intervālā starp  $R$  un  $R + dR$ , tad sagaidāmā vidējā vērtība starpkodolu attālumam ir  $\langle R \rangle = \int \psi_{vib}^* R \psi_{vib} dR$  un  $\left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle = \int \psi_{vib}^* \frac{1}{R^2} \psi_{vib} dR$ . Sekojoši vidējā rotācijas enerģija

$$\langle E_{rot} \rangle = \frac{J(J+1)\hbar}{2M} \int \psi_{vib}^*(v, R) \frac{1}{R^2} \psi_{vib}(v, R) dR . \quad (2.8)$$

Lai izteiktu rotācijas terma vērtības ar rotācijas konstanti, definējam no svārstībām atkarīgu vidējotu rotācijas konstanti:

$$B_v = \frac{\hbar}{4\pi c M} \int \psi_{vib}^*(v, R) \frac{1}{R^2} \psi_{vib}(v, R) dR , \quad (2.9a)$$

$$\text{kur Morzes potenciālam (2.5) } B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) . \quad (2.9b)$$

Līdzīgā veidā definējam arī vidējotu centrālās konstanti

$$D_v = \frac{\hbar^3}{4\pi^2 c M^2} \int \psi_{vib}^* \frac{1}{R^6} \psi_{vib} dR , \quad (2.10a)$$

$$\text{kur Morzes potenciālam (2.5) } D_v = D_e - \beta_e \left( v + \frac{1}{2} \right) . \quad (2.10b)$$

Svārstību funkcijas (2.9a) izteiksmē nav zināmas, līdz ar to vispārīgajam potenciālam rotācijas konstante  $B_v$  ir izvirzīta rindā:

$$B_v = B_e + \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots , \quad (2.9c)$$

un analogiski arī centrālās (centrifugālā) konstante [41]

$$D_v = D_e + \beta_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \delta_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots . \quad (2.10c)$$

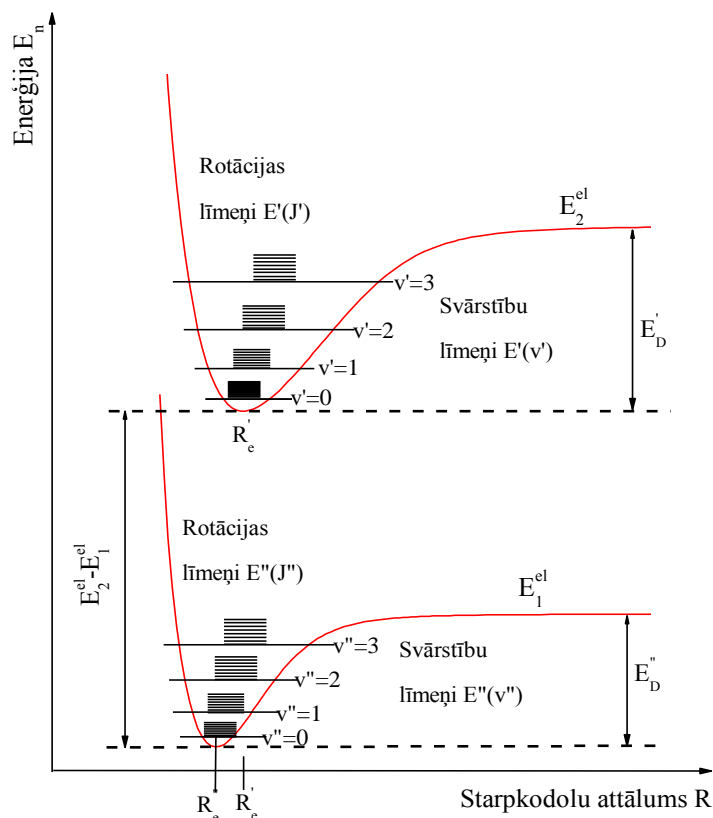
Atbilstoši termu vērtības svārstību rotācijas līmenim ir šādas:

$$T(v, J) = T_e + \left[ \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e z_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots \right] + \left[ B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots \right] , \quad (2.11a)$$

kuras Morzes potenciālam (2.5) aprakstās ar

$$T^{Morze}(v, J) = T_e + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2. \quad (2.11b)$$

Izteiksmē (2.11b) tikai piecas konstantes apraksta visus enerģijas līmeņus  $(v, J)$ , kuriem var izmantot Morzes funkcijas aproksimāciju [42]. Termu vērtībām (2.11a) atbilstošās enerģijas līmeņu diagramma ir redzama 2.3. attēlā [41].



2.3.attēls. Svārstību un rotācijas līmeņi divatomu molekulai divos dažādos elektroniskajos stāvokļos [42].

## 2.3. Molekulas enerģijas līmeņu apraksts

### 2.3.1. Elektronu un kodolu kustības atdalīšana

Savas lielās masas dēļ kodoli molekulā kustās daudz lēnāk nekā elektroni [42]. Līdz ar to elektronu mākonis spēj gandrīz nekavējoties pārkārtoties atbilstoši kodolu kustībai. Citiem vārdiem, katrai kodolu konfigurācijai  $R$  eksistē labi definēts elektronu sadalījums, kuru apraksta viļņu funkcija  $\phi_n^{el}(r, R)$  atbilstošajam elektroniskajam stāvoklim  $\langle n |$  un kurš ir atkarīgs no visu kodolu novietojuma, bet ne no kodolu kustības ātruma.

Kamēr kodolu kinētiskā enerģija ir maza salīdzinot ar elektronu enerģiju, mēs varam uzskatīt to kā perturbāciju molekulai, kurai ir nemainīgs kodolu novietojums ( $R = \text{konst.}$ ) un kodolu kinētiskā enerģija ir vienāda ar nulli. Hamiltoniānis šādā gadījumā ir

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \text{ kur } \hat{H}_0 = \hat{T}_{el} + V \text{ un } \hat{H}' = \hat{T}_{kod}. \quad (2.12)$$

Neperturbētais Šrēdingera vienādojums

$$\hat{H}_0 \phi^{el}(r, R) = E^{(0)}(R) \phi^{el}(r, R) \quad (2.13)$$

aparaksta molekulu, kurai ir fiksēts kodolu novietojums. Izteiksmes (2.13) atrisinājuma viļņu funkcijas  $\phi_n^{el}(r, R)$  kvadrāts šādai fiksētai kodolu sistēmai aparaksta elektronu lādiņu sadalījumu elektroniskajā stāvoklī  $|n\rangle$  ar enerģiju  $E_n^{(0)}(R)$ , kur  $n$  apzīmē dažādus elektroniskos stāvokļus nekustīgai molekulai.  $\phi_n^{el}(r, R)$  ir atkarīga tikai no elektronu koordinātēm  $\vec{r}$ , bet kodolu koordinātes  $\vec{R}$  ir kā parametri.

(2.13) atrisinājums  $\phi_n^{el}(r, R)$  varam izvēlēties tā, lai tie veido perpendikulāru bāzes funkciju kopu. Tādā gadījumā katru Šrēdingera vienādojuma (2.1) atrisinājumu var uzrakstīt kā izvirkzījumu rindā pēc  $\phi_n^{el}(\vec{r}, \vec{R})$ :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_m \chi_m(\vec{R}) \phi_m^{el}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.14)$$

kur izvirkzījumu koeficienti  $\chi_m(\vec{R})$  ir atkarīgi tikai no kodolu koordinātēm. Tālāk ievietojot (2.14) Šrēdingera vienādojumā (2.1), pēc tam (2.1) pareizinot ar kompleksi saistīto elektronu viļņu funkciju un nointegrējot pēc elektronu koordinātēm  $\vec{r}$  un izmantojot (2.12) un (2.13), iegūst vienādojumu

$$(E_n^{(0)}(R) + \hat{H}') \chi_n(R) + \sum_m c_{nm} \chi_m(R) = E \chi_n \quad (2.15)$$

kodolu viļņu funkciju aprēķinam.

Vienādojumi (2.13) un (2.15) veido saistītu vienādojumu sistēmu elektronu viļņu funkcijām  $\phi$  un kodolu viļņu funkcijām  $\chi_n$ , kura ir ekvivalenta Šrēdingera vienādojumam un kurā mijiedarbību raksturo ar koeficientiem  $c_{nm}(\phi)$ :

$$c_{nm}(\phi) = \int \phi_n^* \hat{H}' \phi_m d\vec{r} - \frac{\hbar^2}{2} \left[ \int \phi_n^* \sum_k \frac{1}{M_k} \frac{\partial}{\partial R_k} \phi_m d\vec{r} \right] \frac{\partial}{\partial R_k}. \quad (2.16)$$

Koeficienti  $c_{nm}$  ir mijiedarbības matricas elementi (mazi salīdzinoši ar  $E_n^{(0)} + H'$ ), kuri aparaksta kā dažādi elektroniskie stāvokļi  $\phi_n$  un  $\phi_m$  ir savstarpēji saistīti caur kodolu kustību [41].

### 2.3.2. Borna – Openheimera tuvinājums

Borna – Openheimera (BO) tuvinājumā tiek pieņemts, ka  $c_{nm} = 0$ , tas ir, mijiedarbība starp kodolu kustību un elektronu sadalījumu netiek ņemta vērā. Līdz ar to vienādojums (2.15) reducējas uz

$$[\hat{H}' + E_n^{(0)}(R)]\chi_n(R) = E\chi_n(R), \quad (2.17)$$

kas arī ir Šrēdingera vienādojums kodolu viļņu funkcijai  $\chi_n(R)$  tā elektroniskajā stāvoklī  $\langle n |$ . Savukārt Hamiltoniānis

$$\hat{H}' + E_n^{(0)}(R) = \hat{H}_{kod} = \hat{T}_{kod} + U_n(R) \quad (2.18)$$

ir summa no kodolu kinētiskās enerģijas un potenciālās enerģijas  $U_n(R)$ , kura nekustīgā molekulā ir vienāda ar kopējo enerģiju  $E_n^0(R)$ . Katram elektroniskajam stāvoklim  $\phi_n^{el}$  ar enerģiju  $E_n^0(R)$  eksistē atrisinājumu funkciju kopa  $\chi_{nv}$ , kuru var uzskatīt par kodola viļņu funkciju elektroniskajam stāvoklim  $\phi_n^{el}$  un kura apraksta dažādus svārstību līmeņus  $v$ .

Tātad BO tuvinājumā Šrēdingera vienādojums (2.1) ir sadalīts divos nesaistītos vienādojumos

$$\begin{aligned} \hat{H}_0\phi_n^{el}(r) &= E_n^{(0)}\phi_n^{el}(r) \\ (\hat{T}_{kod} + E_n^{(0)})\chi_n(R) &= E_{n,i}\chi_{n,i}(R) \end{aligned} \quad (2.19)$$

un tikai BO tuvinājumā ir iespēja runāt par elektroniskajiem stāvokļiem  $|n\rangle$  un kodola stāvokļiem  $|i\rangle$ . Kopējā viļņu funkcija molekulārajam stāvoklim  $|n,i\rangle$

$$\Psi_{n,i}(\vec{r}, \vec{R}) = \phi_n^{el}(\vec{r}) \times \chi_{n,i}(\vec{R}) \quad (2.20)$$

ir iespējama šādā formā tāpēc, ka netiek ņemta vērā kodolu un elektronu kustības mijiedarbība [41].

### 2.3.3. Adiabātiskais tuvinājums

Izteiksmē (2.16) aprakstītie matricas elementi, kuri netiek ņemti vērā BO tuvinājumā, var tikt sadalīti divās grupās – diagonālie elementi  $c_{nn}$  un nediagonālie elementi



$c_{nm}$  ( $n \neq m$ ) . Aplūkojot tikai diagonālos elementus, no vienādojuma (2.16) iegūstam izteiksmi

$$c_{nn} = \int \phi_n^{el*} \hat{H}' \phi_n^{el} dr = \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \int \left( \frac{\partial \phi_n^{el}}{\partial R_N} \right)^2 dr. \quad (2.21)$$

Ja mēs izteiksmi (2.21) ievietojam izteiksmē (2.15) (vēl joprojām neņemot vērā nediagonāles elementus  $c_{nm}$ ), iegūstam izteiksmi

$$[\hat{H}' + U'_n(R)]\chi_n = E\chi_n \quad (2.22)$$

adiabātiskajam tuvinājumam, kur potenciāls

$$U'_n(R) = E_n^{(0)}(R) + \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \int \left( \frac{\partial \phi_n^{el}}{\partial R_N} \right)^2 dr \quad (2.23)$$

atšķiras no BO potenciāla  $E_n^{(0)}(R)$  ar to, ka satur papildus saskaitāmo, kurš raksturo atkarību no kodola masām.

Ja nediagonālie elementi ir nozīmīgi, tad adiabātiskais tuvinājums vairs nav spēkā un mēs nevaram atdalīt elektronu un kodolu kustības [41].

## 2.4. Molekulu spektri un potenciālās enerģijas līknes

### 2.4.1. Spektra veidošanās un svārstību rotācijas pārejas

Elektromagnētiskais starojums var tikt emitēts vai absorbēts ar frekvenci  $\nu = \frac{\Delta E}{h}$ , ja notiek pāreja  $E_i(n_i, \Lambda_i, \nu_i, J_i) \leftrightarrow E_k(n_k, \Lambda_k, \nu_k, J_k)$  starp molekulārajiem stāvokļiem  $|i\rangle$  un  $|k\rangle$ . Vai šī pāreja ir reāli iespējama, ir atkarīgs no pārejas varbūtības, kura proporcionāla dipola matricas elementa  $M_{ik}$  pilnajam kvadrātam.

Dipola matricas elements pārejām starp diviem molekulārajiem stāvokļiem ar viļņu funkcijām  $\psi_i$  un  $\psi_k$  ir sekojošs:

$$M_{ik} = \iint \psi_i^* \vec{p} \psi_k d\tau_{el} d\tau_N. \quad (2.24)$$

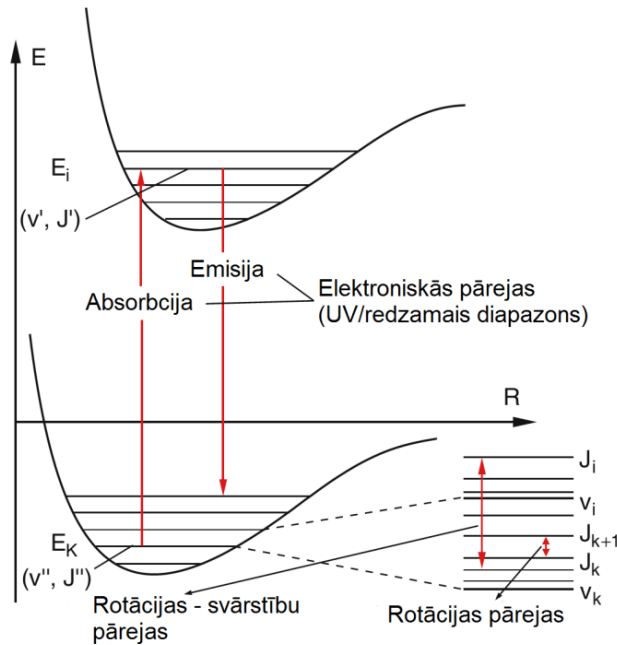
Integrēšana notiek pa visām  $3(Z_A + Z_B)$  elektronu koordinātēm un pa visām 6 kodolu koordinātēm. Bieži vien pārejās ir iesaistīt tikai viens elektrons. Šajā gadījumā, integrējot pēc  $d\tau_{el}$ , ir jāņem vērā tikai šī iesaistītā elektrona koordinātes. Dipola operators

$$\vec{p} = -e \sum_i \vec{r}_i + e(Z_A \vec{R}_A + Z_B \vec{R}_B) = \vec{p}_{el} + \vec{p}_N \quad (2.25)$$

ir atkarīgs no pārejā iesaistītā elektrona koordinātēm un kodola koordinātēm.

Ir iespējami divi gadījumi (sk. 2.4. attēlu):

1. pārejas starp diviem līmeņiem  $|i\rangle$  un  $|k\rangle$ , kuri pieder vienam un tam pašam elektroniskajam stāvoklim ( $\phi_i = \phi_k$ ), tad matricas elements  $M_{ik} = \int \chi_{i,N} \vec{p}_N \chi_{k,N} d\tau_N$  ir atkarīgs tikai no kodola koordinātēm;
2. pārejas starp līmeņiem divos atšķirīgos elektroniskajos stāvokļos – matricas elements ir  $M_{ik} = \int \chi_i^* \left[ \int \phi_i^* \vec{p}_{el} \phi_k d\tau_{el} \right] \chi_k d\tau_N = \int \chi_i^* M_{ik}^{el}(R) \chi_k d\tau_N$ .



2.4. attēls. Shematiski attēlotas iespējamās pārejas starp molekulas svārstību rotācijas līmeņiem [42].

Spontānās pārejas varbūtība ir  $|M_{ik}|^2$  un spektrālīnijas intensitāti varam iegūt sekojoši:

$$I(n_i, v_i, J_i \leftrightarrow n_k, v_k, J_k) \propto |M_{ik}^{el}|^2 \cdot FCF(v_i, v_k) \cdot HL(J_i, J_k) . \quad (2.26)$$

Pirmais reizinātājs (2.26) dod varbūtību elektronu pārejām no stāvokļa  $|i\rangle$  uz stāvokli  $|k\rangle$ .

Otrs reizinātājs

$$FCF(v_i, v_k) = |\psi_{vib}(v_i) \cdot \psi_{vib}(v_k) dR|^2 , \quad (2.27)$$

raksturo svārstību viļņu funkciju  $\psi_{vib}(v_i)$  un  $\psi_{vib}(v_k)$  pārklāšanos augstākajā un zemākajā elektroniskajā stāvoklī. Savukārt trešais rezinātājs

$$HL(J_i, J_k) = \left| Y_{J_i}^{M_i} \cdot Y_{J_k}^{M_k} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \right|^2, \quad (2.28)$$

kurš ir atkarīgs no rotācijas leņķiskā momenta un tā novietojuma telpā, raksturo emitētā starojuma telpisko sadalījumu.

Fluorescences pārejas ir iespējamās, ja visi izteiksmē (2.26) ietilpstošie rezinātāji ir atšķirīgi no nulles [42].

#### 2.4.2. Potenciālās enerģijas līknes un to konstruēšanas metodes

Adiabātiskā tuvinājumā elektroniskā enerģija  $E_n^{el}(\vec{R})$  var tikt aplūkota kā potenciālās enerģijas virsma telpā, kuru veido kodolu koordinātes. Divatomu molekulu gadījumā potenciālā enerģija var tikt reducēta uz funkciju  $E_n^{el}(R)$ , kas ir atkarīga tikai no viena mainīgā, proti, starpkodolu attāluma  $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$  [41]. Šādā gadījumā potenciālās enerģijas virsmas tiek sauktas par potenciālas enerģijas līknēm (PEL), lai arī, reālas molekulas apraksta gadījumā,  $E_n^{el}(R)$  izteiksmē tiek iekļauta ne tikai potenciālā enerģija, bet arī laikā vidējota elektronu kinētiskā enerģija. No (2.19) izteiksmēm  $E_n^{el}$  var tikt uzskatīts par potenciālu, kurā kustās kodols. Taču jāuzsver, ka PEL neatbilst konkrētam fizikāli novērojamam lielumam. Tas ir konceptuāls lielums, kurš iegūts no specifiskiem pieņēmumiem definējot BO tuvinājuma modeli molekulu sistēmu aprakstam un tā izpildīšanos [42].

PEL konstruēšanai izmanto gan teorētiskas, gan uz eksperimentāliem datiem balstītas metodes. Šobrīd viena no precīzākajām metodēm teorētisko PEL rēķināšanai ir *ab initio* (no latīņu valodas – *no sākuma*) aprēķini, kuri nav balstīti uz konkrētiem pieņēmumu modeļiem, bet kuros izmanto skaitliskus risinājumus Šrēdingera vienādojumam (2.1). Lai pēc iespējas precīzāk aprakstītu reālu molekulu, ir nepieciešams veikt papildus pieņēmumus par viļņu funkcijām vai Hamiltoniāni, ar kuriem varētu optimizēt aprēķinu veikšanu. Viļņu funkcijas parasti izvēlas kā lineāras kombinācijas no pamatoti izvēlētām bāzes funkcijām. Vislielāko izaicinājumu aprēķinu efektivitātei rada elektrona-elektrona mijiedarbības (ietilpst Hamiltoniānī) raksturošana. Viens variants ir šo mijiedarbību neņemt vērā, taču tas noved pie lielām enerģijas vērtību kļūdām. Otrs variants ir šo mijiedarbību ņemt vērā, iekļaujot

vidējo vērtību no visiem elektroniem (Hartrī–Foka (*Hartree–Fock*) metode). *Ab initio* aprēķinos izmanto apvienoto Hartrī–Foka konfigurāciju mijiedarbības (no angļu val. *Hartree–Fock configuration interaction*) metodi, kurā kopējā daudzelektronu viļņu funkcija ir lineāra kombinācija no Sleitera (*Slater*) determinantiem un atbilstošās konfigurācijas ir izvēlētas atbilstoši simetrijas un fizikālām viļņu funkciju īpašībām [41].

1932.gadā J. L. Danhems (*J. L. Dunham*) publicē enerģijas līmeņu aprakstu svārstoša rotatora (*rotating vibrator*) modelim [44], kurā molekulas var aprakstīt ar izvirzījumu polinomu rindā un konkrēto molekulas elektronisko stāvokli raksturo polinoma izvirzījuma koeficienti – Danhema koeficienti. Arī Danhema (*Dunham*) enerģijas formula

$$E_{v,J} = \sum_{l,m=0}^{l_{\max},m_{\max}} Y_{lm} \left( v + \frac{1}{2} \right)^l [J(J+1)]^m \quad (2.29)$$

ir balstīta uz PEL koncepciju. Metodei ir daži trūkumi, taču izvērtējot parametrus un izmantojot paškontroles metodes starp konkrētiem koeficientiem [45, 46] tā ir noderīga arī mūsdienās.

Saistība starp molekulārajām konstantēm un Danhema izvirzījuma koeficientiem ir sekojoša

$$\begin{aligned} Y_{00} &\approx T_e \\ Y_{10} &\approx \omega_e & Y_{20} &\approx -\omega_e x_e & Y_{30} &\approx \omega_e y_e \\ Y_{01} &\approx B_e & Y_{02} &\approx D_e & Y_{03} &\approx H_e \\ Y_{11} &\approx -\alpha_e & Y_{12} &\approx \beta_e & Y_{13} &\approx \gamma_e \end{aligned} \quad (2.30)$$

Izmantotā PEL koncepcija dod dažus paškontroles pārbaudes kritērijus starp Danhema izvirzījuma koeficientiem. Kracera (*Kratzer*) kritērijs

$$Y_{02} = -4 \frac{Y_{01}^3}{Y_{10}^2} \quad (2.31)$$

ir derīgs harmoniskam un Morzes potenciālam. Pekerisa (*Pekeris*) kritērijs

$$Y_{11} = \frac{6Y_{01}^2 \left( 1 - \sqrt{-\frac{Y_{20}}{Y_{01}}} \right)}{Y_{10}} \quad (2.32)$$

ir derīgs Morzes potenciālam [46].

Kā iepriekš minēts, tad potenciālu konstruēšanai izmanto arī metodes, kurās izmanto eksperimentāli iegūtas enerģijas termu vērtības. Šobrīd populārākās konstruēšanas metodes ir balstītas uz WKB (saīsinājums no zinātnieku uzvārdiem, kuri šo metodi izveidojuši – *G. Wentzel, H. A. Kramers un L. N. Brillouin*) procesu, kas ir aproksimācijas metode viendimensionāla Šrēdingera vienādojuma risināšanai. Šī aproksimācija tiek izmantota tādas PEL konstruēšanas metodēs kā RKR (saīsinājums no zinātnieku uzvārdiem, kuri šo metodi izveidojuši – *R. Rydberg, O. Klein, A. L. G. Rees*), IPA, kā arī šīs metodes izmantošana

Danhema potenciāla izvirzījumam noved pie tādām pašām enerģijas termu vērtībām, kādas iegūtas ar mazāko kvadrātu metodi.

IPA metode ir balstīta uz variāciju principu [41]. Metodes pamatā ir šāda ideja: izmantojot kādu zināmu sākotnējo potenciālu  $U_0(R)$  (RKR potenciālu no Danhema koeficientiem, *ab initio* potenciālu) atrast tādu korekciju  $dU(R)$ , ka īpašvērtību komplekts  $\{E_v, J\}$ , kas iegūts atrisinot Šrēdingera vienādojumu ar  $U_0(R)+dU(R)$ , sakrīt ar eksperimentāli iegūtajām īpašvērtībām  $\{E_v, J\}$  pēc mazāko kvadrātu metodes. Tādā gadījumā potenciāls  $U_0(R)+dU(R)$  var tikt uzskatīts par labāku tuvinājumu patiesajam potenciālam un var tikt izmantots kā jauns sākotnējais potenciāls. Šo procedūru var atkārtot vairākas reizes, līdz ir sasniegts iepriekš noteikts konverģences kritērijs, piemēram, eksperimentālo punktu precizitāte [47].

#### 2.4.3. *Perturbācijas molekulu enerģijas līmeņu aprakstā*

Ar perturbācijām mēs saprotam novirzes no mūsu izvēlētā modeļa molekulas aprakstam, t.i., enerģijas līmeņus, kurus nevar aprakstīt, izmantojot konstruēto PEL vai piemeklētos Danhema koeficientus, uzskatām par perturbātiem. Vienkāršākā gadījumā ir sagaidāms, ka enerģijas līmeņi  $E_{v,J}$  var tikt reprezentēti ar vienkāršu, konverģentu, polinominālu funkciju no svārstību un rotācijas kvantu skaitļiem  $v$  un  $J$  [46]. Ar molekulāro konstanšu palīdzību var aprakstīt lielu daļu molekulāro termu enerģijas, bet tās nedod fizikālu skaidrojumu specifisku noviržu no izvēlētā modeļa gadījumiem [41]. Saistība starp molekulārajām konstantēm un Danhema koeficientiem un paškontroles kritēriji ir aplūkoti 2.4.2. nodaļā. Ja (2.31) un (2.32) nav spēkā, tad var apgalvot, ka enerģijas līmeņu aprakstā ir vērā neņemta perturbācija [46].

Perturbācijas ir rezultāts mijiedarbībai starp elektroniskajām un kodola viļņu funkcijām vai mijiedarbībai starp dažādiem elektroniskajiem stāvokļiem, kuru radītās perturbācijas ir stipras, ja divas PEL ir ļoti tuvu viena otrai vai krustojas. Šādos gadījumos BO aproksimācija vairs nav spēkā. BO aproksimācija nedarbojas arī gadījumos, ja pastāv mijiedarbība starp elektronu orbitālo leņķisko momentu un elektrona spiniem (SO mijiedarbība), sajaukšanās starp singleta un tripleta stāvokļiem vai arī ir novērojama kodolu spinu radītā sīkstruktūras sašķelšanās. Šādas spina radītās mijiedarbības var aprakstīt tikai ar

relatīvistiskiem aprēķiniem, tāpēc nav ņemtas vērā nerelatīvistiskajā Šrēdingera vienādojumā.

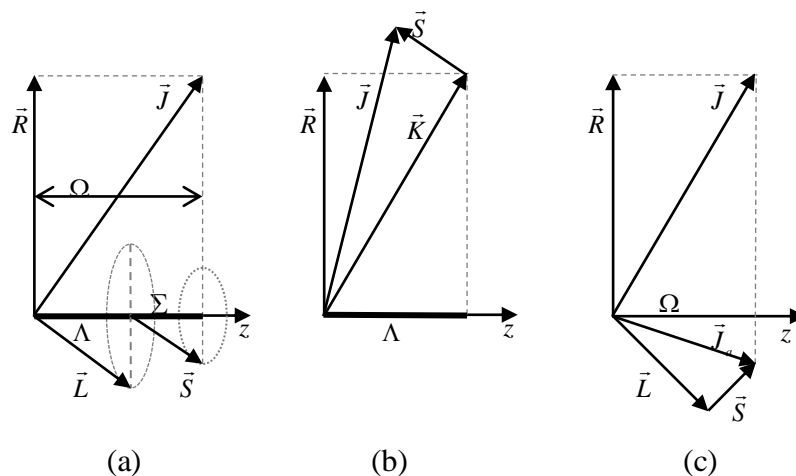
Lai divi stāvokļi mijiedarbotos ir jāizpildās dažiem izvēles likumiem:

- kopējam leņķiskajam momentam ir jābūt vienam un tam pašam abos saistītajos stāvokļos;
- molekulām ar inversijas centru, tikai stāvokļi ar vienādu paritāti mijiedarbojas, t.i.,  $g \leftarrow \neq \rightarrow u$ ,  $g \leftrightarrow g$ ,  $u \leftrightarrow u$ ;
- homonukleārās divatomu molekulās un simetriskās lineārās daudzatomu molekulās abiem stāvokļiem ir jābūt ar vienu un to pašu simetriju, t.i.,  $+ \leftarrow \neq \rightarrow -$ ,  $+ \leftrightarrow +$ ,  $- \leftrightarrow -$ ;
- ja kvantu skaitļa  $\Lambda$  projekcija lineārās molekulās ir definēta, tad abiem mijiedarbībā esošiem stāvokļiem  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$  [42].

Perturbāciju apraksts ir atkarīgs no perturbāciju veida. Daudzos gadījumos perturbācijas var tikt klasificētas atbilstoši mijiedarbību stiprumam starp iesaistītajiem leņķiskajiem momentiem. Lai novērtētu iespējamo mijiedarbību, balstoties uz to stiprumu, un izvēlētos atbilstoši labākās bāzes funkcijas, var izmantot Hunda definētos mijiedarbības veidus:

- Hunda *a* saite (2.5. (a) attēls) – mijiedarbība starp elektronu spinu  $\vec{S}$  un magnētisko lauku, kurš rodas no orbitālā leņķiskā momenta  $\vec{L}$  precesijas ap starpkodolu asi (apzīmējam kā *z*-ass), lineārai molekulai ir lielāka kā tieša mijiedarbība starp  $\vec{S}$  un  $\vec{L}$ . Kopējais leņķiskais moments  $\vec{J} = \vec{R} + (\Lambda + \Sigma)\hat{z} = \vec{R} + \Omega\hat{z}$ , kur  $\vec{R}$  ir rotācijas leņķiskais moments un  $\hat{z}$  ir vienības vektors.
- Hunda *b* saite (2.5. (b) attēls) – mijiedarbība starp orbitālo leņķisko momentu  $\vec{L}$  un starpmolekulāro asi ir spēcīgāka par mijiedarbību ar  $\vec{S}$  (izpildās molekulām ar mazu SO mijiedarbību).  $\vec{L}$  projekcija  $\Lambda\hat{z}$  un  $\vec{R}$  veido leņķisko momentu  $\vec{K} = \Lambda\hat{z} + \vec{R}$ , kurš mijiedarbojas ar  $\vec{S}$  un  $\vec{J} = \vec{K} + \vec{S}$ .
- Hunda *c* saite (2.5. (c) attēls) – SO mijiedarbība ir lielāka nekā  $\vec{L}$  mijiedarbība ar starpkodolu asi (izpildās molekulām ar smagiem atomiem, t.i., ar lielu kodola lādiņu *Ze*). Šeit kopējais elektroniskais leņķiskais moments  $\vec{J}_{el} = \vec{L} + \vec{S}$  ar projekciju  $\Omega\hbar$  uz starpkodolu asi mijiedarbojas ar

rotācijas leņķisko momentu, veidojot  $\vec{J} = \Omega\hbar\hat{z} + \vec{R}$ , kur  $\vec{L} \cdot \vec{S} \gg \vec{L} \cdot \vec{A}$  un  $\vec{A}$  ir vektors gar molekulāro asi  $\hat{z}$ .



2.5.attēls. Vektordiagrammas Hunda *a*, *b* un *c* saišu tipiem [41].

- Hunda *d* un *e* saites neaplūkosis, jo tās iespējamas tikai Ridberga tipa molekulām.

Dažādas iespējamās mijiedarbības starp molekulārajiem stāvokļiem apraksta atbilstoši perturbāciju operatoram sistēmas kopējā Hamiltoniānī. Tālāk aplūkosim dažus perturbāciju tipus, kuri iespējami divatomu molekulās.

Elektrostatiskā mijiedarbība notiek starp stāvokļiem ar vienādu simetriju un multiplicitāti. Izvēloties adiabatiskās bāzes funkcijas no BO tuvinājuma, iegūstam adiabatiskās PEL, kuras raksturo mijiedarbības matricas diagonālie elementi. Nediagonāles elementi šajā gadījumā raksturo mijiedarbības enerģiju starp stāvokļiem, kuru izraisa kodolu kustība. Šāda veida perturbāciju iekļaušana fitā rada PEL deformācijas, proti, potenciāli vairs nav aprakstāmi ar Morzes funkciju, bet iespējams ir ar diviem minimumiem. Deformācijas ir izteiktas pie starpkodolu attālumiem  $R_c$ , kur divas PEL atrodas ļoti tuvu viena otrai. Šeit abas PEL ir deformētas tā, lai PEL ar vienādām simetrijām nekrustotos – antikrustošanās (*avoided crossing*).

Spinorbitālā (SO) mijiedarbība ļauj mijiedarboties stāvokļiem ar dažādām  $\Lambda$  un  $\Sigma$  vērtībām, kā arī rezultējas enerģijas līmeņu sašķelšanās sīkstrukturās komponentēs.

Rotācijas perturbācijas rodas molekulas rotācijas dēļ, jo kvantu skaitlis  $\Lambda$  pārstāj būt „labs” kvantu skaitlis. Stāvokļiem ar  $\Lambda > 0$  divkārti deģenerētie rotācijas līmeņi ir sašķelti divās komponentēs (*e* un *f*) ar atšķirīgu simetriju. Simetrijas izveles likumu dēļ elektronisko stāvokļu mijiedarbībā tiek ietekmēts tikai viens simetrijas līmenis, kurš ir

nobīdīts, bet otrs simetrijas līmenis ir brīvs no perturbācijām. Šo sašķelšanos sauc par  $A$ -dubultošanos un to var aprakstīt izmantojot sakarību

$$E_e - E_f = \Delta_{ef} = q(v) \cdot J \cdot (J + 1), \quad (2.33)$$

kur  $q(v)$  ir  $A$ -dubultošanās konstante ( $q$ -faktors).  $q(v)$  vērtības ir daudz mazākas par efektīvās rotācijas konstantes  $B_v$  vērtībām, taču sašķelšanās ir vērā ņemams efekts lielām rotācijas kvantu skaitļu  $J$  vērtībām.

Efektīvās rotācijas konstantes noteikšanai pirmajā tuvinājumā var izmantot izteiksmi

$$B_v \approx \frac{E_{J+1} - E_J}{2(J + 1)}. \quad (2.34)$$

Vēl divatomu molekulām ir iespējamās pertrubācijas, kuras ir saistītas ar molekulu disociāciju [40], taču mūsu pētījumi neaplūko elektronisko stāvokļu apgabalus, kuros būtu iespējamās šādas perturbācijas, tādēļ tās netiks aprakstītas.

Pirms PEL konstatēšanas viena potenciāla tuvinājumā, balstoties uz eksperimentāli iegūtajām enerģijas termu vērtībām, ir nepieciešams izdarīt secinājumus par to, kuri svārstību rotācijas enerģijas līmeņi ir brīvi no perturbācijām. Sākotnēji secinājumus var izdarīt aplūkojot LIF spektrus, proti, ja no viena un tā paša ierosinātā enerģijas līmeņa  $B(1)^1\Pi$  vai  $D(2)^1\Pi$  elektroniskajā stāvoklī ir novērojamas LIF pārejas gan uz singleta, gan tripleta pamatstāvokļiem, tad var apgalvot, ka šie enerģijas līmeņi ir perturbēti, jo pārejas uz tripleta pamatstāvokli ir iespējamās tikai pateicoties mijiedarbībai starp singleta un tripleta ierosinātajiem stāvokļiem. Tiesa gan, šis paņēmieni neatklāj visas iespējamās perturbācijas kaut vai tā iemesla dēļ, ka mēs lielai daļai uzņemto spektru neaplūkojam enerģijas apgabalu, kurā iespējamās  $B(1)^1\Pi \rightarrow a(1)^3\Sigma^+$  pārejas. Bez tā, šādā veidā no spektra nav iespējams noteikt tos enerģijas līmeņu ierosinātajā  $^1\Pi$  elektroniskajā stāvoklī, kuri mijiedarbojas ar blakus esošajiem singleta ( $^1\Sigma^+$ ) elektroniskajiem stāvokļiem (sk. termu shēmas KCs molekulai 3.1. attēlā un RbCs – 3.2. attēlā).

Lokālo perturbāciju centru noteikšanai noderīga ir  $q$ -faktoru un efektīvās rotācijas konstantes  $B_v$  analīze. No (2.33) izteiksmes izteikto  $q(v')$  vērtību attēlo grafiski atkarībā no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$ . Šai atkarībai neperturbētiem  $^1\Pi$  stāvokļa enerģijas līmeņiem ir jābūt konstantai, tādēļ var apgalvot, ka apgabalos, kur šī sakarība neizpildās, ir lokālo perturbāciju centrs. Arī efektīvās rotācijas konstantei atkarībā no  $J$  (2.34) ir jābūt gludai. Punkti, kuri no izkrīt no šīs sakarības arī ir uzskatāmi par perturbētiem. Padziļināta šo metožu pielietošana tiks plašāk aplūkota turpmākajās nodaļās analizējot konkrētus eksperimentos iegūtos datus.



#### 2.4.4. Elektronisko stāvokļu klasifikācija

Dažādi elektroniskie stāvokļi var tikt klasificēti pēc:

- enerģētiskās secības
- molekulārās viļņu funkcijas simetrijas īpašībām
- molekulāro stāvokli veidojošo elektronu leņķiskā momenta un spina vērtībām un to sagaidāmajām mijiedarbībām.

Elektroniskos stāvokļus  $E_i(R)$ , kur  $i$  apzīmē kvantu skaitļus  $(n, l, \lambda, s, \dots)$ , molekulās nevar sakārtot enerģētiskā secībā pēc to galvenā kvantu skaitļa  $n$ , kā tas iespējams atomos. Molekulām enerģija monotoni pieaug, pieaugot  $n$  tikai Ridberga tipa molekulām, kur viens elektrons ir augsti ierosināts un atrodas tālu no molekulārā kodola un tā mijiedarbība ar pārējiem elektroniem ir ļoti maza.

Pamatstāvokli vienmēr apzīmē ar  $X$  [42], un nākošos augstākos stāvokļus, kurus var ierosināt tiešajās optiskajās pārejās apzīmē ar  $A, B, C$  un tā tālāk. Tripleta stāvokļus, kurus parasti nevar tiešajās optiskajās pārejās ierosināt no singleta pamatstāvokļa, apzīmē ar mazajiem latīņu burtiem  $a, b, c$  un tā tālāk [41]. Elektroniskos stāvokļus, kurus atklāj jau pēc zināmo stāvokļu klasificēšanas, apzīmē ar  $'$ , piemēram,  $A', B'$  un tā tālāk.

Vājas SO mijiedarbības gadījumā (sk. 2.5. (a) attēlu) mijiedarbība starp dažādiem orbitālajiem leņķiskajiem momentiem  $\vec{l}_i$  ir lielāka par mijiedarbību starp  $\vec{l}_i$  un spinu  $\vec{s}_i$ . Pilnais orbitālais leņķiskais moments  $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$  un kopējais elektronu spins  $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$  precesē ap starpkodolu asi neatkarīgi viens no otra [42], un to projekcijas uz starpkodolu ass ir  $L_z = \Lambda \hbar$ , kur  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L$  [43], un  $S_z = \Sigma \hbar$ . Atbilstošā molekulāro līmeņu klasifikācija pēc  $\Lambda$  vērtības:

- $\Lambda = 0 \rightarrow \Sigma$  stāvokļi;
- $\Lambda = 1 \rightarrow \Pi$  stāvokļi;
- $\Lambda = 2 \rightarrow \Delta$  stāvokļi;
- $\Lambda = 3 \rightarrow \Phi$  stāvokļi utt.

Stāvokļi ar  $\Lambda > 0$  ir divkārtīgi deģenerēti stāvokļi, jo  $M_L$  var būt  $+\Lambda$  vai  $-\Lambda$ .

Spēcīgas SO mijiedarbības gadījumā (sk. 2.5. (b, c) attēlu) rezultējošais leņķiskais moments  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  (projekcija  $J_z = \Omega \hbar$ ) precesē ap starpkodolu asi. Šajā gadījumā  $\Lambda$  un  $\Sigma$  nav definēti, ir kopējais  $\Omega$ .

Ja diviem atomārajiem stāvokļiem, kuros disociē molekula, piemīt leņķiskie momenti  $L_A$  un  $L_B$ , ar projekcijām  $(M_L)_A$  un  $(M_L)_B$ , tad rezultējošā projekcija molekulārajam

stāvoklim  $\Lambda = |M_{LA} + M_{LB}|$ . Tā kā  $-L_A \leq M_{LA} \leq L_A$  (iespējamās  $(2L_A + 1)$  vērtības) un  $-L_B \leq M_{LB} \leq L_B$  (iespējamās  $(2L_B + 1)$  vērtības), tad iespējamais molekulāro stāvokļu skaits, kurus veido divi atomārie stāvokļi, ir ļoti liels. Līdzīgi ir arī spinu gadījumā – molekulārā stāvokļa multiplicitāti raksturo  $(2S + 1)$  vērtības kopējā spina  $S = S_A + S_B$  ( $S_A$  un  $S_B$  ir atbilstošo atomāro stāvokļu spinu vērtības) projekcijām  $\Sigma$  uz starpkodolu ass.

Katrs elektroniskais stāvoklis ar  $\Lambda \neq 0$  un  $S \neq 0$  sašķēļas  $(2S + 1)$  sīkstruktūras komponentēs un šos stāvokļus raksturo ar  $\Omega = \Lambda + \Sigma = |(M_L)_A + (M_L)_B| + \Sigma$ .

Apkopojot visu iepriekš minēto, molekulārā stāvokļa apzīmējums ir  $^{2S+1}\Lambda_\Omega$  [42].

### 3. <sup>1</sup>Π STĀVOKĻU PĒTĪJUMI, PROBLĒMAS UN TO RISINĀJUMI SĀRMU METĀLU DIVATOMU MOLEKULĀS

#### 3.1. Vispārīgais pārskats

Enerģijas diapazonā, kurā atrodas mūsu pētāmie  $B(1)^1\Pi$  un  $(2)^1\Pi$  stāvokļi (homonukleārajās sārnu metālu molekulās apzīmēts kā  $C^1\Pi$ , bet heteronukleārajās –  $D^1\Pi$ ), vēl atrodas  $^3\Pi$ ,  $^1\Sigma^+$  un  $^3\Sigma^+$  elektroniskie stāvokļi. Visi šie stāvokļi vai to komponentes var savstarpēji mijiedarboties dažādos veidos – elektrostatiskā mijiedarbība, spinorbitālā (SO) mijiedarbība, rotācijas mijiedarbība, dažādas mijiedarbības molekulu disociācijas apgabalā, kā arī citas [41]. Mijiedarbība parādās uzņemtajos molekulu spektros kā spektrālo līniju intensitāšu anomālijas, spektrālo līniju dubultošanās vai to novirzīšanās no paredzētās pozīcijas atbilstošajā modelī. Neskatoties uz daudzajiem pētījumiem un publikācijām par zemāko ierosināto  $B(1)^1\Pi$  stāvokli dažādām sārnu metālu molekulām, vēl joprojām ir neatbildēti jautājumi par elektronisko stāvokļu mijiedarbības raksturu, kā arī daļēji par efektiem, kas novērojami pie konkrēto ierosināto stāvokļu disociācijas robežām. Ja mijiedarbība ir ļoti spēcīga, tad spektrā tā var arī neparādīties, taču nosakot enerģijas vērtības un veicot tālāko datu analīzi nākas secināt, ka viss svārstību rotācijas enerģijas līmenis ir vienmērīgi perturbēts. Par perturbācijām var uzskatīt visas novirzes, kuras nevar aprakstīt ar izvēlēto potenciāla modeli [46]. Šīs perturbācijas un to pētījumi ir nozīmīgi tieši to ierosināto elektronisko stāvokļu izpētē, kurus nevar ierosināt, izmantojot tiešās ierosmes optiskās shēmas. Lai veiktu padziļinātu analīzi no spektroskopiskajiem mērījumiem par šāda veida ierosinātajiem stāvokļiem, vispirms nepieciešams labi izpētīt tos stāvokļus, kurus var ierosināt tiešajā ierosmē un tad var mēģināt aprakstīt pārējos elektroniskos stāvokļus. Piemēram, lai pētītu  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa mijiedarbību ar  $c(2)^3\Sigma^+$  un lai raksturotu tripleta stāvokli (nevar ierosināt tiešajā ierosmē no pamata stāvokļiem) ir nepieciešams ne tikai labi aprakstīt singleta  $\Pi$  stāvokli, bet arī augstākos svārstību rotācijas līmeņus  $A-b$  kompleksa  $b^3\Pi$  stāvoklim un tā mijiedarbību ar  $B(1)^1\Pi$  elektronisko stāvokli.

Par pirmo sārnu metālu spektroskopisko pētījumu var uzskatīt  $\text{Na}_2$  fluorescences novērošanu 1891. gadā [40], kas veicināja turpmāko sārnu metālu divatomu molekulu absorbcijas spektru pētījumus. Sākotnēji tika kļūdaini uzskatīts, ka atomārajos tvaikos veidojas tikai homonukleārie savienojumi. Taču uzlabojoties pētījumu metodēm un palielinoties eksperimentālo mērījumu precizitātei tika atklāts, ka progresijas spektros

parādās arī no heteronukleāro savienojumu absorbcijas. Šāds atklājums veicināja arī dažādu iespējamo sārmu metālu heteronukleāro molekulu pētījumus.

20-tajos gados tiek pētītas absorbcijas joslas Na un K tvaiku mikstūrā [48–50], kur, izmantojot Delandra (*Deslandres*) tipa formulu, tiek aprakstītas absorbcijas joslas  $K_2$ , Na<sub>2</sub> un NaK molekulām. Tajā pašā laikā ir arī mēģinājumi pētīt Li tvaikus [51], taču neveiksmīgi, ko autori skaidro ar mazu iegūto Li tvaiku blīvumu. Pirmais vispārīgais sārmu metālu pētījums tiek veikts 1928. gadā, kad *J. M. Walter* un *S. Barratt* cenšas paplašināt līdz šim esošos novērojumus sārmu metālu divatomu molekulām, iekļaujot savā darbā [52] aprakstu par visiem iespējamiem sārmu metālu savienojumiem. Autoriem neizdevās novērot LiNa molekulas spektru, savukārt KCs un KRb gadījumā tika novērotas difūzas, bezstruktūras joslas. 1934. gadā *F. W. Loomis* ar kolēģiem publicē divus darbus, kuros apraksta  $Cs_2$  [53] un NaK [54] pētījumus. Pētot  $Cs_2$  molekulu autori kopumā apraksta 12 novērotās joslas, kā arī to kāda veida pārejām šīs joslas varētu būt raksturīgas, kā arī mēģina aprakstīt  $Cs_2$  molekulas pamatstāvokli, izmantojot disociācijas enerģiju un attālumus starp svārstību līmeņiem. Vēlāk atklājas, ka viena no novērotajām  $Cs_2$  sistēmām patiesībā ir RbCs sistēma. 1936. gadā *P. Kusch* pēta  $Rb_2$  molekulu [55], kurai novēro magnētiskās rotācijas spektru un veic svārstību analīzi. Tieši šajā darbā norādīts, ka iepriekš [53] aprakstītā  $Cs_2$  molekulas absorbcijas josla, patiesībā atbilst RbCs molekulas absorbcijas joslai un tiek dota šīs sērijas apraksts ar molekulārajām konstantēm.

Šajā nodaļā tiks apkopots publikāciju pārskats galvenokārt par  $^1\Pi$  ierosinātajiem elektroniskajiem stāvokļiem un to perturbējošiem stāvokļiem K, Rb, vai Cs atomu saturošajās sārmu metālu divatomu molekulās.

### 3.2. Ierosinātais $^1\Pi_u$ elektroniskais stāvoklis $K_2$ , $Rb_2$ un $Cs_2$ molekulās

Homonukleārajām molekulām, papildus citām īpašībām, piemīt arī simetrijas centrs, kurš sakrīt ar pašas molekulas masas centru, jo abi molekulu veidojošie atomi ir identiski. Turpmāk īsumā tiks aplūkotas tikai  $K_2$ ,  $Rb_2$  un  $Cs_2$  molekulas.

$K_2$ ,  $Rb_2$  un  $Cs_2$  molekulās aktīvi pētītas ar absorbcijas spektroskopijas metodēm [48, 49, 52, 53, 55]. Absorbcijas spektros visvairāk ir pētīta  $K_2$  molekula, arī  $B^1\Pi_u$  stāvoklis  $K_2$  molekulai precīzi ir aprakstīts tieši no šāda veida spektriem [56].  $Rb_2$  un  $Cs_2$  molekulas šādos spektros ir grūtāk aprakstāmas, jo tās ir smagākās un līdz ar to tām ir mazas svārstību un rotācijas konstanšu vērtības, kas savukārt nozīmē, ka attālums starp to svārstību rotācijas

līmeņiem ir mazs un bez augstas izšķiršanas spektroskopijas metodēm šos enerģijas līmeņus ir grūti precīzi aprakstīt.

Pirmie LIF pētījumi  $K_2$  molekulai ir [57, 58], kur tiek aprakstīts gan  $X^1\Sigma_g^+$ , gan  $B^1\Pi_u$  stāvoklis. Identificētās un tālāk molekulāro konstanšu aprēķinos izmantotās sērijas tiek uzskatītas par neperturbētām. Turpmākajos pētījumos ar citām metodēm [59, 60] gan norāda, ka šajos darbos noteiktie rotācijas kvantu skaitļi neatbilst precīzākos eksperimentos novērotajiem. [59, 60] darbos  $B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  sistēma aprakstīta gandrīz pilnībā –  $B^1\Pi_u$  stāvoklis līdz pat  $v' = 40$ , kas ir 96% no šī stāvokļa potenciālās bedres dziļuma, un  $X^1\Sigma_g^+$  stāvoklis līdz  $v' = 62$ , kas ir 94% no potenciālās bedres dziļuma.

$K_2$  molekulai pētīti arī augstāki ierosinātie  $^1\Pi_u$  stāvokļi [61–64] un visi šie pētījumi norāda, ka  $^1\Pi_u$  tipa elektroniski ierosinātie stāvokļi ir lielā mērā perturbēti. [62] raksta autori mēģina tikt vaļā no perturbāciju ietekmes rezultējošajās molekulārajās konstantēs, neizmantojot tās enerģijas līmeņu vērtības, kurām starpība starp aprēķinātajām un nomērītajām pozīcijām atšķirtas vairāk kā trīs reizes par mērījumu precizitāti. Rezultātā iegūtais elektroniskais ierosinātais stāvoklis ir aprakstīts ar fizikāli pamatotiem Danhema koeficientiem un PEL, kas konstruēta izmantojot RKR metodi. Līdzīgi kā citos  $^1\Pi_u$  stāvokļu pētījumos, [64] fitā izmanto tikai  $f$  enerģijas līmeņu vērtības, kuras nav nobīdītas  $\Lambda$ -dubultošanās dēļ. Padziļināta perturbāciju analīze veikta [63], kur aprakstīts gan ierosinātais  $E(4)^1\Pi_u$  stāvoklis, gan mijiedarbība ar tā perturbējošajiem  $(4)^3\Pi_u$ ,  $(4)^1\Sigma_u^+$  un  $(5)^3\Sigma_u^+$  stāvokļiem un no šīs mijiedarbības rakstura iegūtas PEL  $E(4)^1\Pi_u$  un  $(4)^3\Pi_u$  elektroniskajiem stāvokļiem.

Zemākais ierosinātais singleta  $\Pi$  stāvoklis  $Rb_2$  molekulai ir pētīts [65], kurā šis stāvoklis aprakstīts ar Danhema tipa koeficientiem, izmantojot tikai neperturbētos enerģijas līmeņus, kā arī konstruētas PEL, izmantojot RKR un IPA metodes.  $Cs_2$  molekulas  $(1)^1\Pi_u$  elektroniskais stāvoklis ir pētīts absorbcijas spektros [53], un augstas izšķiršanas spektroskopijas metode pielietota [66], kur novērotas aptuveni 1000 rotāciju pārejas dažādām svārstību joslām  $B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  sistēmai.  $Rb_2$  un  $Cs_2$  molekulām daudz pētīti ir augstākie ierosinātie  $^1\Pi_u$  tipa elektroniskie stāvokļi, piemēram, [67–72] darbos. Padziļināta perturbāciju analīze  $Rb_2$   $(2)^1\Pi_u$  stāvoklim ir veikta [68], kurā aprakstīta šī stāvokļa mijiedarbība ar  $(3)^3\Sigma_u^+(1u)$  stāvokli. Savukārt  $Cs_2$  molekulai  $(2)^1\Pi_u$  elektroniskais stāvoklis vispārīgi ir aprakstīts [69], kur potenciāla konstruēšanā netiek izmantoti perturbētie

enerģijas līmeņi (enerģijas termu vērtības tika uzskatītas par neperturbētām, ja tās varēja tikt aprakstītas kā enerģijas īpašvērtības mērījumu precizitātes robežās). Šis darbs dod ieskatu par dažiem šī stāvokļa iespējamajiem enerģijas līmeņiem, kuri varētu būt pakļauti mijiedarbībai ar blakus esošajiem elektroniskajiem līmeņiem.

Pētījumi  $K_2$ ,  $Rb_2$  un  $Cs_2$  molekulās [48, 49, 52, 53, 55–72] parāda, ka ierosinātos  $^1\Pi$  stāvokļus ir iespējams aprakstīt, izmantojot no perturbācijām brīvo svārstību rotācijas līmeņu enerģijas termu vērtības. Tomēr tajā pat laikā tiek uzsvērts, ka pilnībā aprakstīt  $^1\Pi$  stāvokļus ar eksperimentālo precizitāti būtu iespējams analizējot mijiedarbību ar blakus esošajiem elektroniskajiem stāvokļiem.

### 3.3. Ierosinātais $^1\Pi$ elektroniskais stāvoklis heteronukleārajās K, Rb un Cs atomu saturošajās divatomu molekulās

Heteronukleāro sārnu metālu molekulu gadījumā, līdzīgās uzbūves īpatnību dēļ, ierosinātie elektroniskie stāvokļi aprakstās līdzīgi. Piemēram, visās sārnu metālu molekulās, kuras veido divi dažādi sārnu metālu (IA grupas elementu) atomi, zemākā ierosinātā  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa svārstību rotācijas līmeņi spēcīgi mijiedarbojas ar blakus esošo stāvokļu svārstību rotācijas enerģijas līmeņiem. Savukārt nākamajam,  $(2)^1\Pi$  stāvoklim, tik izteiktas lokālās perturbācijas nav novērojamas.

Šobrīd NaK molekulai ir pieejami visvairāk pētījumu – gan analizējot absorbcijas spektrus [48, 49, 54], gan augstas izšķiršspējas lāzeru ierosinātos spektrus [73–96]. Tikai 2008. gadā [78] darbā, apkopojot iepriekšējos pētījumus, vienlaicīga singleta un tripleta pamatstāvokļu analīze dod PEL, kuras apraksta datus ar  $0,005\text{ cm}^{-1}$  eksperimentālo nenoteiktību. [73–75, 77] eksperimentos analizē  $D(2)^1\Pi - X(1)^1\Sigma^+$  un  $D(2)^1\Pi - a(1)^3\Sigma^+$  pārejas, bet [76, 77] izmanto  $B(1)^1\Pi$  un  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvokļu spēcīgo sajaušanos SO mijiedarbības dēļ, lai novērotu  $B - c \rightarrow X$  un  $B - c \rightarrow a$  pārejas.

Šajā darbā aplūkosim pētījumus NaK molekulas  $B(1)^1\Pi$  un  $D(2)^1\Pi$  stāvokļiem un to perturbējošiem elektroniskajiem stāvokļiem. Aplūkojot teorētiskos aprēķinus [79], pirmā  $^1\Pi$  stāvokļa spektros sagaidāmās neregularitātes varētu būt no  $B(1)^1\Pi$  zemāko svārstību rotācijas līmeņu mijiedarbības ar  $c(2)^3\Sigma^+$  un  $C(3)^1\Sigma^+$  augstākajiem enerģijas līmeņiem.

1977. gadā tiek publicēts [80], kur ar 11 Danhema tipa koeficientiem tiek aprakstīts NaK  $B(1)^1\Pi$  stāvoklis. Turpmākie pētījumi [81–88], kā arī perturbāciju analīze [89–92],

pētot  $B(1)^1\Pi - c(2)^3\Sigma^+ - b(1)^3\Pi$  mijiedarbību, dod PEL un molekulārās konstantes NaK molekulas ierosinātajiem stāvokļiem, izmantojot augstas izšķirtspējas spektroskopiskos datus.

Dažus gadus vēlāk [81] autori savā darbā izmanto trīs metodes – LIF, kas ierakstīta ar augstas izšķirtspējas Furjē transformācijas spektrometru, krāsvielu lāzera ierosmes spektroskopiju un elektriskā lauka radīto  $e/f$  līmeņu sajaukšanos – lai aprakstītu NaK  $B(1)^1\Pi$  stāvokli. Spēcīgu perturbāciju pētīšanai  $e/f$  līmeņu sajaukšanās pētījumi elektriskā lauka klātbūtnē ir neefektīva, jo novērotais perturbāciju apgabals ir pārāk plašs, lai konkrēti noteiktu perturbāciju centru. Taču šī metode ir derīga vāju perturbāciju pētīšanai, kā arī  $e/f$  līmeņu atdalīšana, izmantojot elektrisko lauku, ļauj noteikt  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa  $\Lambda$ -dubultošanās konstanti [38, 85, 88, 91, 97], dzīves laiku individuāliem svārstību rotācijas līmeņiem [85] un pastāvīgo dipola momentu ierosinātā stāvokļa svārstību līmeņiem [81]. *R. F. Barrow* ar kolēģiem [81] analizējot perturbācijas secina, ka tās rodas no  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa  $e$  līmeņu mijiedarbības ar  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvokļa  $F_2$  komponenti. Šo atbalsta arī tas, ka katra  $(v, J_e)$  perturbācija  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa  $e$  līmeņos ir papildināta ar divām perturbācijām pie  $(v, J_f \approx J_e \pm 2)$   $f$  līmeņos, kā tas ir sagaidāms no šo  $f$  līmeņu mijiedarbības ar  $F_1$  un  $F_3$  komponentēm  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvoklī. Šī metode izmantota arī [91], kur caur  $B(1)^1\Pi - c(2)^3\Sigma^+$  mijiedarbību mēģina pētīt tiešajā ierosmē nenovērojamo tripleta stāvokli. Kopumā eksperimentā novēroti 50 perturbāciju centri  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa  $e$  līmeņiem, kurus pavada divas  $f$  līmeņu perturbācijas, kas liecina par mijiedarbību ar  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvokli. Balstoties uz šiem novērojumiem,  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvoklis ir aprakstīts ar Danhema koeficientiem.

NaK  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvoklis ir pētīts [93], kurā pirmo reizi pēta šī stāvokļa sīkstruktūras sašķelšanos. Turpinot šo iesākto pētījumu, *P. Kowalczyk* 1989.gadā, pētot spina aizliegtās pārejas  $c(2)^3\Sigma^+ \leftarrow X(1)^1\Sigma^+$  un  $b(1)^3\Pi \leftarrow X(1)^1\Sigma^+$  NaK molekulai, [83] parāda, ka  $B(1)^1\Pi$  stāvoklis mijiedarbībojas ar ierosinātajiem  $c(2)^3\Sigma^+$  un  $b(1)^3\Pi$  stāvokļiem, kuru dēļ arī var novērot iepriekš minētās aizliegtās pārejas no singleta pamatstāvokļa.

Tajā pat laikā [82, 84, 86] cenšas aprakstīt  $B(1)^1\Pi - c(2)^3\Sigma^+$  mijiedarbību un, pētot  $B(1)^1\Pi - X(1)^1\Sigma^+$  pārejas, apraksta ierosināto  $^1\Pi$  elektronisko stāvokli ar molekulārajām konstantēm un PEL. 1997. gadā *S. Kasahara* ar kolēģiem, apraksta  $B(1)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa pirmsdisociācijas un disociācijas apgabalus, kā arī šī stāvokļa mijiedarbību ar

$c(2)^3\Sigma^+$  un  $b(1)^3\Pi$  elektroniskajiem stāvokļiem šajos apgabalos [87]. 2000. gadā *R. Ferbers* ar kolēģiem pievēršas atkārtotai NaK  $a(1)^3\Sigma^+$ ,  $b(1)^3\Pi$  un  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvokļu pētīšanai [92], kurā, analizējot  $B-b-c$  kompleksu, tiek iegūtas precīzākas PEL. Viens no darba mērķiem ir noteikt absolūto svārstību līmeņu numerāciju  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvoklim, kuram līdz šim ir atšķirīga dažādos darbos. [86] darbā iegūst  $\nu_0 = 12$ , [84] un [89] autori iegūst  $\nu_0 = 16$ , savukārt [90] un [91] autori iegūst  $\nu_0 = 20$ , kur  $\nu_0$  ir pirmais svārstību līmenis virs  $B(1)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa potenciāla minimuma. Analizējot  $c(2)^3\Sigma^+ \rightarrow a(1)^3\Sigma^+$  LIF spektrus [92] autori apstiprina, ka  $\nu_0[c(2)^3\Sigma^+] = 20$ , pamatojot to ar LIF spektrālo līniju intensitāšu sadalījumu un SO mijiedarbības konstantēm.

Ar  $B(1)^1\Pi$  stāvokli mijiedarbojas arī  $C(3)^1\Sigma^+$  elektroniskais stāvoklis un šīs mijiedarbības rezultātā perturbācijas var novērot tikai  $B(1)^1\Pi$   $e$  komponentei. 1982. gadā [94] autori, salīdzinot novēroto fluorescences intensitāšu sadalījumu ar teorētisko, apstiprina, ka  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvoklis enerģētiskā ziņā atrodas virs  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa un tā PEL minimums atrodas nedaudz zemāk kā  $B(1)^1\Pi$  disociācijas robeža. Dažus gadus vēlāk *R. F. Barrow* [95] iegūst pilnīgu  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa aprakstu ar molekulārajām konstantēm un RKR potenciālu. 2004. gadā šo pašu stāvokli pēta *A. J. Ross* ar kolēģiem [96], dodot  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvoklim aprakstu līdz pat  $\nu' = 72$  svārstību līmenim.

Neskatoties uz to, ka absorbcijas spektros NaRb molekulas spektrs pārklājas ar  $\text{Na}_2$  un  $\text{Rb}_2$  spektriem,  $B(1)^1\Pi$  stāvoklis NaRb ir pētīts jau 1936. gadā [55], kad aprēķinātas tā svārstību molekulārās konstantes. Pirmo LIF pētījumu NaRb publicē *N. Takahashi* ar kolēģiem 1981. gadā [98], kurā, pētot  $D-X$  sistēmu, dod aprakstu  $X(1)^1\Sigma^+$ ,  $a(1)^3\Sigma^+$ ,  $B(1)^1\Pi$  un  $D(2)^1\Pi$  elektroniskajiem stāvokļiem. Kā arī norāda, ka tieši  $D(2)^1\Pi$  stāvokļa sajaukšanās ar blakus esošo  $^3\Pi$  stāvokli ir iemesls tam, ka tiek novērota fluorescences uz tripleta pamatstāvokli.  $B-X$  sistēma NaRb molekulai ar augstas izšķiršanas spektroskopijas metodēm pirmo reizi pētīta [99], kur tiek uzlaboti rezultāti iepriekš novērotajiem  $X(1)^1\Sigma^+$ ,  $a(1)^3\Sigma^+$  pamatstāvokļiem, un [100], kurā tiek analizēti 47 perturbāciju centri NaRb  $B(1)^1\Pi$  stāvoklī. Novērotās perturbācijas rodas no  $B(1)^1\Pi$  mijiedarbības ar  $b(1)^3\Pi_1$  komponenti un no  $B(1)^1\Pi$  mijiedarbības ar  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvokli. Analizējot mijiedarbību raksturu ir noteiktas  $b(1)^3\Pi_1$  un  $c(2)^3\Sigma^+$  molekulārās konstantes,



kā arī SO mijiedarbības lielums starp  $B(1)^1\Pi(v=8)-b(1)^3\Pi(v_0)$  ir novērtēts aptuveni  $2,3 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ . Padziļināta novēroto perturbāciju analīze ar  $c(2)^3\Sigma^+$  ir pētīta [101], kur ir pētīta  $(2)^3\Sigma^+$  sīkstruktūras sašķelšanās. NaRb molekulas disociācijas apgabals ir pētīts [102], kur  $B(1)^1\Pi$  enerģijas līmeņi aprakstīti līdz aptuveni  $1,9 \text{ cm}^{-1}$  zem  $\text{Na}(3s)+\text{Rb}(5p)$  atomārās asimptotes.

No NaRb pamatstāvokļa eksperimentālajiem datiem, [103] autori analizējuši arī  $D(2)^1\Pi$  stāvokli. Lai arī šeit ir noteikti vairāk kā 10 perturbāciju apgabali, to analīze nav veikta. Arī izmantojot datus no pamatstāvokļu pētījumiem, [104] ir aprakstīts  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvoklis. NaRb gadījumā tikai augstākie svārstību rotācijas līmeņi  $B(1)^1\Pi$  stāvoklī mijiedarbojas ar  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa enerģijas līmeņiem.

NaCs molekulas  $B(1)^1\Pi$  pētījumā [105] ir fitēti 543 vāji perturbēti vai neperturbēti līmeņi svārstību diapazonā no  $v'=0$  līdz  $v'=25$  (~87% no potenciālās bedres dziļuma). Iepriekš minēts, ka  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim ir raksturīga sašķelšanās  $e$  un  $f$  komponentēs. Tādēļ arī  $B \rightarrow X$  LIF spektros ir novērojamas gan  $Q$  ( $f$  komponente), gan  $P$  un  $R$  ( $e$  komponente) pārejas. Tā kā  $e$  simetrijas līmeņi ir nobīdīti, tad fitā iekļaujot šos līmeņus to noteiktās eksperimentālās enerģijas vērtības ir nepieciešams koriģēt ņemot vērā  $q$ -faktora (raksturo sašķelšanos starp  $e$  un  $f$  simetrijas līmeņiem) vērtību. Neskatoties uz to, ka šis [105] darbā ir darīts, [106] autori uzskata, ka pareizāk būtu fitā izmantot tikai  $f$  simetrijas līmeņu enerģijas vērtības, pamatojot to ar komplicētu  $q$ -faktoru atkarību no  $v'$  un  $J'$ , kādēļ nebūtu korekti  $e$  simetrijas līmeņu korekcijai izmantot vidējo  $q$ -faktora vērtību no zemākiem  $v'=0-5$  svārstību līmeņiem. Paplašinot  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa pētījumus [105, 106] NaCs molekulā [107] darbā tiek dota PEL, kas apraksta svārstību rotācijas līmeņus  $v'=0-52$  un  $J'=13-51$  aptuveni  $7,6 \text{ cm}^{-1}$  zem disociācijas asimptotes. Šajā darbā uzkrātie eksperimentālie dati ļauj paplašināt pētījumus un, izmantojot papildus citas eksperimentālās metodes, aprakstīt arī  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvokļa  $\Omega=1$  komponenti ar Danhema koeficientiem un PEL svārstību līmeņu  $v'=0-25$  apgabalā [108].

Teorētiskie aprēķini [109] parāda, ka KRb molekulas gadījumā  $(1)^1\Pi$  un  $(2)^1\Pi$  ir savstarpēji vāji saistīti. Šo ar eksperimentālajiem rezultātiem vēlāk parāda [110, 111] darbos. [110] analizēts tikai  $(1)^1\Pi$  elektroniskais stāvoklis un perturbācijas, kuras rodas no mijiedarbības ar  $^3\Pi_1$  un  $^3\Sigma^+$  stāvokļiem. Kompleksa  $(1)^1\Pi-(2)^1\Pi$  analīze ir aprakstīta [111], kur cenšas skaidrot enerģijas nobīdes, intensitāšu anomālijas un spektrālo līniju

paplašināšanos ar iespējamām mijiedarbības mehānismiem starp  $(1)^1\Pi$  un  $(2)^1\Pi$  elektroniskajiem stāvokļiem. Vēlāk, pētot  $(3)^1\Pi \rightarrow (3)^1\Sigma^+$  fluorescenci [112], *C. Amiot* ar kolēģiem novēro arī fluorescenci uz  $(1)^1\Pi$  un  $(2)^1\Pi$  stāvokļiem, kuru apraksta [113] darbā. [113] pierāda, ka absolūtā svārstību līmeņu numerācija  $(2)^1\Pi$  stāvoklim [111] darbā ir nepareiza un tai vajadzētu būt par 6 svārstību kvantiem augtākai.

2011.gadā *KRb*  $B(1)^1\Pi$  pētījumā aukstām molekulām [114] līdzīgi kā  $A-b$  kompleksa gadījumā, tiek pētīts  $B-b-c$  komplekss. Aukstos nosacījumos vēlāk ir novēroti arī  $(2, 3)^1\Sigma^+$  elektroniskie stāvokļi [115].

1971.gadā *M. M. Hessel* pirmo reizi parādīja, ka ir iespējams iegūt stabilas *NaLi* molekulas [116]. Taču aktīvāki *Li* atomu saturošu sārnu metālu divatomu molekulu pētījumi ir sākušies 90-to gadu beigās. Tas varētu būt saistīts ar *Li* elektronisko uzbūvi, proti, ierosinātie stāvokļi atrodas tālāk (enerģijas ziņā) viens no otra, tādēļ pētāmos elektroniskos stāvokļus ir grūtāk ierosināt tieši, taču tas nozīmē, ka arī ierosinātie enerģijas līmeņi atradīsies tālāk viens no otra un mijiedarbība starp tiem nebūs tik izteikta kā citās sārnu metālu divatomu molekulās. *KLi* molekulai ir plaši pētīts gan  $B(1)^1\Pi$  stāvoklis [117–120], gan augstāki ierosinātie  $^1\Pi$  elektroniskie stāvokļi [121–125].  $B-X$  sistēmas pētījumi [117] dod *KLi*  $X(1)^1\Sigma^+$  un  $B(1)^1\Pi$  stāvokļu raksturojumu. Turpmākajos [118–120] darbos cenšas uzlabot  $B(1)^1\Pi$  raksturojošos parametrus, līdz [119] tiek dota  $B(1)^1\Pi$  PEL, kura apraksta ~99% no tās dziļuma. [120] tiek aprakstīta  $B$  un  $C$  stāvokļu savstarpējā mijiedarbība. Savukārt *KLi*  $D(2)^1\Pi$  stāvoklis ir aprakstīts [121] un [122] darbos.

Arī *LiCs* [126, 127], *LiRb* [128] un *NaLi* [129–131] molekulām ir līdzīgi pētījumi kuros mēģina aprakstīt gan zemāko  $(1)^1\Pi$ , gan augstākos  $^1\Pi$  elektroniskos stāvokļus. *LiCs* molekulai [126] pēta  $(1, 2)^1\Pi$  elektroniskos stāvokļus un norāda, ka  $B$  stāvoklim nenovēro spēcīgas *SO* mijiedarbības radītās perturbācijas. Taču  $D$  stāvoklis ir spēcīgi perturbēts ar blakus esošajiem tripleta stāvokļiem. Danhema koeficientu aprēķināšanā un PEL konstruēšanā ar *IPA* metodi tiek izmantoti, autoru prāt, mazāk perturbētie enerģijas līmeņi un tādēļ nekāda padziļināta perturbāciju analīze nav veikta. Savukārt [127] autori iegūst  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa PEL svārstību līmeņiem no  $v' = 0$  līdz  $v' = 35$ .  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa molekulāro konstanšu aprēķinam [128] izmantotas tikai pārejas no  $f$  simetrijas līmeņiem, jo  $e$  simetrijas līmeņiem novēro perturbācijas, kuras skaidro ar  $B(1)^1\Pi - C(3)^1\Sigma^+$  mijiedarbību. [129] tiek aprakstīti *NaLi* molekulas  $B(1)^1\Pi$  un  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļi, izmantojot

Danhema koeficientus un uz tiem balstītu RKR potenciālu, kā arī tiek doti mijiedarbības parametri starp šiem abiem stāvokļiem. NaLi molekulas  $D(2)^1\Pi$  stāvoklis ir pētīts [131], savukārt [130] tiek dota apraksts  $(3)^1\Pi$  un  $(4)^1\Pi$  elektroniskajiem stāvokļiem.

### 3.4. Iepriekšējie KCs un RbCs molekulu pētījumi

#### 3.4.1. KCs molekulas pētījumi

Pirmie *ab initio* aprēķini KCs elektroniskajiem stāvokļiem parādās 2000. gadā, kad [30] darbā doti 30 KCs elektronisko stāvokļu potenciāli, kurā gan netiek ņemta vērā SO mijiedarbība starp blakus esošajiem stāvokļiem. Vēlāk šis pats autoru kolektīvs uzlabo savus aprēķinus un [31] jau tiek aprakstīti 72 elektroniskie stāvokļi KCs molekulai, kā arī tiek ņemta vērā mijiedarbība starp dažādiem stāvokļiem. Teorētiskos pētījumus turpina [134], kurā tiek aprēķinātas arī KCs molekulas pamatstāvokļu molekulārās konstantes, un [32], kurā bez PEL aprēķina arī pastāvīgos un pārejas dipola momentus, dzīves laikus un  $q$ -faktoru vērtības diviem zemākajiem  $^1\Pi$  elektroniskajiem stāvokļiem, kā arī radiālās mijiedarbības un SO mijiedarbības matricas elementus stāvokļiem pirmajām trim zemākajām disociācijas robežām. Spektroskopisko konstanšu apkopojums un  $B(1)^1\Pi$  un tā perturbējošajiem  $b(1)^3\Pi$ ,  $c(2)^3\Sigma^+$  un  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļiem, kā arī  $D(2)^1\Pi$  stāvoklim ir redzams 3.1. tabulā, kur [30–32] ir teorētiskie darbi, bet [132, 133] ir eksperimentālie darbi. KCs elektronisko stāvokļu termu shēma pirmajām četrām atomārajām asimtotēm ir redzama 3.1. attēlā.

KCs molekula, lai arī atzīta par ļoti perspektīvu auksto stāvokļu pētījumiem, ir salīdzinoši maz pētīta no spektroskopiskā viedokļa. Pirmie augstas izšķirtspējas spektroskopiskie pētījumi parādās 2008. gadā, kad [135] autori uzsāk KCs molekulas singleta pamatstāvokļa  $X(1)^1\Sigma^+$  pētījumus, savos eksperimentos novērojot arī LIF pārejas uz tripleta  $a(1)^3\Sigma^+$  pamatstāvokli. Pārejas uz singleta pamatstāvokli novēro pārsvarā no  $A-b$  kompleksa ierosinātajiem enerģijas līmeņiem, taču datu lauka papildināšana, izmanto arī ierosināšanu  $(4)^1\Sigma^+$  stāvokļa enerģijas diapazonā. LIF spektros tieši no šī ierosinātā stāvokļa ir novērojamas pārejas uz  $a(1)^3\Sigma^+$ , kuras ir skaidrojamas ar tripleta piemaisījumu ierosinātajos enerģijas līmeņos. [136] jau ir pētīta  $X(1)^1\Sigma^+$  un  $a(1)^3\Sigma^+$  elektronisko stāvokļu sistēma, kurā koncentrējoties uz  $a(1)^3\Sigma^+$  stāvokļa novērošanu un aprakstīšanu, kā

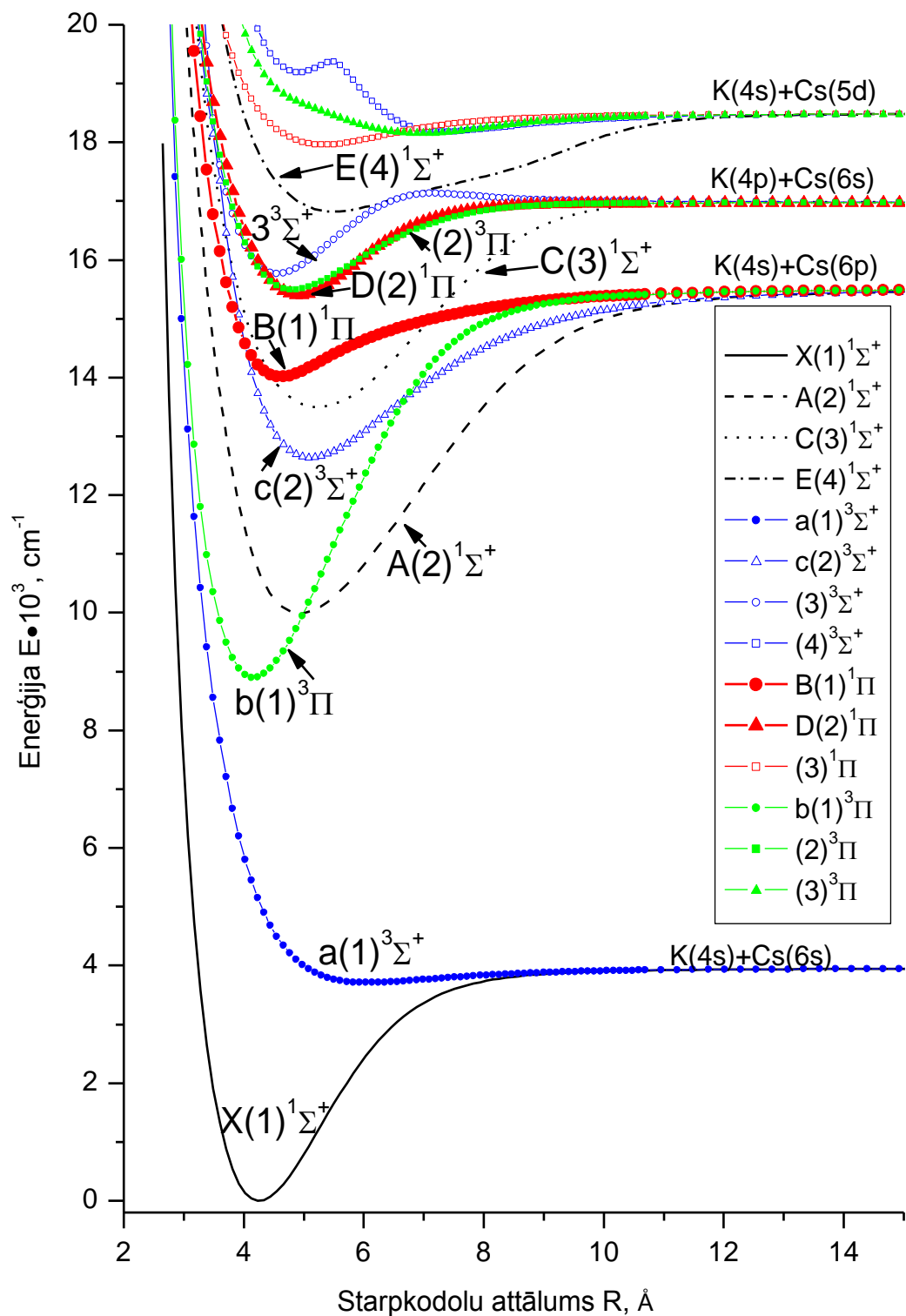
ierosinātais stāvoklis tika izvēlēts  $B(1)^1\Pi$  stāvoklis. Paplašinot abus iepriekšējos pamatstāvokļu pētījumus, autoru kolektīvs [137] darbā apraksta elektronisko pamatstāvokļu sistēmu, pētot arī disociācijas apgabalu, kurā attālumi starp svārstību līmeņiem ir salīdzināmi ar Cs atoma sīkstrukturās komponentēm.

### 3.1. tabula

Spektroskopisko konstanšu apkopojums KCs molekulai zemākajiem ierosinātajiem elektroniskajiem stāvokļiem 9 000 – 15 000  $\text{cm}^{-1}$  diapazonā.

Stāvoklis	Avots	$R_e$ , Å	$T_e$ , $\text{cm}^{-1}$	(K+Cs)	$D_e$ , $\text{cm}^{-1}$	$\omega_e$ , $\text{cm}^{-1}$	$B_e(\cdot 10^2)$ , $\text{cm}^{-1}$	
$B(1)^1\Pi$	[30]	4,622	14 014,61	(4s+6p)		48,49		
	[32]	4,611	14 038			49,56		
	[31]							
$C(3)^1\Sigma^+$	[30]	5,231	13 498,56	(4p+6s)		39,16		
	[32]	5,261	13 561			38,99		
$C(3)^1\Sigma_0^+$	[31]	5,21	13 538		3479	39,2	2,053	
$c(2)^3\Sigma^+$	[30]	5,106	12 642,75	(4s+6p)		44,52		
	[32]	5,237	12 845			42,69		
$c(2)^3\Sigma_0^-$	[31]	5,10	12 644			3118	45,3	2,148
		5,10	12 643			3115	45,4	2,141
$b(1)^3\Pi$	[30]	4,160	8 897,97	(4s+6p)		71,55		
	[32]	4,211	9 049			68,84		
$b(1)^3\Pi_0^-$	[31]	4,17	8 739			6428	71,4	3,209
$b(1)^3\Pi_0^+$	[31]	4,17	8 717			7039	70,3	3,206
$b(1)^3\Pi_0$	[132]	4,179865	8 832,97				68,4	
	[133]	4,178755(230)	8 832,78(3)					
$b(1)^3\Pi_1$	[31]	4,16	8 856			6345	71,6	3,221
	[132]	4,19	8 938				68,3	
$b(1)^3\Pi_2$	[31]	4,15	8 981			6782	71,8	3,234
	[132]	4,20	9 044				68,2	
$D(2)^1\Pi$	[30]	4,926	15 406,58	(4p+6s)		45,99		
	[32]	4,961	15 409			44,41		
$D(2)^1\Pi_1$	[31]	4,92	15 421		1600	44,4	2,304	

Pamatstāvokļu pētījumi veicinājuši arī ierosināto elektronisko stāvokļu pētījumus [132, 133, 138–142]. Apraksts  $A(2)^1\Sigma^+$  un  $b(1)^3\Pi$  stāvokļiem ir dots [132] un [133] darbos. Savukārt [138] dod aprakstu  $(4)^1\Sigma^+$  stāvoklim, kuru papildina [139] darba autori. Balstoties uz šiem pētījumiem, [140] ir veikta iespējamā optiskā cikla modelēšana KCs molekulu iegūšanai pie ultra aukstām temperatūrām, izmantojot tieši  $E(4)^1\Sigma^+$  elektronisko stāvokli. Norādītais optimālais cikls aukstu molekulu iegūšanai varētu būt sekojošs:  $X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+ \rightarrow E(4)^1\Sigma^+(v'_E = 44, J'_E = 1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0, J'' = 0)$ .



3.1. attēls. KCs elektronisko termu shēma [30].

Pēdējos gados ir pastiprinājušies ne tikai KCs molekulas spektroskopiskie pētījumi, bet arī ar aukstu KCs molekulu iegūšanu saistītie pētījumi. Līdz šim aukstas KCs molekulas nav iegūtas, taču [12] un [14] ir parādītas dažas shēmas, ar kuru palīdzību tas būtu iespējams. Abos darbos parādīta magnetoasociācijas metode, kura ir pielietota jau  $\text{Cs}_2$  [7],  $\text{KRb}$  [6] un  $\text{RbCs}$  [13, 15] molekulām.  $\text{Cs}_2$  un  $\text{RbCs}$  molekulām kā vidējais stāvoklis tiek

izmantots  $A-b$  komplekss, taču KRb molekulas gadījumā –  $(2)^3\Sigma^+$  ierosinātais stāvoklis. KCs gadījumā [14] publikācijā tiek aplūkoti trīs iespējamie varianti, kuros kā vidējie stāvokļi varētu kalpot  $A-b$  kompleksa  $\Omega = 0, 1$  un  $B(1)^1\Pi$  elektroniskie stāvokļi.

### 3.4.2. RbCs molekulas pētījumi

1934. gadā tiek publicēts pētījums [53] par  $\text{Cs}_2$  molekulas spektriem, kurā pētītas 12 absorbcijas joslas. Divus gadus vēlāk *P. Kusch* savā pētījumā par  $\text{Rb}_2$  [55] norāda, ka viena no iepriekš novērotajām absorbcijas joslām  $\text{Cs}_2$  molekulā 7230 – 7400 Å apgabalā patiesībā atbilst RbCs molekulai.  $\text{Rb}_2$  pētījumos [55] novērotas galvenokārt pārejas  $^1\Pi \leftarrow ^1\Sigma$ , un arī RbCs atbilstošā sistēma, kura ir aprakstīta ar izteiksmi  $\nu = 13\,747,21 + 38,46\left(\nu' + \frac{1}{2}\right) - 49,41\left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)$ , pēc augšējā stāvokļa enerģijas atbilst  $^1\Pi \leftarrow ^1\Sigma$  pārejām. Arī 2007. gadā, kad molekulu pētījumiem populārāka ir augstas izšķirtspējas LIF metode, tiek veikts pētījums par RbCs absorbcijas joslām [143], kurā autori novēro absorbcijas joslas 450 – 1000 nm diapazonā, kurā autori identificē  $(1)^1\Sigma^+ \rightarrow (1)^1\Pi$  un  $(1)^1\Sigma^+ \rightarrow (3)^1\Pi$  pārejām atbilstošas absorbcijas joslas.

Astoņdesmitajos gados par galveno pētījumu metodi kļūst lāzeru ierosinātā fluorescence (LIF). *H. Katō* un *H. Kobayashi* ir pirmie, kuri, izmantojot LIF, ir pētījuši RbCs  $X(1)^1\Sigma^+$  stāvokli [144]. 1988. gadā, RbCs  $X^1\Sigma^+$  stāvoklim tiek publicēti vēl divi pētījumi [145] un [146]. Līdz 1992. gadā publikācijā [147] tiek apkopoti līdz tam brīdim pieejamie eksperimentālie datus RbCs pamatstāvoklim, rezultātā tiek iegūta PEL ļoti tuvu disociācijas robežai un Van der Valsa tāldarbības koeficientus, kuri raksturo disociācijas asimptoti. RbCs molekulas  $X^1\Sigma^+$  pētījumi tiek papildināti [148], kad LIF–FTS eksperimentā iegūtos datus apraksta izmantojot IPA metodi. Paplašinot svārstību līmeņu apgabalu no  $\nu'' = 119$ , kādu aprakstīja [148], līdz  $\nu'' = 129$  [149] publikācijas autori, ierosinot  $B(1)^1\Pi$  un  $(4)^1\Sigma^+$  stāvokli, konstruē PEL  $X^1\Sigma^+$  un  $a^3\Sigma^+$  stāvokļiem, kā arī nosaka šo stāvokļu disociācijas enerģijas.

Paralēli 1988. gadā publicētajiem [145] un [146] pamatstāvokļa pētījumiem to autori publicē arī [150], kurā pirmo reizi ir aprakstīti RbCs molekulas pieci ierosinātie stāvokļi:  $(4)^1\Pi$ ,  $(7)^1\Sigma^+$ ,  $(5)^1\Pi$ ,  $(3)^1\Sigma^+$  un  $(2)^1\Pi$ , kuru aprakstam izmantoti Danhema koeficienti, uz kuriem pēc tam balstīta PEL konstrukcija, izmantojot RKR metodi. Augstākie ierosinātie

stāvokļi RbCs molekulā ir pētīti [151] publikācijā, kurā tiek aprakstīta  $^3\Delta-^1\Sigma^+$  sistēma, [152], kurā autori pēta  $(3)^1\Pi$  un  $(4)^1\Sigma^+$  stāvokļus un [153] darbā, kurā tiek pētīts  $(5)^1\Sigma^+$  stāvoklis. Šajos pētījumos ir izmantota rezonanses pastiprinātā divfotonu jonizācijas (*resonance enhanced two photon ionization*) spektroskopija. Šādu pētījumu metodi izmanto arī [154] un [155] autori, kuri pēta RbCs 500 nm un 640 nm joslas, iegūstot molekulārās konstantes  $(2)^1\Pi$ ,  $(2)^3\Pi$ ,  $(4)^3\Pi$ ,  $(5)^1\Sigma^+$ ,  $(6)^1\Sigma^+$  un  $(3)^3\Sigma^+$  elektroniskajiem stāvokļiem.

Arī RbCs molekulā  $A(2)^1\Sigma^+$  un  $b(1)^3\Pi$  stāvokļi savstarpēji ļoti spēcīgi mijiedarbojas, tādēļ šos stāvokļus iespējams pētīt tikai kā vienotu kompleksu. Šī sarežģītā sistēma ir pētīta [156] un [157] darbos. 2003. gadā [156] autori pirmo reizi cenšas sistematizēt stipri perturbētos līmeņus šajā kompleksā, aprakstot datus, kuri iegūti no pamatstāvokļa pētījumiem [148]. Vēlāk, 2010. gadā [157] publikācijas autori, izmantojot [156] eksperimentālos datus un no jauna nomērītos datus tieši šī stāvokļa pētījumiem, koriģē [156] noteikto svārstību kvantu skaitļu numerāciju, kā arī dod ierosinātā  $A-b$  kompleksa vispārīgu aprakstu.

Intensīvās RbCs molekulas pamatstāvokļa  $X(1)^1\Sigma^+$  studijas [148] un [149] ir veicinājušas arī  $(4)^1\Sigma^+$  stāvokļa pētījumus, kurš izmantots kā ierosinātais stāvoklis fluorescences novērošanai uz pamatstāvokli.  $(4)^1\Sigma^+$  stāvoklis ir aprakstīts [158] un [159], kur ir dotas molekulārās konstantes un konstruētās PEL. [159] autori, līdzīgi kā KCs gadījumā, parāda arī optisko ciklu RbCs molekulu iegūšanai  $X(1)^1\Sigma^+(v=0, J=0)$  stāvoklī, pārejām izmantojot  $(4)^1\Sigma^+$  elektronisko stāvokli.

Pirmie teorētiskie aprēķini RbCs molekulas pamata un ierosinātajiem elektroniskajiem stāvokļiem ir aprakstīti 1989. gadā [33] darbā, kurā dotas raksturīgās molekulārās konstantes 30 ierosinātajiem elektroniskajiem stāvokļiem. Autori ir izmantojuši pseidopotenciāla (*ab initio*) konfigurācijas mijiedarbības (*configuration interaction*) aprēķinus ņemot vērā perturbatīvo aprakstu kodola–valences mijiedarbībai. Kā vēlāk norāda A. R. Allouche ar kolēģiem [35], tad šāda veida aprēķins var novest pie pārāk lielām disociācijas enerģijas vērtībām. Publikācijā [35] perturbatīvā apraksta vietā kodola–valences efekti tiek aprakstīti izmantojot kodola–polarizācijas potenciālu. Attēlā 3.2. ir redzama RbCs pamata un ierosināto elektronisko stāvokļu termu shēma no [35]. Paplašinot aprēķinus, [36] tiek aprakstīti 49 zemākie RbCs elektroniskie stāvokļi.

3.2. tabula

Spektroskopisko konstanšu apkopojums RbCs molekulai zemākajiem ierosinātajiem elektroniskajiem stāvokļiem 9 000 – 15 000 cm<sup>-1</sup> diapazonā.

Stāvoklis	Avots	R <sub>e</sub> , Å	T <sub>e</sub> , cm <sup>-1</sup>	(Rb+Cs)	D <sub>e</sub> , cm <sup>-1</sup>	ω <sub>e</sub> , cm <sup>-1</sup>	B <sub>e</sub> (·10 <sup>2</sup> ), cm <sup>-1</sup>
C(3) <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	[33]	5,364	13 397	(5p+6s)	3738	32,96	
	[35]	5,434	13 060			28,75	1,098
	[36]	5,434	13 053			28,9	1,10
	[38]	5,54	13 061			29,3	
	[39] <sup>1</sup>	5,527	13 402		3329	26,67	1,053
	[39] <sup>2</sup>	5,519	12 965		3377	29	
c(2) <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup>	[33]	5,464	13 114	(5s+6p)	2964	28,52	
	[35]	5,309	12 635			32,20	1,150
	[36]	5,310	12 636			32,2	1,15
	[39] <sup>1</sup>	5,522	12 925		2593	30,87	1,055
	[39] <sup>2</sup>	5,461	12 585		2668	31	
c(2) <sup>3</sup> Σ <sub>1</sub> <sup>+</sup>	[3] <sup>3</sup>		12 391,9(2)			31,8	
	[3] <sup>4</sup>	5,255	12 584,5(2)			32,1	
c(2) <sup>3</sup> Σ <sub>0</sub> <sup>+</sup>	[3] <sup>3</sup>		12 600,9(2)			31,8	
	[3] <sup>4</sup>	5,255	12 588,8(2)			31,6	
B(1) <sup>1</sup> Π	[33]	4,747	14 152	(5s+6p)	1926	33,16	
	[35]	4,676	13 753			38,62	1,482
	[36]	4,616	13 743			40,8	1,52
	[38]	4,72	13 814			35,4	
	[3] <sup>4</sup>	4,672	13 736,3(6)			36,1	
	[39] <sup>1</sup>	4,657	13 873		1645	37,93	1,483
	[39] <sup>2</sup>	4,79	13750		1500	37	

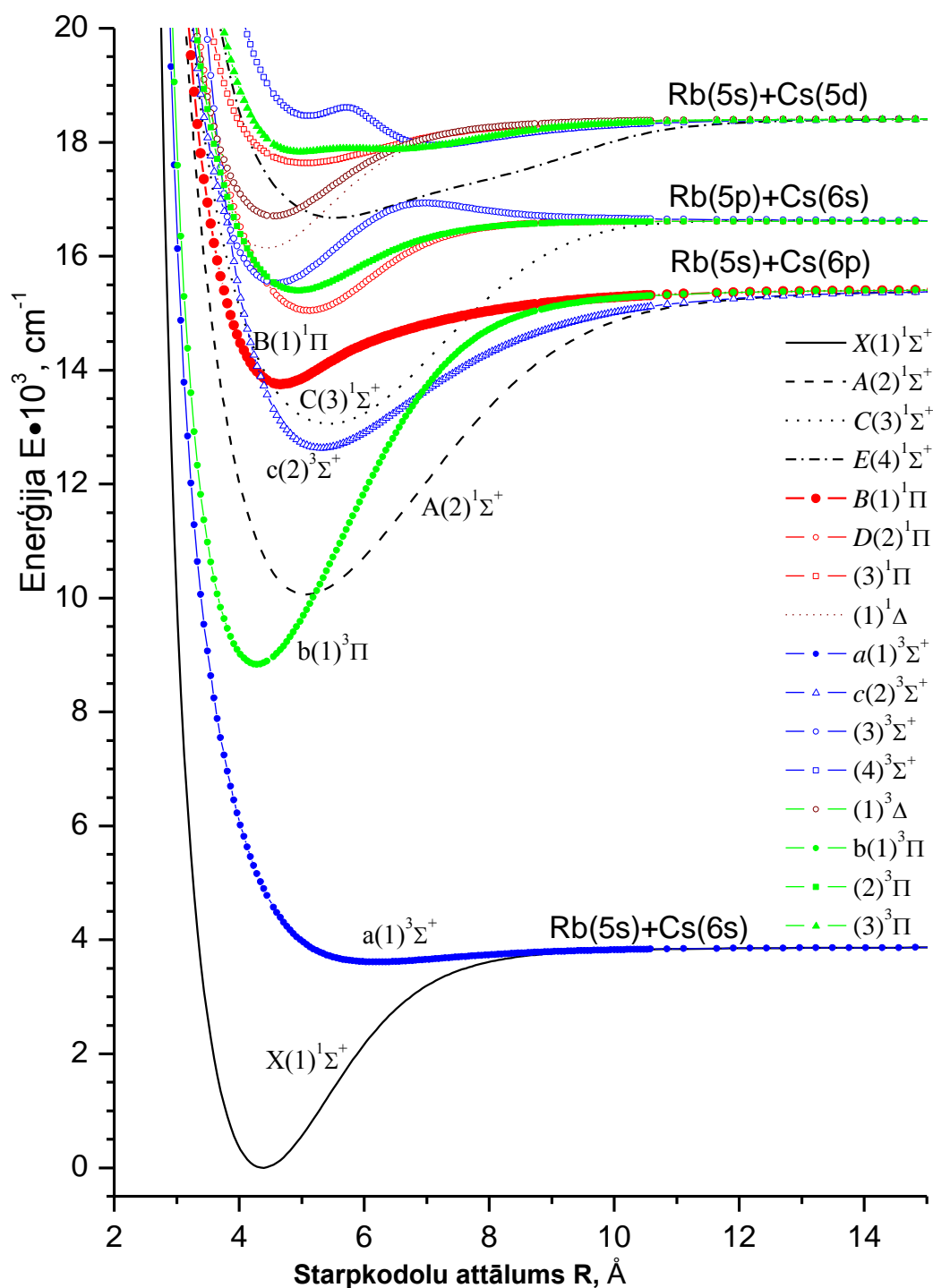
<sup>1,2</sup> aprēķinos izmantoti dažādi pseudopotenciāli (*pseudopotentials*)

<sup>3</sup> tiešs fits pēc  $G(\nu)$

<sup>4</sup> daļēji deperturbēts

Daudz dziļāku pētījumu par RbCs pamata stāvokļiem un ierosinātajiem stāvokļiem, kuri disociē uz  $Rb(5s) + Cs(6s)$  un  $Rb(5s) + Cs(6p)$  atomārajām asimptotēm, sniedz [37]. Savos aprēķinos autori izmanto relatīvistisko konfigurācijas mijiedarbības metodi, aprēķinot PEL un pārejas dipola momentus <sup>1,3</sup>Σ<sup>+</sup> un <sup>1,3</sup>Π stāvokļiem. Īpaša uzmanība tiek pievērsta  $X(1)^1\Sigma^+$  un  $a(1)^3\Sigma^+$  stāvokļiem, pamatojot šādu padziļinātu pētījumu ar to, ka pie ļoti maziem un ļoti lieliem starpkodolu attālumiem pseudopotenciāla pieeja varētu būt neprecīza. Savukārt [38] autori koncentrējas uz <sup>1</sup>Π stāvokļu pētījumiem, aprēķinot pastāvīgo elektrisko dipola momentu (1, 2, 3, 4)<sup>1</sup>Π stāvokļiem un  $q$ -faktoros (2, 4)<sup>1</sup>Π stāvokļiem, kā arī tiek aprakstīti pirmie eksperimentālie dati par Štarka efekta radīto  $e-f$  sajaukšanos (4)<sup>1</sup>Π stāvoklī <sup>85</sup>Rb<sup>133</sup>Cs molekulai.





3.2. attēls. RbCs elektronisko termu shēma [35].

Tabulā 3.2. ir redzams spektroskopisko konstanšu apkopojums no aplūkotajiem teorētiskajiem aprēķiniem [33, 35–39]  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim un elektroniskajiem stāvokļiem, ar kuriem ir sagaidāma  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa mijiedarbība, RbCs molekulai.

Aktuālākiem kļūstot pētījumiem par ultra aukstām molekulām un to iespējamajiem pielietojumiem kvantu datoru izstrādē, RbCs molekula savu īpašību dēļ kļūst par vienu no

populārākajiem pētījumu objektiem šajā nozarē. [3] tiek piedāvāta sākotnēja analīze perturbācijām  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvoklī, kuras rada augstie  $b(1)^3\Pi$  stāvokļa līmeņi un zemie  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa enerģijas līmeņi. Izmantotā shēma  $X$  stāvokļa  $\nu=0$  enerģijas līmeņa apdzīvošanai, izmantojot Rb un Cs atomu fotoasociāciju ir sekojoša: fotoasociācija  $\rightarrow$  spontāna pāreja uz  $a(1)^3\Sigma^+$  stāvokli  $\rightarrow$  atkārtota ierosināšana augstā svārstību līmenī  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvoklī  $\rightarrow$  stimulēta pāreja uz  $\nu=0$  līmeni  $X$  stāvoklī. Iegūtās spektroskopiskās konstantes arī ir parādītas 3.2. tabulā. Arī [1] un [2] publikācijās tiek aplūkota elektroniski ierosinātu, polāru molekulu iegūšana ar fotoasociācijas metodi. [2] aprakstītā optiskā shēma molekulu iegūšanai pamatstāvoklī ir līdzīga iepriekš aprakstītajai, tikai ierosināšana nav  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvoklī, bet gan  $B(1)^1\Pi$  stāvoklī, kura sajaukšanās ar blakus esošajiem  $^3\Sigma^+$  un  $^3\Pi$  stāvokļiem atļauj pārejas no  $a(1)^3\Sigma^+$  stāvokļa uz  $B(1)^1\Pi$ , taču tieši  $^1\Pi$  piejaukums nodrošina to, ka ir iespējama tieša pāreja no ierosinātā stāvokļa uz  $X(1)^1\Sigma^+(\nu=0, J=0)$  stāvokli. Vēl RbCs iegūšana ultra aukstā pamatstāvoklī ir pētīta [4], kurā kā starpstāvokli izmanto  $B(1)^1\Pi$ , un [9], kurā kā starpstāvokli izmanto  $A-b$  kompleksu. Savukārt [8] un [11] autori parāda ultra aukstu RbCs molekulu iegūšanu metastabilajā  $a(1)^3\Sigma^+$  stāvoklī caur  $(2)^3\Pi$  elektronisko stāvokli.

### 3.5. Kopsavilkums

Sārnu metālu divatomu molekulas ir aktīvi pētītas jau vairāk kā gadsimtu – sākotnēji ar absorbcijas spektroskopijas metodēm, vēlāk ar augstas izšķirtspējas spektroskopijas metodēm. Lai arī šīs molekulas ir daudz pētītas, palielinoties uzņemto spektru izšķiršanas spējai un izpratnei par molekulu struktūru, kā arī parādotes jaunām pielietojumu iespējām, tās vēl aizvien ir interesanti pētījumu objekti. Šobrīd visvairāk pētīti ir zemākie ierosinātie elektroniskie stāvokļi NaK un NaCs molekulās. Neskatoties uz pētījumiem šajās jomās, vēl joprojām ir aktuāli jautājumi par elektronisko stāvokļu savstarpējo mijiedarbību un tās raksturošanu.

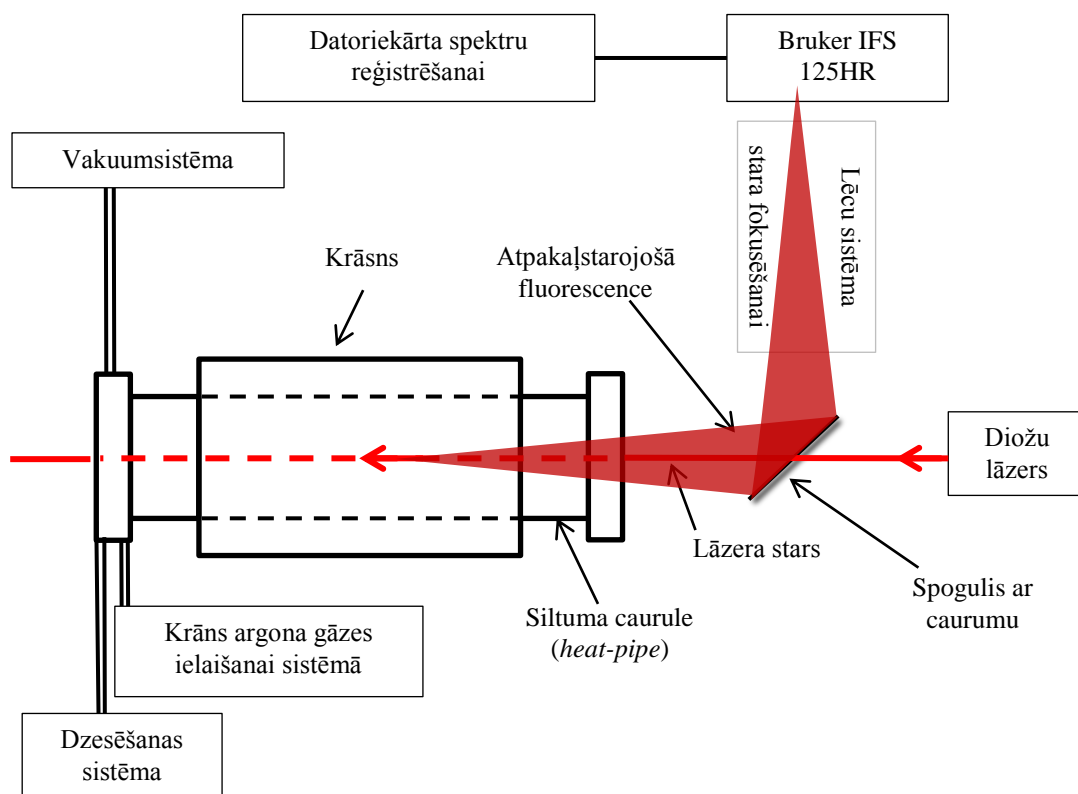
No KCs un RbCs molekulu iepriekšējo pētījumu apkopojuma ir redzams, ka zemākie ierosinātie singleta  $\Pi$  stāvokļi nav pētīti no spektroskopiskā viedokļa. Dažos auksto molekulu iegūšanas pētījumos ir izmantots  $B(1)^1\Pi$  elektroniskais stāvoklis un no šiem

eksperimentiem ir mēģināts arī iegūt dažas molekulāro konstanšu ( $T_e$  un  $\omega_e$ ) vērtības, taču tas ir par maz, lai raksturotu elektronisko stāvokli kopumā. No šādiem eksperimentiem var aprakstīt tikai perturbētos līmeņus  $^1\Pi$  elektroniskajā stāvoklī, jo tieši caur šādiem enerģijas līmeņiem ir iespējams iegūt molekulas  $X(1)^1\Sigma^+(v=0, J=0)$  līmenī.

## 4. EKSPERIMENTS UN DATU ANALĪZES METODE

### 4.1. Vispārīgs eksperimentālās iekārtas pārskats

Spektru iegūšanai izmantota LIF kopā ar augstas FTS. 2.4.1. nodaļā rakstīts, ka fluorescences pārejas iespējamas, ja visi reizinātāji (2.26) izteiksmē ir atšķirīgi no nulles. HL faktors vienmēr ir vienāds ar nulli, ja vien  $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$ . Līdz ar to, katra svārstību josla no ierosinātā svārstību rotācijas līmeņa var sastāvēt no trīs līnijām: P-līnija ar  $\Delta J = -1$ , Q-līnija ar  $\Delta J = 0$  un R-līnija ar  $\Delta J = +1$ . Ar lāzera palīdzību vienlaicīgi var ierosināt vairākus svārstību rotācijas līmeņus, kuri var arī nebūt tuvu (enerģijas ziņā) viens otram. Izmantojot LIF – FTS, vienlaicīgi var ierakstīt visas ierosinātās fluorescences pārejas, uzlabojot signāls-troksnis attiecību uzņemtajos spektros. Lielās lāzera intensitātes arī ļauj sasniegt lielu populācijas apdzīvotību ierosinātājā līmenī, kas savukārt ļauj novērot pārejas ar ļoti maziem FCF. Jāatzīmē, ka arī spektrā novērotās relatīvās spektrālīniju intensitātes ir proporcionālas FCF [160].



4.1. attēls. Vispārīga eksperimentālās iekārtas shēma.

Vispārīga eksperimentālās iekārtas shēma ir redzama 4.1. attēlā. Lāzera stars caur optisko sistēmu tiek laists cauri siltuma caurulei, kurā atrodas pētāmie molekulārie tvaiki un bufergāze argons. Spogulis ar caurumu pagriež atpakaļstaroto fluorescences signālu FT

spektrometra Bruker IFS-125 (izšķirtspēja  $0,03 \text{ cm}^{-1}$ , apertūra  $1,5 \text{ mm}$ ) optiskās ass virzienā. Tālāk signāls iet cauri FT spektrometram un nonāk uz detektora.

KCs  $B(1)^1\Pi$  eksperimentiem izmantoti diožu lāzeri ar viļņu garumiem  $658 \text{ nm}$ ,  $705 \text{ nm}$  un  $730 \text{ nm}$ ,  $D(2)^1\Pi$  eksperimentiem izmantoti diožu lāzeri ar  $658 \text{ nm}$  un  $685 \text{ nm}$  viļņu garumu, kā arī krāsvielu lāzers ar Rh6G un DCM krāsvielām. Savukārt RbCs  $B(1)^1\Pi$  eksperimentos izmantoti diožu lāzeri ar  $705 \text{ nm}$  un  $730 \text{ nm}$  viļņu garumu. Lāzerdiodes eksperimentos novietotas A. Jarmola un M. Tamanis gatavotos ārējos rezonatoros. Izmantotās diožu lāzeru izejas (darba) jaudas bija apmēram no  $20$  līdz  $30 \text{ mW}$ , bet krāsvielu lāzeļiem – no  $100$  līdz  $350 \text{ mW}$ .

Lai nodrošinātu labu signāls/troksnis attiecību uzņemtajos spektros, tiek iegūts vidējais spektrs no  $20$  vai  $40$  skanēšanas reizēm (skaniem). Dažos gadījumos, tika izmantota arī vidējošana no vairākiem šādiem spektriem.

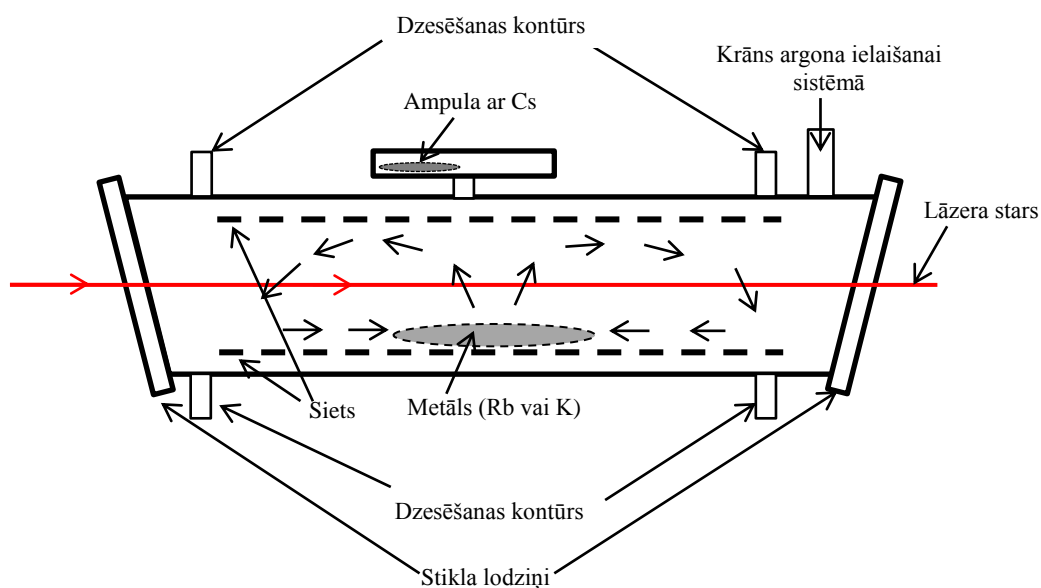
Kā detektorī tiek izmantoti Si fotodiode (galvenokārt KCs eksperimentos), fotopavairotājs (galvenokārt RbCs eksperimentos) un InGaAs diode. Pirms detektora eksperimentālajā iekārtā tiek novietoti filtri. NOTCH filtrs tiek izmantots visu spektru uzņemšanai, lai samazinātu He-Ne lāzera (tiek izmantots FT spektrometra kalibrēšanai) līniju intensitāti. Savukārt citi filtri tiek izmantoti gadījumos, kad spektros parādās intensīvas citu molekulu ( $\text{K}_2$ ,  $\text{Cs}_2$ ,  $\text{Rb}_2$ ) elektroniskās pārejas vai arī pārejas no citiem elektroniskajiem stāvokļiem. Piemēram, KCs  $D(2)^1\Pi$  stāvokļa pētījumos visiem spektriem izmantots garo viļņu garumu caurlaidīgs (*long-pass edge*) filtrs, lai nodzēstu  $\text{K}_2$  molekulas LIF signālu.

## 4.2. Molekulāro tvaiku iegūšana

Visos promocijas darbā aprakstītajos  $^1\Pi$  stāvokļa pētījumos KCs un RbCs molekulas tika iegūtas lineārā siltuma caurulē (heat-pipe) (garums –  $88 \text{ cm}$ , diametrs –  $3 \text{ cm}$ ), kuras šķērsriezums ir redzams 4.2. attēlā. Siltuma caurule abos tā galos tiek dzesēta ar ūdens plūsmu. Vienā caurules galā ir krāns gaisa izsūkņēšanai (sistēmā jābūt vakuamam) un bufergāzes (argona) ievadīšanai sistēmā. KCs molekulas iegūtas, karsējot atomu maisījumu, no  $10 \text{ g}$  kālija (dabiskā izotopu attiecība izteikta procentos –  $^{39}\text{K}:^{40}\text{K}:^{41}\text{K} = 93,26:0,012:6,73$  [161]) un  $7 \text{ g}$  cēzija. RbCs molekulas iegūtas no  $10 \text{ g}$

rubīdija (dabiskā izotopu attiecība izteikta procentos –  $^{85}\text{Rb}:^{87}\text{Rb} = 72,17:27,83$  [161]) un  $^7\text{g}$  cēzija. Aptuvenā eksperimentos izmantotā temperatūra ir  $290\text{ }^\circ\text{C}$ .

Sārnu metāli tiek novietoti aptuveni caurules centrā uz metāla sietiņa. Karsējot cauruli, tajā veidojas molekulārie tvaiki, kuri tālāk pārvietojas uz caurules aukstajiem galiem, kur notiek kondensācija. Metāla kondensāts tālāk pa sietiņu virsmas spraiguma spēku dēļ pārvietojas atpakaļ uz karstāko caurules centru, kur atkal tiek pārvērsts tvaikos. Lai kondensācija nenotiktu uz caurules noslēdzošajiem stikla lodziņiem, sistēmā tiek ielaista bufergāze, kura mūsu eksperimentos bija argons ar tipisko spiedienu 2 – 3 mbar.



4.2. attēls. Siltuma caurule šķērsgriezumā.

### 4.3. Izmantotās lāzeru iekārtas un detektēšanas sistēmas

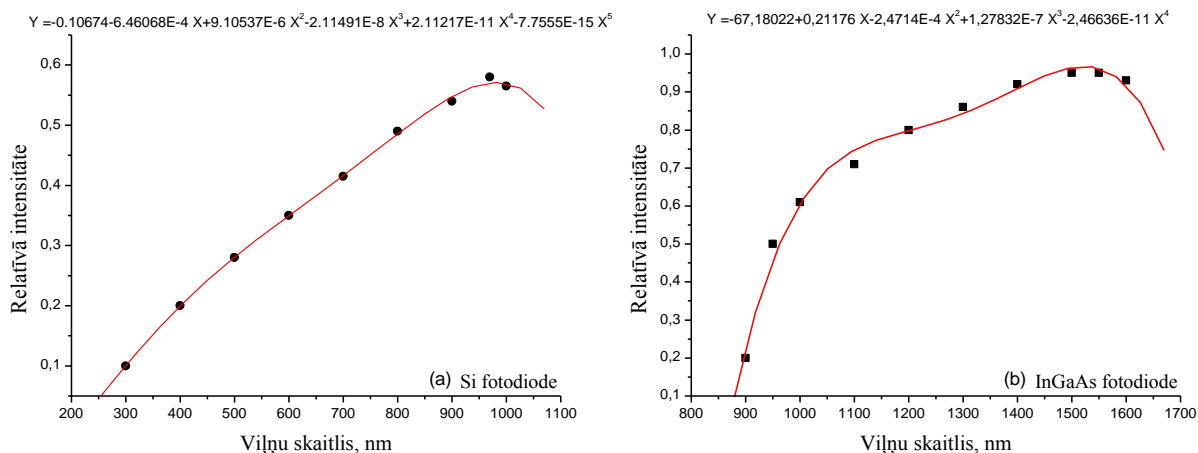
#### Lāzeru iekārtas:

1. 660 nm diožu lāzers (Tentative Roithner-Laser, ADL-66Z01HL) ar viļņa garumu  $\lambda=658\pm 10$  nm un tipisko jaudu 15,4 mW.
2. 685 nm diožu lāzers (Optnext, HL6750MG) ar viļņa garumu  $\lambda=685\pm 10$  nm un tipisko jaudu 27,5 mW.
3. 705 nm diožu lāzers (Optnext, HL7001MG) ar viļņa garumu  $\lambda=705\pm 10$  nm un tipisko jaudu 22 mW

4. 730 nm diožu lāzers (Optnext, HL7301MG) ar viļņa garumu  $\lambda=730\pm 10$  nm un tipisko jaudu 25,8 mW
5. CR699 krāsvielu lāzers ar DCM krāsvielu (skanēšanas diapazons no 625 – 690 nm) un Rh6G krāsvielu (skanēšanas diapazons no 560 – 625 nm). Iegūtās lāzera izejas jaudas ir no 150 – 450 mW. Krāsvielas uzpumpēšanai izmantots Verdi V18 Coherent lāzers ar viļņa garumu  $\lambda=533$  nm un tipisko jaudu 6 – 7 W.

**Detektorī:**

1. Fotopavairotājs Hamamatsu R928: spektrālās jutības diapazons no 185 – 900 nm; spektrālā jutība  $\nu \in [13\ 500, 16\ 500]$   $\text{cm}^{-1}$  diapazonā pieaug par 35%-40%, pieaugot  $\nu$  [140].
2. Silīcija fotodiode: spektrālās jutības diapazons no 250 – 1200 nm. Attēlā 4.3. (a) ir redzama Si fotodiodes spektrālās jutības raksturlīkne, uz  $x$  ass ir atlikts viļņu skaitlis nanometros un uz  $y$  ass – relatīvā intensitāte.
3. InGaAs fotodiode: spektrālās jutības diapazons no 900 – 1700 nm. Attēlā 4.3. (b) ir redzama šīs fotodiodes spektrālās jutības raksturlīkne, uz  $x$  ass ir atlikts viļņu skaitlis nanometros un uz  $y$  ass – relatīvā intensitāte.



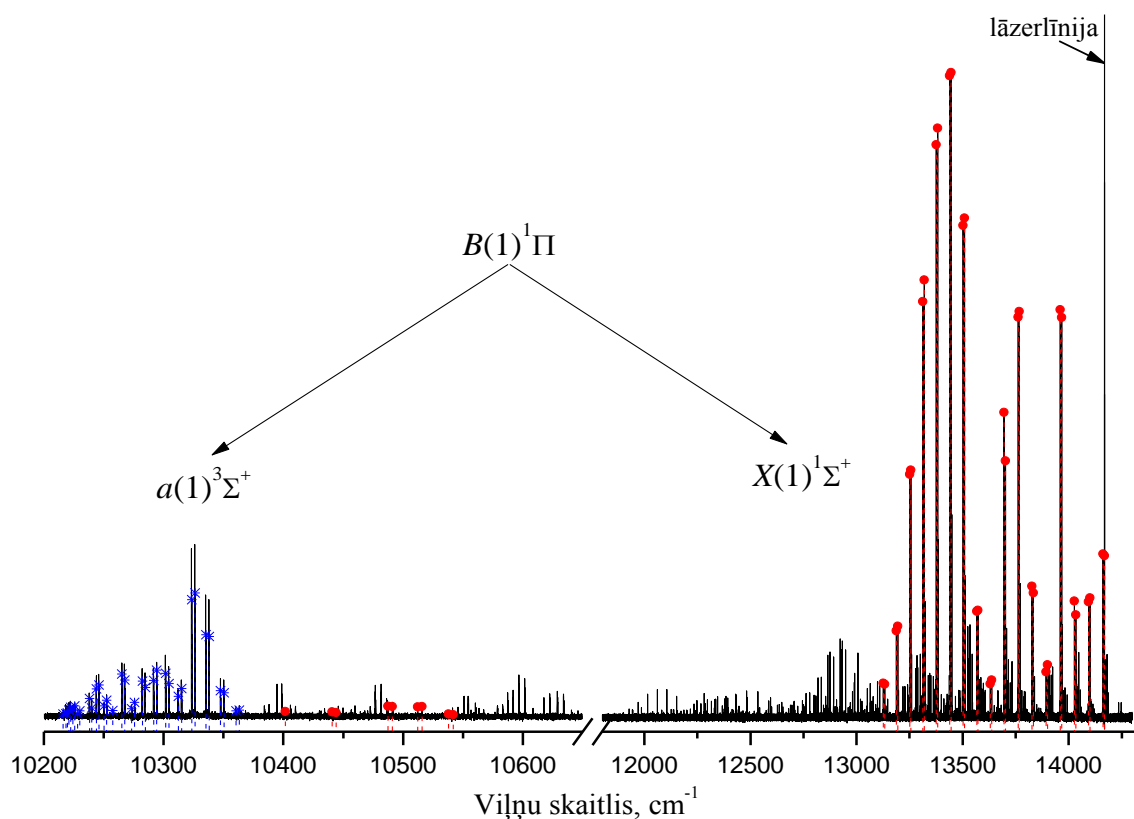
4.3. attēls. Si fotodiodes un InGaAs fotodiodes jutīguma raksturlīknes.

**4.4. Iegūto LIF spektru vispārīga apstrāde un analīze**

Tipisks mūsu eksperimentos iegūtais LIF spektrs ir redzams 4.4. – 4.6. attēlos. 4.4. attēlotajā spektrā ir atzīmētās LIF progresijas, kur no viena ierosinātā enerģijas līmeņa vienlaicīgi tiek novērotas pārejas gan uz singleta, gan uz tripleta pamatstāvokļiem.

Aizliegtās pārejas uz tripleta pamatstāvokli ir novērojamas pateicoties  $B(1)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa enerģijas līmeņu mijiedarbībai ar blakus esošo tripleta stāvokļu enerģijas līmeņiem (sk. termu shēmas 3.1. un 3.2. attēlos). Pateicoties argona gāzes klatbūtnei siltuma caurulē, ierosinot konkrētu enerģijas līmeni sadursmju dēļ notiek arī blakus esošo rotācijas enerģijas līmeņu ierosināšana. Spektros šie līmeņi parādās kā rotācijas relaksācijas ainas un ir redzamas 4.5. (b) attēlā.

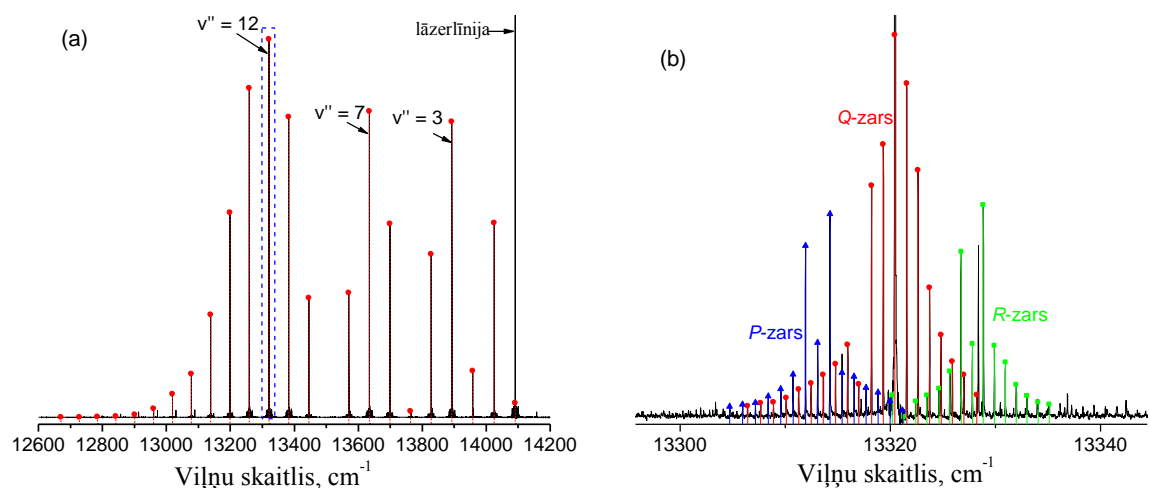
Aplūkotajās LIF progresijās ir novērotas gan  $Q$ -tipa ( $\Delta J = 0$ ), gan  $PR$ -tipa progresijas ( $\Delta J = \pm 1$ ), kas ļauj secināt, ka ierosinātais stāvoklis ir  $\Pi$  stāvoklis. Savukārt, balstoties uz *ab initio* aprēķiniem KCs [31, 32] un RbCs [35, 36] molekulām, ierosināto līmeņu enerģijas vērtības ļauj secināt, ka ierosinātais stāvoklis ir  $B(1)^1\Pi$  stāvoklis.



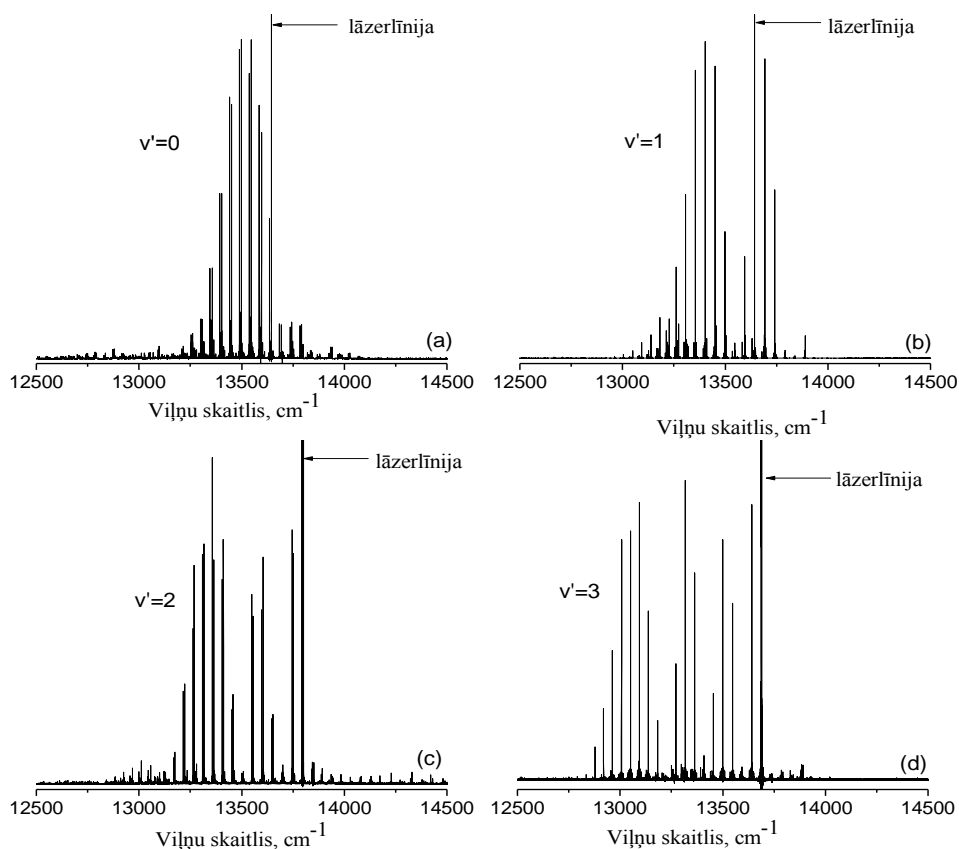
4.4. attēls. KCs molekulas  $B(1)^1\Pi \rightarrow X(1)^1\Sigma^+$  un  $B(1)^1\Pi \rightarrow a(1)^3\Sigma^+$  LIF pārejas. Spēcīgākās

LIF progresijas uz singleta un tripleta pamatstāvokli ir no  $v' = 3, J' = 54$  līmeņa  $B(1)^1\Pi$  stāvoklī. Ar sarkanu krāsu apzīmēta progresija pārejām uz singleta pamatstāvokli, bet ar zilu krāsu – uz tripleta pamatstāvokli.





4.5. attēls. (a) Vispārīgs KCs LIF spektrs, ierosmes frekvence  $\nu_{ieros} = 14090,273 \text{ cm}^{-1}$ . Intensīvākā progresija  $B(3, 129) \rightarrow X(v'', 129)$  ir atzīmēta ar sarkanu. (b) Rotācijas relaksācija atbilstoši  $B(3, 129) \rightarrow X(12, 129)$  pārejām. Šeit  $Q$ -līnijas ir attēlotas ar sarkaniem punktiem,  $J' = 123 - 141$ ;  $P$ -līnijas – ar ziliem trijstūriem,  $J' = 125 - 137$ ; un  $R$ -līnijas – ar zaļiem kvadrātiem,  $J' = 120 - 134$ .



4.6. attēls. LIF intensitāšu sadalījums RbCs  $B(1)^1\Pi - X(1)^1\Sigma^+$  pārejām pirmajiem četriem svārstību līmeņiem  $v' = 0, v' = 1, v' = 2$  un  $v' = 3$ .

Rotācijas kvantu skaitļu  $J'$  un  $J''$ , tāpat kā svārstību kvantu skaitļa  $v''$  noteikšana ir balstīta uz precīzu informāciju par pētāmo molekulu pamatstāvokļiem [135–137] KCs un

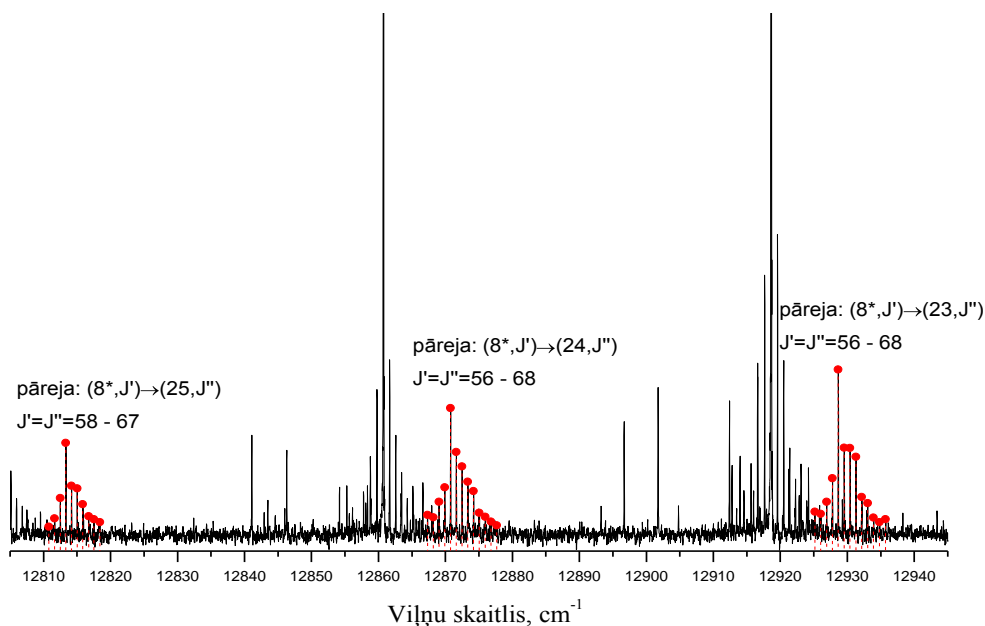
[149] RbCs. Termu vērtības  $E(v', J')$  ierosinātajam stāvoklim iegūtas pieskaitot novērotās pārejas frekvences  $\nu$  pie atbilstošajām pamatstāvokļa termu vērtībām  $E(v'', J'')$ , kuras iegūtas no [136] potenciāla KCs molekulas gadījumā un [149] potenciāla RbCs molekulai, t.i.,  $E(v', J') = \nu_{(v', J') \rightarrow (v'', J'')} + E(v'', J'')$ . Svārstību kvantu skaitļa  $v'$  noteikšana ierosinātajam stāvoklim ir balstīta uz LIF intensitāšu sadalījumu (4.6. attēls). Ja oscilācijas periods svārstību viļņu funkcijai pamatstāvoklī ir mazs salīdzinot ar  $\Delta R$  ( $\Delta R = R_1 - R_2$  ir starpkodolu attālums, kurā starpību potenciāls  $U(R) = E''_{pot}(R) + E(v') - E'_{pot}(R)$  mainās par  $\Delta E = h\Delta\nu$ ), bet viļņa funkcijai ierosinātā stāvoklī oscilācijas periods ir lielāks par  $\Delta R$ , tad nomērītajā fluorescences intensitātē parādīsies  $(v' + 1)$  maksimums ierosinātā stāvokļa svārstību viļņa funkcijai  $\psi_{sv}(v', R)$ . Līdz ar to no maksimumu skaita tieši var noteikt svārstību kvantu skaitli  $v'$  [41], no novērotā maksimumu skaita atņemot viens. Līdz ar to no RbCs molekulas LIF intensitāšu sadalījuma 4.6. attēlā varam secināt sekojoši: (a) redzam vienu maksimumu fluorescences intensitātes sadalījumā, tātad  $v' = 0$ , (b) redzam divus intensitātes maksimumus, tāpēc  $v' = 1$ , analogiski (c) ir trīs intensitātes maksimumi, tātad  $v' = 2$  un (d)  $v' = 3$ .

Precizitāte ierosinātajam stāvoklim veidojas no instrumentālās nenoteiktības frekvenču mērījumos, pamatstāvokļa enerģijas vērtību nenoteiktības (gan KCs [136], gan RbCs [149] gadījumos tā nepārsniedz  $0,003 \text{ cm}^{-1}$ ), absorbcijas pārejas Doplera profila radītā nenoteiktība, kura ir  $0,008 \text{ cm}^{-1}$ , jo pie mūsu eksperimentu tipiskās temperatūras  $290^\circ\text{C}$  Doplera profila pusplatums ir aptuveni  $0,016 \text{ cm}^{-1}$ . Līdz ar to kopējā ierosinātā stāvokļa termu vērtību nenoteiktība nepārsniedz  $0,010 \text{ cm}^{-1}$ .

## 5. $B(1)^1\Pi$ STĀVOKĻA PĒTĪJUMI KCs MOLEKULĀ [P1, P3]

### 5.1. LIF progresiju $B(1)^1\Pi \rightarrow X(1)^1\Sigma^+$ un $B(1)^1\Pi \rightarrow a(1)^3\Sigma^+$ analīze

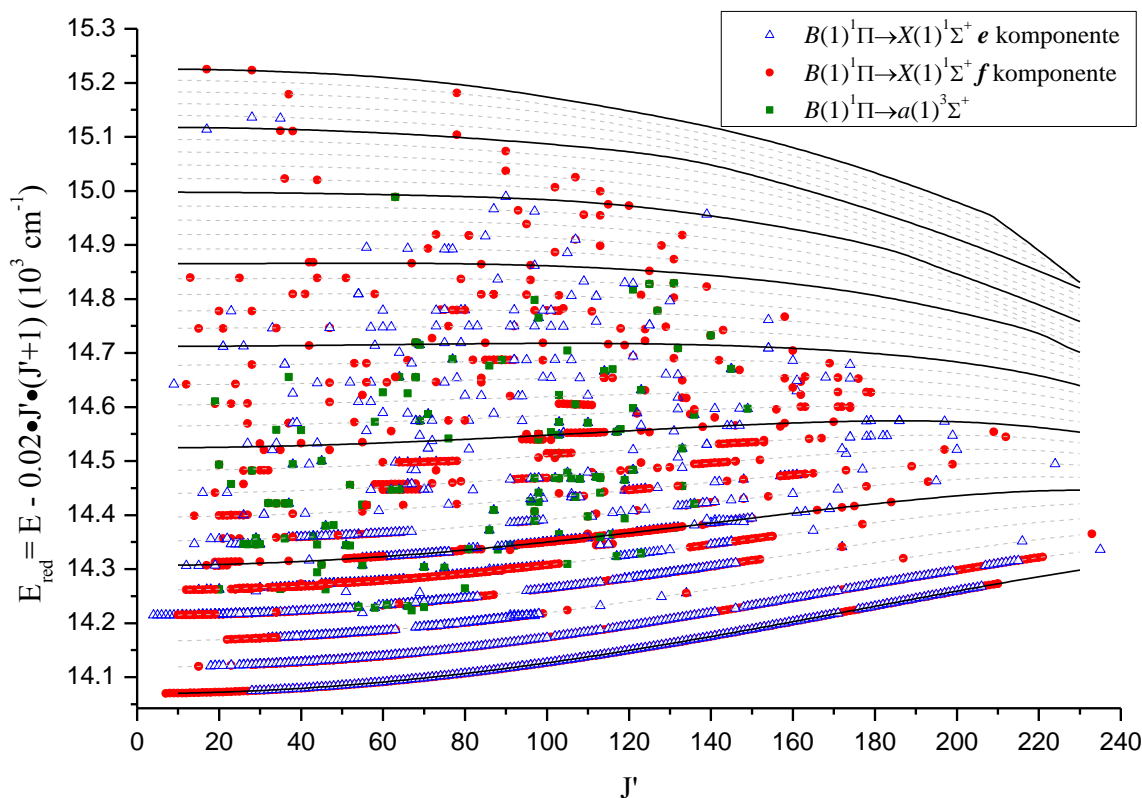
KCs  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa ierosināšanai eksperimentos izmantotās lāzera frekvences atrodas diapazonā no 13 643 līdz 13 816  $\text{cm}^{-1}$  (730 nm lāzardiode), no 14 070 līdz 14 320  $\text{cm}^{-1}$  (705 nm lāzardiode) un no 14 402 līdz 14 586  $\text{cm}^{-1}$  (685 nm lāzardiode). Fluorescence no  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa iespējama gan uz singleta pamatstāvokli  $X(1)^1\Sigma^+$ , gan uz tripleta pamatstāvokli  $a(1)^3\Sigma^+$  (4.5. attēls). Tā kā siltuma caurulē atrodas kālija un cēzija atomi, tad spektros parādās arī  $\text{K}_2$  un  $\text{Cs}_2$  molekulu LIF progresijas, taču tās ir ievērojami mazāk kā KCs progresijas. Tas skaidrojams ar to, ka Franka–Kondona faktori pārejām pētāmajā frekvenču diapazonā ir lielāki KCs molekulai un mazāki  $\text{K}_2$  un  $\text{Cs}_2$  molekulām.



5.1. attēls. Sadursmju ierosinātā fluorescence (CIF)  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  molekulas spektrā. Blakus redzamā rotācijas relaksācija ir no tieši ierosinātās  $(v', 64) \rightarrow (v'', 64)$  pārejas pārejas  $B(1)^1\Pi$  elektroniskajā stāvoklī.

Pateicoties bufera gāzes klātbūtnei siltuma caurulē, sadursmju rezultātā no tieši ierosinātā svārstību rotācijas līmeņa notiek arī blakus esošo rotācijas līmeņu ierosme, parasti  $|\Delta J'| < 20|$  intervālā. Gandrīz vienmēr ir novērojama arī populācijas pārnese uz tieši neierosināto  $e/f$  simetrijas līmeni, tādēļ rotācijas relaksācijas ainās ir novērojamas gan  $Q$  tipa, gan arī  $PR$  tipa progresijas. Šāda veida rotācijas relaksācija dod iespēju iegūt enerģijas

vērtības vairākiem rotācijas līmeņiem viena svārstību līmeņa ietvaros, kā arī noteikt  $\Lambda$ -dubultošanās konstanti starp  $e$  un  $f$  simetrijas līmeņiem.

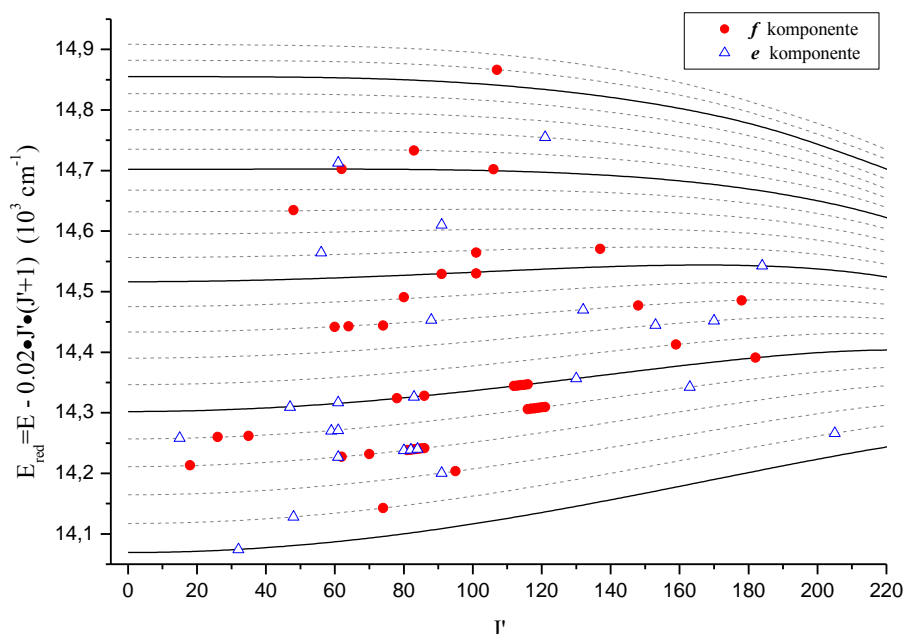


5.2. attēls.  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$   $B(1)^1\Pi$  stāvokļa enerģijas termu vērtības atkarībā no  $J'$  reducētajām enerģijas  $E_{\text{red}} = E - 0,02 \cdot J' \cdot (J' + 1)$  vērtībām. Ar punktiem ir apzīmētas eksperimentā iegūtās enerģijas termu vērtības, bet ar līnijām – no mūsu konstruētā potenciāla  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim (5.7. tabula) iegūtās termu vērtības.

Kopumā KCs  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa eksperimentos uzņemti un apstrādāti vairāk kā 100 LIF spektri, no kuriem iegūtas aptuveni 3200 enerģijas līmeņu vērtības  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim. Identificētas 743 tiešās ierosmes LIF progresijas  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopam, no kurām 387 ir no  $f$  simetrijas līmeņiem ( $Q$ -tipa pārejas) un 356 ir no  $e$  simetrijas līmeņiem ( $P$ - un  $R$ -tipa pārejas). Simt pieciem no tiešās ierosmes līmeņiem ir novērota fluorescences arī uz  $a(1)^3\Sigma^+$  stāvokli, kas norāda, ka šie enerģijas līmeņi  $B(1)^1\Pi$  elektroniskajā stāvoklī visticamāk ir stipri perturbēti. Novērotas arī 56 LIF progresijas  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopam, kur tikai dažām progresijām ir novērota rotācijas relaksācija. Papildus enerģijas līmeņu vērtības KCs  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim iegūtas arī no KCs  $D(2)^1\Pi$  stāvokļa eksperimentiem – kopumā 78 vērtības, kā arī astoņiem tiešās ierosmes līmeņiem ir novērota rotācijas relaksācija. [P1] PEL

konstruēšanai izmantotas 520 termu vērtības zemākajiem svārstību līmeņiem  $\nu' = [0, 3]$ , savukārt [P2] PEL konstruēta balstoties uz 1174 termu vērtībām (520 no [P1] + 654) svārstību līmeņu  $\nu' = [0, 35]$  apgabalā. Abos darbos rotācijas kvantu skaitļa diapazons ir  $J' = [7, 233]$ . Bez tiešās ierosmes līmeņiem tika novērotas arī 5 netiešās (sadursmju radītās) ierosmes progresijas jeb CIF (no angļu val. – *collision induced fluorescence*), kurām novērotas tikai  $Q$ -tipa pārejas (5.1. attēls).

Iegūtais datu lauks  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopam ir parādīts 5.2. attēlā un  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopam – 5.3. attēlā. No 5.2. redzam, ka sistemātiski iegūtie dati ir svārstību līmeņiem no  $\nu' = 0$  līdz  $\nu' = 6$ . Augstākiem svārstību rotācijas līmeņiem rotācijas relaksācija ir novērota mazāk, tādēļ arī šiem līmeņiem ir sarežģītā noteikt perturbāciju centrus un  $\Lambda$ -dubultošanās konstanti.



5.3. attēls.  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$   $B(1)^1\Pi$  stāvokļa enerģijas termu vērtības atkarībā no  $J'$  reducētajām enerģijas  $E_{red} = E - 0,02 \cdot J' \cdot (J' + 1)$  vērtībām. Ar punktiem ir apzīmētas eksperimentā iegūtās enerģijas termu vērtības, bet ar līnijām – no mūsu konstruētā potenciāla  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim (5.7. tabula) iegūtās termu vērtības.

$^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopa gadījumā (5.3.att.) nav novērojama uzkrāto datu sistemātika. Tas ir saprotams, aplūkojot dabisko izotopu attiecību kālija atomam, kura izteikta procentos ir sekojoša:  $^{39}\text{K}:^{40}\text{K}:^{41}\text{K} = 93,26:0,012:6,73$  [161]. Neskatoties uz relatīvi maz novērotajām LIF pārejām, dažos gadījumos izdevās iegūt arī datus no rotācijas relaksācijas spektriem, kuros novēro fluorescences pārejas tikai no tieši ierosinātā simetrijas līmeņa. Attēlā parādīti

svārstību rotācijas līmeņi līdz  $v' = 22$  svārstību līmenim, jo augstākais novērotais punkts  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  LIF pārejām ir no  $v' = 21$  svārstību līmeņa  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim. Šie dati ir nepieciešami iegūtās PEL KCs  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim korektuma pārbaudei, jo iegūtajam potenciālam ir jāapraksta pētāmais stāvoklis neatkarīgi no pētāmās molekulas izotopa.

## 5.2. Perturbēto stāvokļu noteikšana

Attēlā 5.4. redzamas  $\Lambda$ -dubultošanās konstantes vērtības sešiem zemākajiem svārstību līmeņiem  $B(1)^1\Pi$  elektroniskajam stāvoklim. Svārstību līmeņiem  $v' = 0$  un  $v' = 1$  sistemātiski iegūtie dati ļauj aprēķināt sašķelšanos  $\Delta_{ef}$  starp  $e$  un  $f$  simetrijas līmeņiem, iegūstot  $q$ -faktora vērtības gandrīz visiem novērotajiem rotācijas līmeņiem. Augstākiem svārstību līmeņiem pie  $J' > 150$  ir novērotas pārejas tikai no viena  $e/f$  simetrijas līmeņa, kas neļauj aprēķināt  $\Delta_{ef}$  un līdz ar to arī  $q$ -faktora vērtības. Sistemātiski iegūtie dati par  $e$  un  $f$  enerģijas līmeņu sašķelšanos zemākajos svārstību līmeņos ļāva fitēt arī  $q$ -faktora funkciju, kuru mēģinājām aprakstīt:

$$q(v') = q_0(v') + q_1(v') \cdot J' \cdot (J' + 1). \quad (5.1)$$

Iegūtās  $q_0$  un  $q_1$  vērtības pirmajiem četriem svārstību līmeņiem ir apkopotas 5.1. tabulā.

5.1. tabula

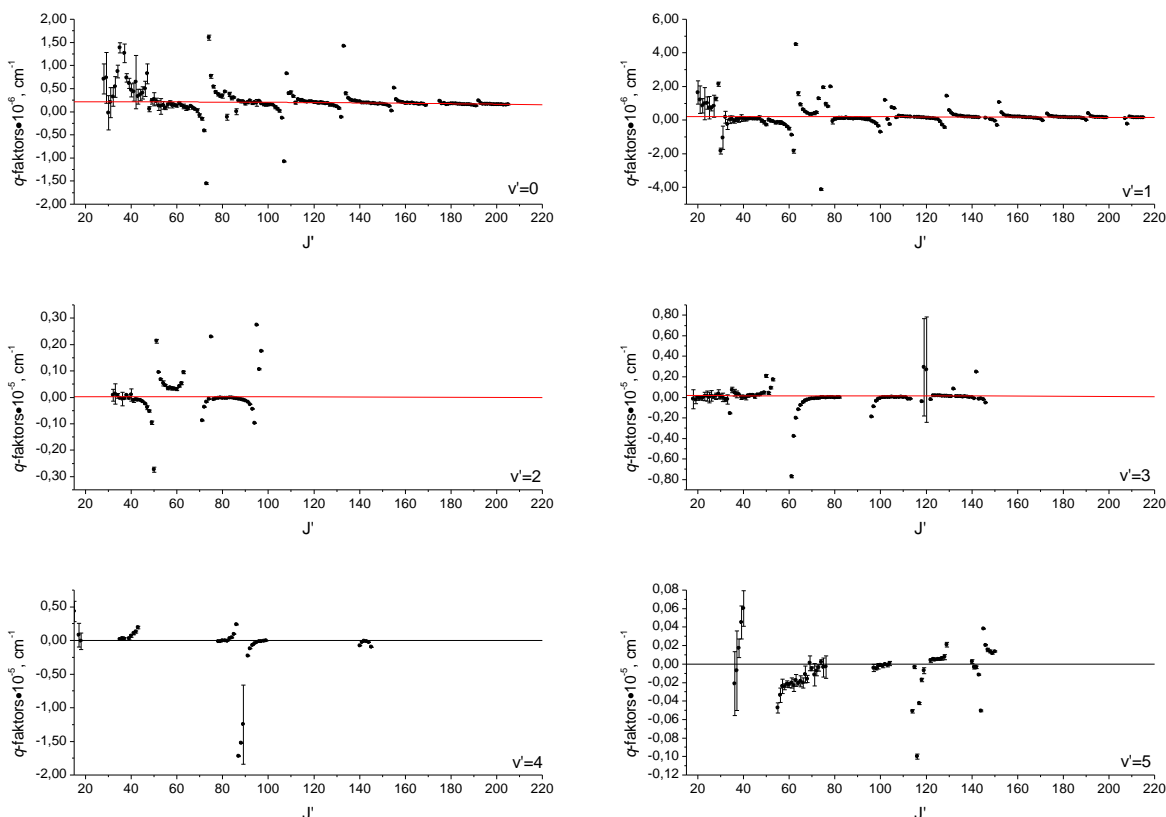
Iegūtās  $q_0$  un  $q_1$  vērtības ( $\text{cm}^{-1}$  vienībās), četriem zemākajiem svārstību līmeņiem

$v' \in [0-3]$  KCs  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim.

$v'$	$q_0 \cdot 10^{-6}$	$q_1 \cdot 10^{-11}$
0	$2,17 \pm 0,15$	$-1,32 \pm 0,73$
1	$2,11 \pm 0,33$	$-1,03 \pm 1,43$
2	$0,28 \pm 1,35$	$-0,68 \pm 12,62$
3	$1,67 \pm 1,74$	$-1,91 \pm 11,92$

Tāpat no 5.4. attēlā redzamajiem grafikiem var izdarīt secinājumus par perturbāciju centriem ierosinātajā stāvoklī. Piemēram,  $v' = 0$  svārstību līmenim lokālo perturbāciju centri ir pie rotācijas kvantu skaitļa vērtībām  $J' \approx 75$ ,  $J' \approx 110$ ,  $J' \approx 135$ ,  $J' \approx 160$ ,  $J' \approx 175$  un  $J' \approx 190$ , un  $v' = 1$  svārstību līmenim lokālo perturbāciju centri ir pie  $J' \approx 60$ ,  $J' \approx 75$ ,

$J' \approx 100$ ,  $J' \approx 130$ ,  $J' \approx 150$ ,  $J' \approx 170$  un  $J' \approx 190$ . Šo svārstību rotācijas līmeņu enerģijas nav iekļautas PEL konstruēšanā.



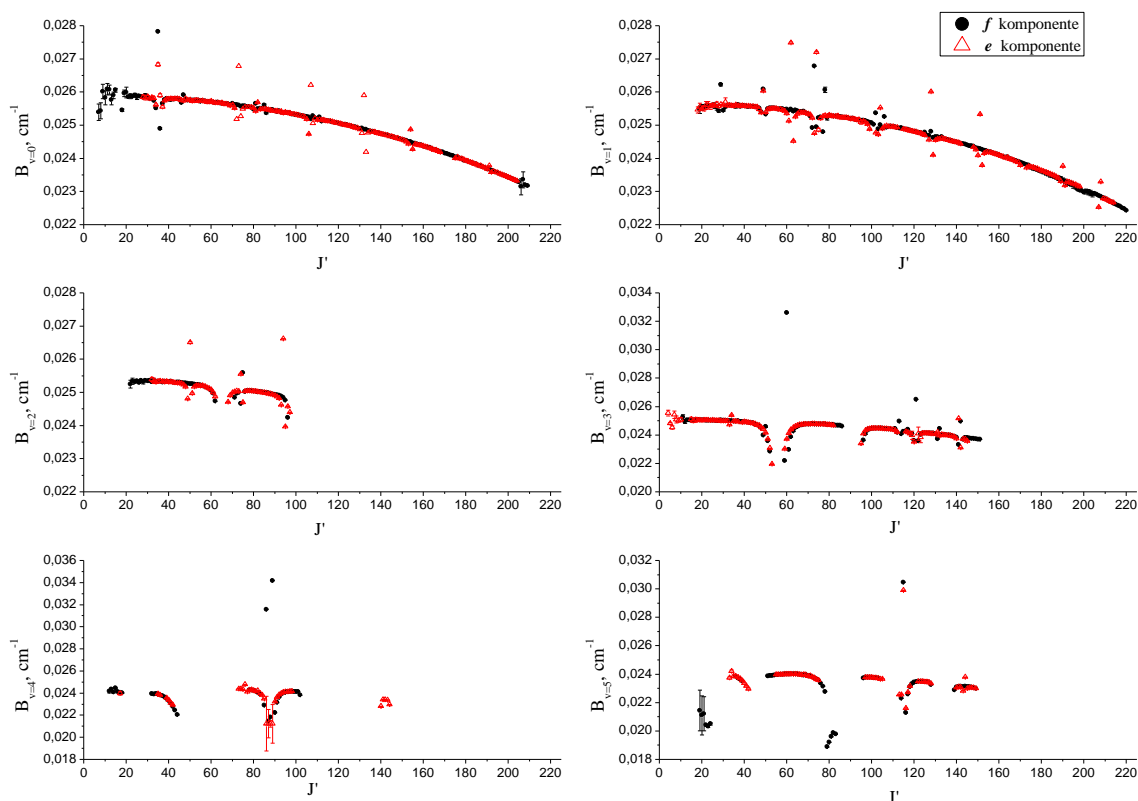
5.4. attēls.  $\Lambda$ -dubultošanās konstantes ( $q$ -faktora) atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  svārstību līmeņiem  $v' \in [0, 5]$ . Ar punktiem ir attēlotas no eksperimentālajiem datiem iegūtās  $q$ -faktora vērtības, ar sarkanajām līnijām ir attēlota  $q(v')$  atbilstoši 5.1. tabulā apkopotajām  $q_0$  un  $q_1$  vērtībām. Svārstību līmeņiem  $v' = 4$  un  $v' = 5$  ar melnu līniju ir attēlota  $q(v') = 0$ .

Alternatīva, meklējot perturbētos līmeņus, ir analizēt efektīvās rotācijas konstantes  $B_v$  atkarību no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$ :

$$B_{v'}(J') \approx \frac{E(v', J'+1) - E(v', J')}{2(J'+1)}. \quad (5.2)$$

Attēlā 5.5. ir redzama rotācijas konstantes  $B_v$  atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$ , kurai jābūt vienmērīgi dilstošai, bet lokālo perturbāciju apgabalos ir novērojamas nobīdes no šīs vienmērīgās sakarības. Kā redzams 5.5. attēlā, tad pie dažiem perturbāciju centriem abas komponentes ( $e$  un  $f$  simetrijas līmeņi) ir perturbēti, kamēr pie citām  $J'$  vērtībām ir perturbēti tikai  $e$  simetrijas līmeņi. Piemēram,  $v' = 0$  svārstību līmenim nobīdes abiem ( $e$  un  $f$ ) simetrijas līmeņiem ir novērojamas pie  $J' \approx 35$  un  $J' \approx 80$ , bet nobīdes tikai  $e$

simetrijas līmeņiem ir pie  $J' \approx 75$ ,  $J' \approx 110$ ,  $J' \approx 155$  un  $J' \approx 190$ .  $v' = 1$  svārstību līmenim abi  $e/f$  simetrijas līmeņi ir perturbēti pie  $J' \approx 50$ ,  $J' \approx 75$  un  $J' \approx 100$ , bet tikai  $e$  simetrijas līmeņi –  $J' \approx 60$ ,  $J' \approx 130$ ,  $J' \approx 150$ ,  $J' \approx 190$  un  $J' \approx 210$ . Novērotās perturbācijas  $e$  simetrijas līmeņos norāda uz  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa enerģijas līmeņu mijiedarbību ar blakus esošo  $C(3)^1\Sigma^+$  elektronisko stāvokli. Tādēļ no šiem perturbāciju centriem var iegūt informāciju arī par  $^1\Sigma^+$  stāvokli, kas tiks aprakstīts vienā no turpmākajām nodaļām.



5.5. attēls. Efektīvās rotācijas konstantes  $B_v$  atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  svārstību līmeņiem  $v' \in [0, 5]$ . Ar melniem punktiem ir attēlotas rotācijas konstantes vērtības  $f$  simetrijas līmeņiem un ar sarkaniem trijstūriem –  $e$  simetrijas līmeņiem.

### 5.3. Rezultāti un analīze

#### 5.3.1. PEL konstruēšana

PEL iegūšanai izmantojām IPA metodi, kuras ideja ir aprakstīta 2.4.2. nodaļā. Par sākuma potenciālu izmantojām Koreka [30] *ab initio* potenciālu KCs  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim.



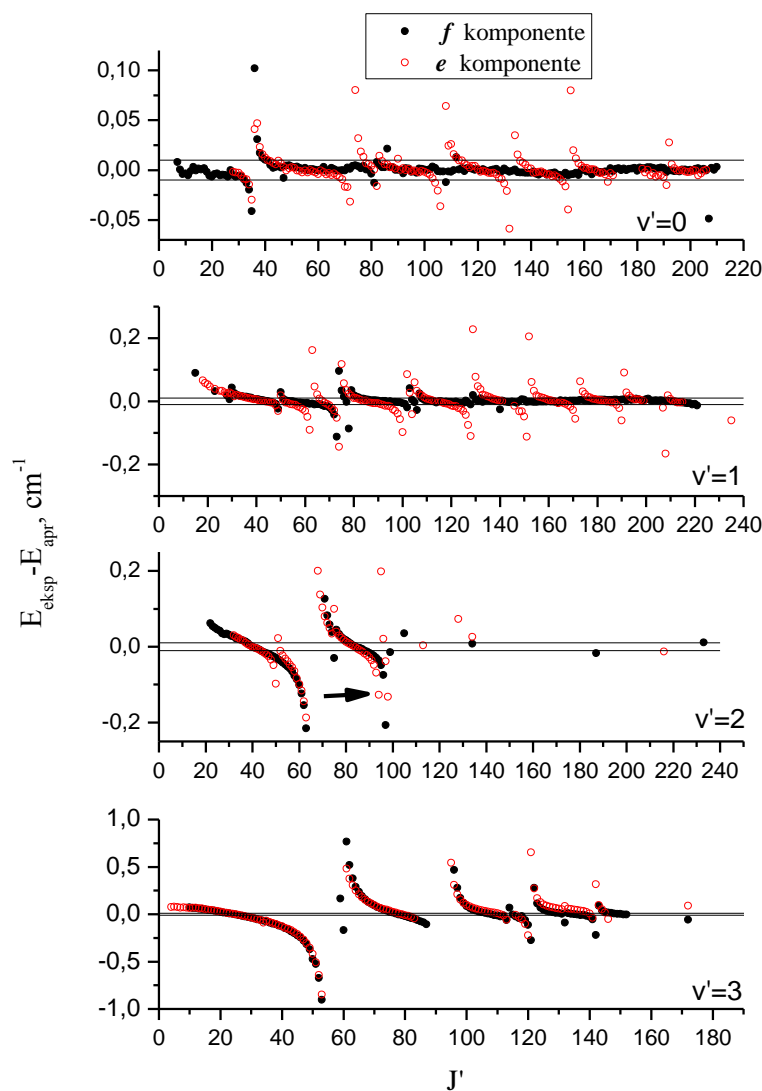
Sākotnējā PEL konstruēšanā [P1] izmantojām  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopa neperturbētās  $f$  simetrijas līmeņu enerģijas, kā mazāk perturbētas un kā norādīts [64, 106, 107] darbos. Kopā fitā tika iekļautas 520 termu vērtības svārstību kvantu skaitļa apgabalā  $\nu' = [0, 3]$  un rotācijas kvantu skaitļa apgabalā  $J' = [7, 233]$ . Rezultātā iegūto PEL veido 23 punkti (5.2. tabula). Šī fita stdev ir  $0,021 \text{ cm}^{-1}$ , kura pārsniedz termu vērtību eksperimentālo nenoteiktību  $0,010 \text{ cm}^{-1}$ . Jāatzīmē, ka svārstību līmeņiem  $\nu' = 0$  un  $\nu' = 1$  stdev nepārsniedz  $0,005 \text{ cm}^{-1}$ . Tas varētu būt skaidrojams ar to, ka pieaugot svārstību kvantu skaitlim palielinās mijiedarbība ar blakus esošajiem enerģijas līmeņiem.

## 5.2. tabula

Ar IPA metodi iegūtais potenciāls  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs } B(1)^1\Pi$  elektroniskajam stāvoklim svārstību līmeņiem  $\nu' \in [0, 3]$  un rotācijas līmeņiem  $J' \in [7, 233]$ , [P1].

R, Å	U, $\text{cm}^{-1}$
3,80	15 237,2203
3,90	14 884,3071
4,00	14 669,4475
4,10	14 492,1481
4,20	14 341,9770
4,30	14 211,1700
4,40	14 199,1091
4,50	14 067,8016
4,60	14 046,5021
4,70	14 049,1688
4,80	14 070,9907
5,00	14 154,8077
5,10	14 209,2221
5,30	14 328,2300
5,50	14 446,2882
5,70	14 546,5154
5,90	14 630,6288
6,10	14 713,0840
6,30	14 788,1925
6,50	14 855,8961
6,70	14 918,1250
7,00	15 001,4050
7,20	15 051,4040

Lai novērtētu mūsu iegūta potenciāla atbilstību aprēķinājām enerģijas starpības starp eksperimentāli novērotajām vērtībām un no mūsu iegūtā potenciāla potenciāla aprēķinātajām enerģijas vērtībām atbilstošajiem svārstību rotācijas līmeņiem (5.6. attēls). Šeit arī uzskatāmi tiek parādīts, ka  $v'=0$  un  $v'=1$  neperturbētos enerģijas līmeņus iegūtais potenciāls apraksta ar eksperimentālo precizitāti. Tā kā tikai  $f$  komponentes tika izmantotas fitā, tad eksperimentāli novērotās  $e$  līmeņu enerģijas vērtības tiek koriģētas, ņemot vērā  $q$ -faktora fitu.



5.6. attēls. Enerģiju starpības  $E_{\text{eksp}} - E_{\text{apr}}$  atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  svārstību līmeņiem  $v' = [0, 3]$ , kur  $E_{\text{apr}}$  ir iegūtās enerģijas termu vērtības no 5.2. tabulā parādītā potenciāla.  $E_{\text{apr}}$  vērtības  $e$  komponentēm ir koriģētas atbilstoši 5.1. tabulā parādītajām  $q$ -faktora vērtībām. Līnijas norāda eksperimentālo nenoteiktību  $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabulā 5.3. ir parādīts salīdzinājums starp eksperimentāli novērotajām enerģijas vērtībām un tām, kādas iegūtas, izmantojot mūsu konstruēto potenciālu,  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopam. No tabulas redzams, ka svārstību līmeņi  $\nu' = 0$  un  $\nu' = 1$  aprakstās labi, bet augstākiem svārstību līmeņiem  $f$  komponentes aprakstās labāk kā  $e$  komponentes.  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopam eksperimentālo datu punktu ir maz un tādēļ nevar izdarīt secinājumus par to, kuri no svārstību rotācijas līmeņiem varētu būt perturbēti. Pēc tabulā 5.3. redzamajiem datiem var secināt, ka daļa iegūto datu svārstību līmenim  $\nu' = 3$  atrodas tuvu perturbāciju centram un ir perturbēti.

### 5.3. tabula

Starpība  $E_{\text{eksp}} - E_{\text{apr}}$   $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopam.  $E_{\text{eksp}}$  ir no LIF spektriem iegūtās enerģijas termu vērtības un  $E_{\text{apr}}$  ir iegūtas no 5.2. tabulā parādītā punktveida potenciāla KCs  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim. Visas enerģijas vērtības ir  $\text{cm}^{-1}$  vienībās.

$\nu'$	$J'$	$e/f$	$E_{\text{eksp}}$	$E_{\text{eksp}} - E_{\text{apr}}$
0	32	$e$	14 095,530	-0,001
1	48	$e$	14 175,301	-0,003
1	74	$f$	14 253,713	-0,009
1	205	$e$	15 110,840	-0,050
2	91	$e$	14 367,880	0,025
2	95	$f$	14 385,820	-0,002
3	18	$f$	14 219,888	0,413
3	61	$e$	14 302,400	-0,160
3	62	$f$	14 305,375	-0,161
3	70	$f$	14 330,962	-0,123
3	80	$e$	14 367,393	0,143
3	81	$e$	14 371,224	0,103
3	82	$e$	14 375,110	0,072
3	83	$e$	14 379,053	0,052
3	84	$e$	14 383,045	0,034
3	85	$e$	14 387,086	0,019
3	86	$e$	14 391,177	0,009

Tabulā 5.4. redzami Danhema koeficienti apraksta to pašu svārstību rotāciju apgabalu, kurš tika izmantots PEL konstruēšanā ar IPA metodi (5.2. tabula). Potenciāla apraksts ar Danhema koeficientiem  $Y_{ij}$  noved pie tādas pašas stdev, kāda ir ar IPA iegūtajam

potenciālam, proti,  $0,02 \text{ cm}^{-1}$ . Danhema koeficientiem pārbaudīta arī pašpārbaudes kritēriju (2.31) un (2.32) izpildīšanās, proti,

$$Y_{02}^* = -4 \frac{Y_{01}^3}{Y_{10}^2} = -4 \cdot \frac{(0,26027433 \cdot 10^{-1})^3}{(49,7807)^2} = -0,284598 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

un salīdzinot ar fitā iegūtā koeficienta vērtību, iegūstam

$$Y_{02} - Y_{02}^* = -0,29169726 \cdot 10^{-7} - (-0,284598 \cdot 10^{-7}) = -0,709915 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}.$$

Tāpat arī

$$Y_{11}^* = \frac{6Y_{01}^2 \left(1 - \sqrt{-\frac{Y_{20}}{Y_{01}}}\right)}{Y_{10}} = \frac{6 \cdot (0,26027433 \cdot 10^{-1})^2 \cdot \left(1 - \sqrt{-\frac{-0,391776}{0,26027433 \cdot 10^{-1}}}\right)}{49,7807} = -0,235129 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

un

$$Y_{11} - Y_{11}^* = -0,21096730 \cdot 10^{-3} - (-0,235129 \cdot 10^{-3}) = 0,241622 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

#### 5.4. tabula

Danhema koeficienti  $Y_j$  svārstību rotācijas līmeņiem  $\nu' \in [0, 3]$  un  $J' \in [7, 233]$   $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$

molekulas  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim.

$Y_{00}$	14 044,918
$Y_{10}$	49,7807
$Y_{20}$	-0,391776
$Y_{01}$	$0,26027433 \cdot 10^{-1}$
$Y_{11}$	$-0,21096730 \cdot 10^{-3}$
$Y_{21}$	$0,90552859 \cdot 10^{-5}$
$Y_{02}$	$-0,29169726 \cdot 10^{-7}$
$Y_{12}$	$0,8035513039 \cdot 10^{-9}$
$Y_{22}$	$-0,322075646 \cdot 10^{-10}$
$Y_{03}$	$0,177514052 \cdot 10^{-13}$
$Y_{13}$	$-0,729382182 \cdot 10^{-13}$
$Y_{04}$	$-0,81932228 \cdot 10^{-18}$
$Y_{14}$	$0,13663946 \cdot 10^{-17}$
$Y_{05}$	$0,38475208 \cdot 10^{-23}$
$Y_{15}$	$-0,12659450 \cdot 10^{-22}$

Salīdzinot eksperimentāli iegūtas enerģijas vērtības ar aprēķinātajām no iegūtā potenciāla (attēls 5.6.), varēja secināt, ka PEL kvalitāte pasliktinās, pieaugot svārstību kvantu skaitlim  $\nu'$ . Līdz ar to loģiski šķita aprēķināt molekulārās konstantes atsevišķiem svārstību līmeņiem, kuras ir redzamas 5.5. tabulā. Svārstību rotācijas tremu enerģijas vērtības ar molekulārajām konstantēm aprakstās sekojoši:

$$E(\nu', J') = E_{\nu'} + B_{\nu'} X - D_{\nu'} X^2 + H_{\nu'} X^3 + L_{\nu'} X^4 + M_{\nu'} X^5, \quad (5.3)$$

kur  $X = [J'(J'+1) - \Lambda^2]$  un  $\Lambda = 1$ . Var redzēt, ka apraksts ar molekulārajām konstantēm arī pasliktinās, pieaugot svārstību kvantu skaitlim  $\nu'$  (konstanšu vērtību stdev palielinās). Tas skaidrojams ar to, ka perturbāciju stiprums palielinās, palielinoties svārstību kvantu skaitlim  $\nu'$ .

5.5. tabula

$^{39}\text{K}^{133}\text{Cs } B(1)^1\Pi$  stāvokļa  $\nu' \in [0, 3]$  svārstību līmeņu molekulārās konstantes; visas konstanšu vērtības ir  $\text{cm}^{-1}$  vienībās.

$\nu'$	$E_{\nu'}$	$B_{\nu'}$	$D_{\nu'} \cdot 10^8$	$H_{\nu'} \cdot 10^{13}$	$L_{\nu'} \cdot 10^{19}$	$M_{\nu'} \cdot 10^{24}$	$J'$ apgabals	stdev
0	14 069,708(1)	0,0259223(1)	2,9157(6)	-	-5,05677(2000)	-	7 – 210	0,0039
1	14 118,685(2)	0,0256993(5)	2,9101(37)	-0,36961(850)	-	-5,15272±0,13	33 – 221	0,0053
2	14 166,939(6)	0,0254374(18)	2,7292(110)	-1,05052(1600)	-	-	22 – 99, 187, 233	0,0235
3	14 214,341(9)	0,0251898(39)	2,8833(370)	-0,98167(9600)	-	-	10 – 152, 172	0,0428

5.6. tabula

$^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  molekulas  $B(1)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa molekulārās konstantes, iegūtas [P1] un [P3] ekperimentos salīdzinājumā ar vērtībām no *ab initio* aprēķiniem ar dažādām metodēm;  $T_e$  un  $\omega_e$  ir dotas  $\text{cm}^{-1}$ , bet  $R_e$  – Å.

	Eksperiments [P1]		Eksperiments [P3]	Teorija		
	Danhema koeficienti	IPA fits	IPA	[19]	[20]	[21]
$T_e$	14 044,918(6)	14 044,922	14 044,982	14 014,6	13 979	14 038
$\omega_e$	49,781(8)	49,89	50,18	48,49	50,0	49,56
$R_e$	4,6359	4,637	4,637	4,622	4,602	4,611

Savukārt tabulā 5.6. ir parādīts galveno molekulāro konstanšu salīdzinājums mūsu eksperimenta rezultātiem [P1] un [P3] un teorētiskajiem *ab initio* aprēķiniem. Empīriskā disociācijas enerģijas vērtība ir novērtēta kā:

$$D_e(B(1)^1\Pi) = E_{Cs(6^2P_{3/2})} - [T_e(B(1)^1\Pi) - D_e(X(1)^1\Sigma^+)] = 11\,732,3079 - [14\,044,918(6) - 4\,069,208] = 1\,756,598(6) \text{ cm}^{-1}.$$

Līdz šim aprakstītais potenciāls (5.2. tabula), iegūts izmantojot enerģijas vērtības no zemākajiem svārstību līmeņiem. Taču [P3], balstoties uz RbCs parauga [P2], nolēmām paplašināt iepriekšējo fitu iekļaujot visus novērotos svārstību līmeņus. Papildus tiem vēl tika iekļauti dati no KCs molekulas  $(2)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa eksperimentiem.

Balstoties uz 5.2. tabulā doto potenciālu, varējām noteikt svārstību kvantu skaitļa vērtības līdz  $v' = 10$ . Šie enerģijas līmeņi tika fitēti, izmantojot IPA metodi. Sagaidāms, ka jauniegūtais potenciāls apraksta visus svārstību līmeņus  $v' = 0-10$  apgabalā. Izmantojot šo potenciālu, varējām noteikt  $v' = 11$  un  $v' = 12$ , kuri tika iekļauti nākamajā iterācijas kārtā IPA procesā. Šādā veidā soli pa solim tika aprakstīti un iekļauti fitā visi svārstību līmeņi līdz  $v' = 35$ . Katrā svārstību līmenī fitā netika iekļauti punkti, kuri no aprēķinātajām termu vērtībām atšķīrās par vairāk kā  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Augstākiem svārstību līmeņiem nebija iespējams noteikt perturbētos enerģijas līmeņus, kurus neiekļaut fitēšanas procesā, tādēļ fitējot enerģijas vērtības tika izmantots svars. Līmeņiem ar  $v' = 0-3$  eksperimentālie dati bija iegūti sistemātiski, tādēļ varējām noteikt perturbācijas centrus (sk. 4. nodaļu). Šiem enerģijas līmeņiem kā svars tika izvēlēta eksperimentālā precizitāte  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ . Lai augstākiem svārstību līmeņiem svars būtu par kārtu mazāks,  $v' = 4$  izmantojām vērtību  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v' = 5$  izmantojām  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ , bet  $v' \geq 6$  izvēlētais svars atbilst  $1 \text{ cm}^{-1}$  nenoteiktībai. Tāpat fitā svārstību līmeņiem  $v' = 0-6$  tika iekļautas tikai  $f$  simetrijas līmeņu enerģijas, kamēr  $v' > 6$  līmeņiem, fitētas gan  $e$ , gan  $f$  komponentes, jo sagaidāmā  $\Lambda$ -sašķelšanās (ar kārtu  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) lieliem  $J'$  ir mazāka kā iespējamās perturbācijas.

Kopumā [P3] ir fitētas 1174 tremu vērtības  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopam, iegūstot PEL no 30 punktiem, kurš ir dots 5.7. tabulā. Potenciāls apraksta enerģijas līmeņus starpkodolu attāluma  $R$  apgabalā no  $3,5 \text{ \AA}$  līdz  $9,0 \text{ \AA}$ . Punkta  $R = 3,5 \text{ \AA}$  enerģijas vērtība fitā nav pamatota ar mūsu eksperimentālo datu vērtībām, bet tā bija nepieciešama, lai veiksmīgi varētu reproducēt skaitliskās vērtības līdz  $v' = 35$  svārstību līmenim. Fitēšanas procesā šī punkta vērtība gandrīz nemainījās. Iegūtās PEL salīdzinājumā ar teorētiskajām *ab initio* PEL dažādiem Hunda saites gadījumiem ir redzamas 5.7. attēlā.

Empīriskais potenciāls, iegūts [P3], apraksta aptuveni 85% no PEL dziļuma (ar pelēku iekrāsotais apgabals 5.7. attēlā) un reproducē eksperimentālās enerģijas vērtības sekojoši: 35% no datiem ar  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  precizitāti vai labāku, 77% – ar  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  precizitāti un aptuveni 90% ar  $1 \text{ cm}^{-1}$  precizitāti. Molekulārās konstantes, kuras iegūtas no [P3] potenciāla arī ir parādītas 5.6. tabulā.

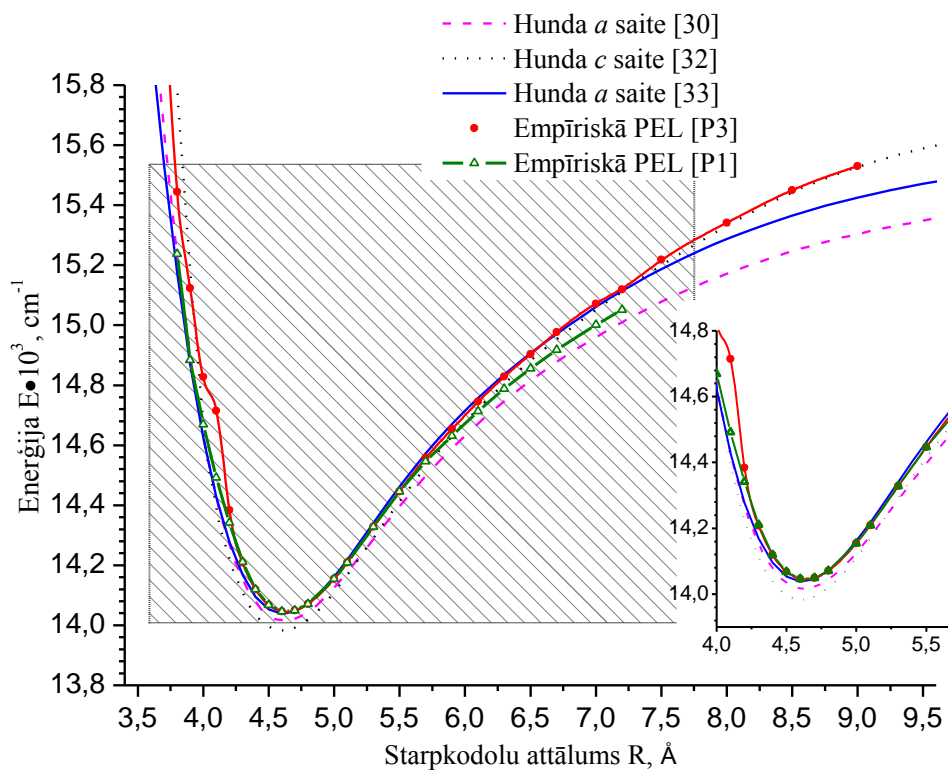
Ar IPA metodi iegūtais potenciāls  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs } B(1)^1\Pi$  elektroniskajam stāvoklim svārstību

līmeņiem  $\nu' \in [0, 35]$  un rotācijas līmeņiem  $J' \in [7, 233]$ , [P3].

R, Å	U, cm <sup>-1</sup>
3,5	17 728,2199
3,6	16 998,5432
3,7	16 178,4182
3,8	15 444,0558
3,9	15 124,0701
4,0	14 827,4953
4,1	14 714,2890
4,2	14 383,8645
4,3	14 208,2512
4,4	14 119,3584
4,5	14 067,7416
4,6	14 046,5289
4,7	14 049,1573
4,8	14 070,9917
5,0	14 154,7952
5,1	14 209,2236
5,3	14 328,0559
5,5	14 446,3214
5,7	14 557,3530
5,9	14 653,8716
6,1	14 744,6955
6,3	14 828,2562
6,5	14 903,3106
6,7	14 976,4468
7,0	15 071,4230
7,2	15 119,5029
7,5	15 218,1251
8,0	15 341,4226
8,5	15 449,9782
9,0	15 530,1356

Aplūkojot [P3] iegūto PEL (5.7. att.) redzam, ka aptuveni pie  $R = 4,1 \text{ \AA}$  ir novērojams izliekums. [P1] šis nav novērojams, tādēļ, ka tiek aprakstīti tikai paši zemākie

svārstību enerģijas līmeņi  $\nu' = 0-3$ . Šāda uzvedība [P3]  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa PEL varētu būt skaidrojama ar to, ka šajā starpkodolu attālumu apgabalā ir novērojama antikrustoššanās (*avoided crossing*) starp divām PEL ar  $\Omega=1$ , kuras atbilstoši ir  $B(1)^1\Pi$  un  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvokļu komponentes (sk. elektronisko termu shēmu 3.1. attēlā).



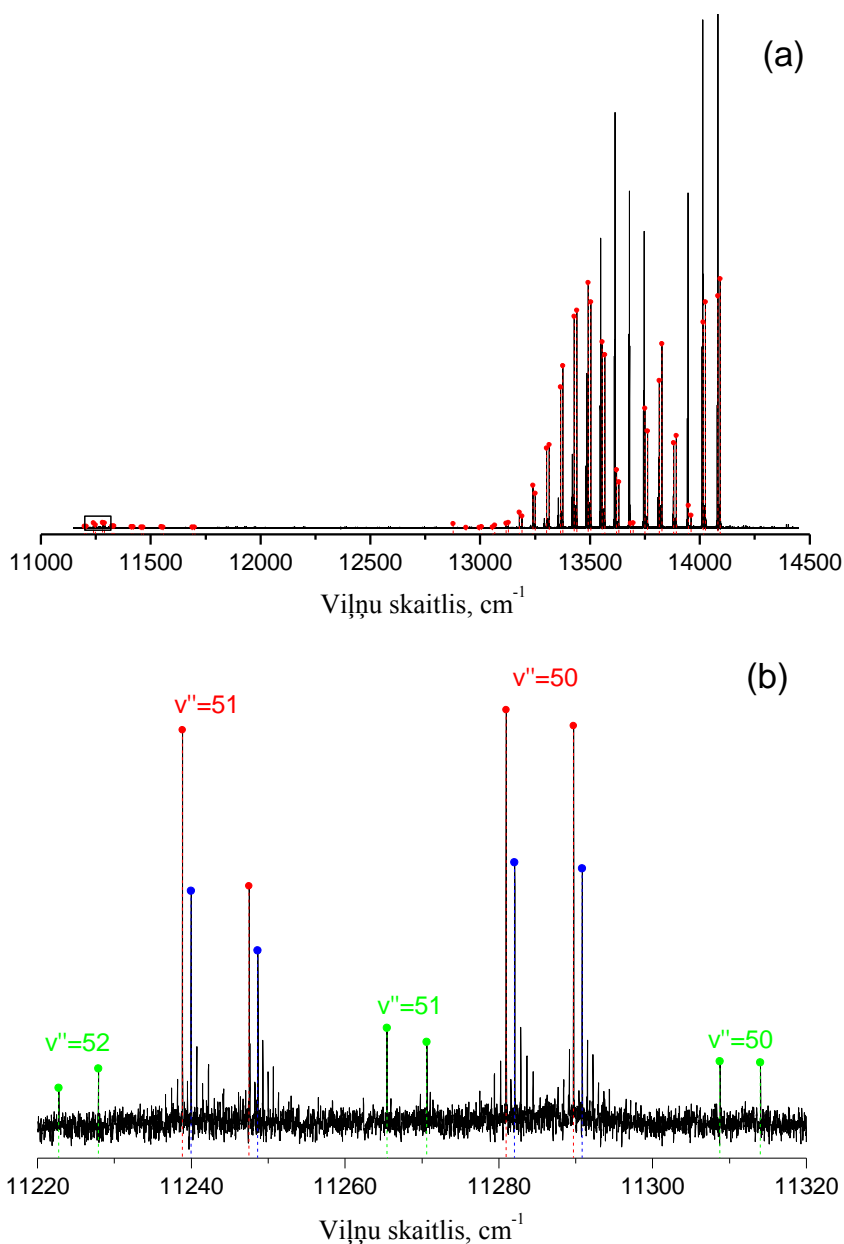
5.7. attēls. Empīriskā un *ab initio* PEL KCs  $B(1)^1\Pi$  elektroniskajam stāvoklim. Ar sarkanu līniju ir attēlota PEL no [P3], ar zaļu līniju – PEL no [P1]. Pārējās līnijas ir PEL  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim dažādiem Hunda saites gadījumiem no teroētiskajiem darbiem [30–32]. Labajā stūrī palielinājumā ir redzams potenciālu minimums. Ar pelēku iekrāsotais laukums norāda enerģijas apgabalā, kāds iekļauts [P3] fitā.

### 5.3.2. $C(3)^1\Sigma^+$ stāvokļa pētījumi

Jau iepriekš minēts, ka KCs  $B(1)^1\Pi$  stāvoklis ir stirpi perturbēts ar blakus esošajiem  $b(1)^3\Pi$  un  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvokļiem SO mijiedarbības dēļ. Šāda veida radītās perturbācijas pieaug, palielinoties svārstību kvantu skaitlim  $\nu'$ , un ietekmē gan  $e$ , gan  $f$  komponentes. Aplūkojot 5.5. attēlu, kurā ir attēlota efektīvās rotācijas konstantes  $B_\nu$  atkarība no  $J'$



redzam, ka ir rotācijas līmeņi, kuros tikai  $e$  komponente ir perturbēta. Šāda veida perturbācijas mēs skaidrojam ar  $B(1)^1\Pi - C(3)^1\Sigma^+$  mijiedarbību.



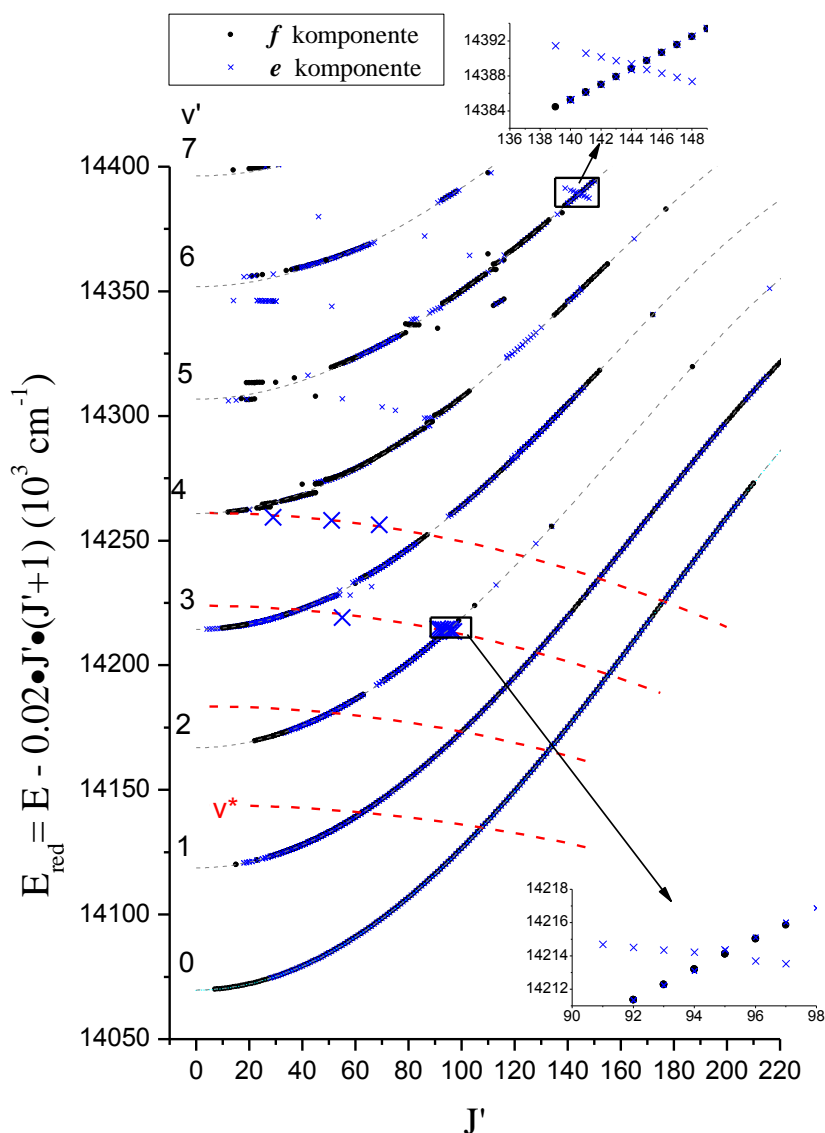
5.8. attēls. (a)  $B \rightarrow X$  LIF progresijas spektrs, kurai novērotas līnijas arī 11 200 – 11 350  $\text{cm}^{-1}$  diapazonā. (b) Palielināts šī spektra 11 220 – 11 320  $\text{cm}^{-1}$  apgabals. Tieši ierosinātā pāreja  $(2, 94) \rightarrow (v'', 94)$  atzīmēta ar sarkanu, sadursmju izraisītā LIF no  $J' = 94$  ir atzīmēta ar zilu krāsu. Tieši ierosinātā LIF  $(*, 55) \rightarrow (1, 56)$  no  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa ir atzīmēta ar zaļu krāsu.

Vēl viens pierādījums, ka novērojam mijiedarbību ar  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokli ir LIF pārejas uz augstiem svārstību līmeņiem  $v''$  pamatstāvoklī  $X(1)^1\Sigma^+$  apgalos, kur pārejas  $B \leftarrow X$

pēc FCF aprēķiniem nav novērojamas vai ir ar ļoti mazu varbūtību. Viens šāds piemērs ir redzams 5.8. attēlā. Šeit (a) attēlotajā spektrā ir redzamas spēcīgas LIF pārejas 13 000 – 14 000  $\text{cm}^{-1}$  diapazonā, kur novēro trīs spēcīgas progresijas: tieši ierosinātas PR pārejas ( $v' = 2, J' = 94$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 93/95$ ) ar enerģiju  $E' = 14391,704 \text{ cm}^{-1}$ , tieši ierosinātas Q pārejas ( $v' = 1, J' = 23$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 23$ ) ar enerģiju  $E' = 14132,867 \text{ cm}^{-1}$ , un tieši ierosinātas PR pārejas ( $v' = 1, J' = 30$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 29/31$ ) ar enerģiju  $E' = 14142,557 \text{ cm}^{-1}$ . Bez šīm intensīvajām LIF pārejām šajā spektrā tika novērotas arī mazāk intensīva LIF 11 100 – 11 500  $\text{cm}^{-1}$  frekvenču apgabalā, no kura ir redzams fragments ap 11 280  $\text{cm}^{-1}$  5.8. attēlā (b), kurā var redzēt PR progresiju, kura ir nobīdīta pa frekvencēm apmēram par 1,12  $\text{cm}^{-1}$  un kurai ir tieši tāda pati svārstību rotācijas kvantu skaitļu kombinācija, kāda tā ir ar sarkanu atzīmētajai progresijai, proti  $v'[B(1)^1\Pi] \approx 2$  un  $J' = 94$ . Šai LIF progresijai ir novērota arī rotācijas relaksācija, kurā ir tikai PR pārejas, tādējādi norādot uz pārejām no *e* simetrijas līmeņa. Attēlā 5.9. ir redzams eksperimentos iegūtā datu lauka fragments  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  molekulas  $B(1)^1\Pi$  elektroniskajam stāvoklim. Attēla apakšējā stūrī palielinājumā ir redzams apgabals ar enerģijas termu vērtībām, kuras iegūtas no 5.8. attēlā (b) ar zilu atzīmētas relaksācijas. Vēl dažos uzņemtajos spektros tika novēroti 5.8. attēlā redzamajam līdzīgi spektri, un vienā no tādiem iegūtās enerģijas termu vērtības ir redzamas 5.9. attēla augšējā labajā stūrī.

Attēlā 5.10. ir attēlots ( $J' = 94$ )  $\rightarrow$  ( $v'', J'' = 93/95$ ) progresijas intensitātes sadalījums salīdzinājumā ar no [30] *ab initio* potenciāla aprēķinātajiem FCF. Nezinot precīzu  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa svārstību kvantu skaitļu numerāciju, aprēķinus veicām pieņemot, ka  $v'_{C(3)^1\Sigma^+} = 20$ . Kā redzams, tad sakritība ir ļoti laba, jo gan aprēķinātās, gan eksperimentāli novērotās maksimālās spektrālīniju intensitātes ir pie  $v'' = 49 - 52$ . Nelielās nesakritības, kuras redzamas 5.10. attēlā ir skaidrojamas ar to, ka mēs nezinām pareizu svārstību kvantu skaitļa vērtību ierosinātajam  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvoklim. Tāpat, aprēķinātās intensitātes ir balstītas uz teorētisko modeli, jo par šo stāvokli nav eksperimentāli iegūtas informācijas. Apstiprinājums, ka šī progresija ir fluorescence no  $^1\Sigma^+$  stāvokļa ir arī tas, ka FCF pārejām no  $^1\Pi$  stāvokļa šajā  $v''$  diapazonā pamatstāvoklim, ir ar kārtu  $10^{-10}$ . Spektra piemērā 5.8. (b) redzamā progresija  $B \rightarrow X$  (ar sarkanu), kurai mazo FCF vērtību dēļ nevajadzētu būt novērojamai, ir skaidrojama ar rotācijas radītu perturbāciju  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa viļņu funkcijā mijiedarbībā ar  $C(3)^1\Sigma^+(v', J' = 94)$  enerģijas līmeni.  $B(1)^1\Pi(v' = 2, J' = 94)$  līmeņa enerģijas vērtības salīdzinājums ar atbilstoši no empīriskā potenciāla iegūto enerģijas vērtību

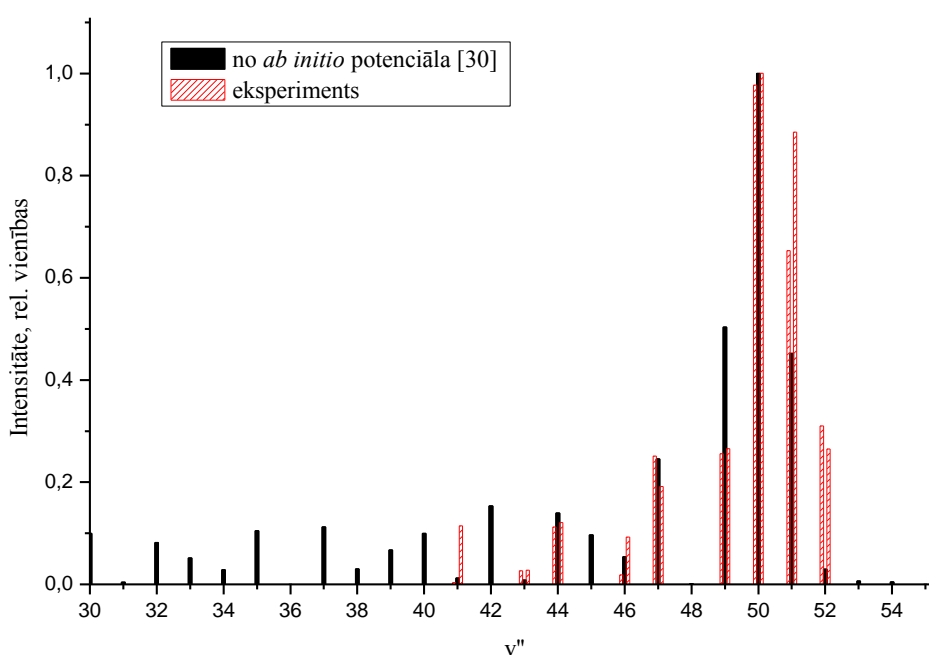
šim svārstību rotācijas līmenim 5.6. attēlā ir parādīta ar bultiņu, un tās aprēķinātā novirze no neperturbētās vērtības ir  $0,13 \text{ cm}^{-1}$ .



5.9. attēls.  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  enerģijas termu vērtības atkarībā no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$ . Palielināti ir redzamas vietas, kur  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa svārstību enerģijas līmeņi krustojas ar  $C(3)^1\Sigma^+$  elektroniskā stāvokļa enerģijas līmeņiem. Ar pārtrauktām sarkanām līnijām ir parādīti  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa svārstību līmeņi, kuri iegūti no 5.8. tabulā apkopotajām molekulārajām konstantēm, bet ar melnām pārtrauktām līnijām –  $B(1)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa svārstību līmeņi, kuri iegūti no 5.7. tabulā parādītā potenciāla.

Iegūto enerģijas termu vērtību attēlojums kopējā datu laukā, tāpat kā rotācijas relaksācijas spektri, kuros novēro tikai  $PR$  tipa progresijas, un arī novēroto spektrālīniju intensitāšu sadalījums atbilstošajām progresijām ir apstiprinājums tam, ka šajos spektros novērotas tieši  $C(3)^1\Sigma^+ \rightarrow X(1)^1\Sigma^+$  LIF pārejas. Bez 5.8. attēlā (b) redzamajām spektrā

novērotajām rotācijas relaksācijām, dažos spektros varēja novērot nejauši tieši ierosinātās pārejas no  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa (5.8. attēlā (b) šāda LIF ir parādīta ar zaļu krāsu). Datu laukā (5.9. attēls) šādi nejauši ierosināto enerģijas līmeņu enerģijas vērtības atbilstošajiem  $e$  paritātes līmeņiem ir parādītas ar palielinātiem simboliem. Kā redzams, tad šo svārstību rotācijas enerģijas līmeņu vērtības atrodas starp  $B(1)^1\Pi$  svārstību enerģijas līmeņiem un to atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  ir atšķirīga no tās  $^1\Pi$  ierosinātajam stāvoklim. Papildus apstiprinājumu apgalvojumam, ka novērojam LIF no  $C(3)^1\Sigma^+$ , dod novēroto progresiju svārstību kvantu skaitļu diapazons, kas ir  $v'' = 45 - 60$ . Un kā jau minēts iepriekš, tad FCF aprēķini parāda, ka  $B \rightarrow X$  fluorescences šajā apgabalā ir mazvarbūtīgas.



5.10. attēls. Relatīvais intensitāšu sadalījums novērotajai  $C(3)^1\Sigma^+ \rightarrow X(1)^1\Sigma^+$  LIF progresijai, pieņemot, ka  $v'_{C(3)^1\Sigma^+} = 20$ . Ar sarkanu ir attēlotas eksperimentos novēroto spektrālīniju intensitātes, bet ar melnu – FCF, aprēķināti no *ab initio* potenciāla [30].

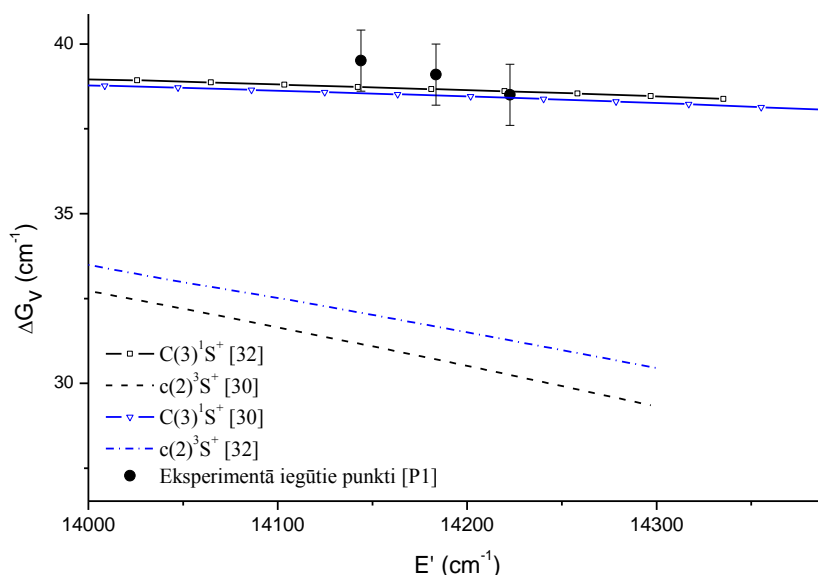
Visi iepriekš minētie apgalvojumi ļāva mums noteikt molekulārās konstantes dažiem  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa svārstību enerģijas līmeņiem. Aprēķiniem izmantojām datus no sadrumjmu radītās rotācijas relaksācijas 5.8. attēlā, enerģijas vērtības no tieši ierosināto  $C(3)^1\Sigma^+$  enerģijas līmeņu progresijām un  $e$  paritātes enerģijas līmeņus, kuri mijiedarbojas ar  $C(3)^1\Sigma^+$  enerģijas līmeņiem un noteikti no  $B(1)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa efektīvās rotācijas konstantes  $B_v$  grafikiem (5.5. attēls). Rezultātā aprēķinājām  $E_v$  un  $B_v$  vērtības četriem  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa svārstību līmeņiem. Iegūtie rezultāti ir attēloti 5.8. tabulā, kur ar  $v^*$

apzīmējam pirmo svārstību līmeni  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvoklim virs  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa minimālās enerģijas vērtības, un novērtējam to kā  $\nu^* \approx 18 \pm 2$ .

5.8. tabula

Iegūtās molekulārās konstantes  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvoklim; visas vērtības ir  $\text{cm}^{-1}$  vienībās.

$\nu'$	$E_v^0$	$B_v \cdot 10^2$	$D_v \cdot 10^8$
$\nu^*$	14 143,97±1,04	1,921±0,012	
$\nu^* + 1$	14 183,48±0,66	1,898±0,005	
$\nu^* + 2$	14 223,88±0,65	1,885±0,005	
$\nu^* + 2$	14 221,18±0,65	1,941±0,011	2,15±0,40
$\nu^* + 3$	14 261,08±0,67	1,885±0,005	



5.11. attēls.  $\Delta G_v$  atkarība no enerģijas vērtībām. Punkti ir eksperimentos iegūtie rezultāti, ar līnijām attēloti no [32] un [30] *ab initio* aprēķinātās  $\Delta G_v$  vērtības  $C(3)^1\Sigma^+$  un  $c(2)^3\Sigma^+$  elektroniskajiem stāvokļiem.

No aprēķinātajām konstantēm iegūtās termu vērtības attēlā 5.9. ir parādītas ar sarkanām līnijām. Termu vērtības  $\nu^* + 2$  svārstību līmenim ir fitētas divas reizes: vienā gadījumā enerģijas vērtības tiek aprakstītas kā lineāra funkcija atkarībā no  $J'(J'+1)$ , bet otrā gadījumā – kā kvadrātiska funkcija no  $J'(J'+1)$ . Iemesls tam ir tāds, ka  $\nu^* + 2$  svārstību līmenim tika novēroti 11 enerģijas līmeņi, kamēr pārējiem aprakstītajiem svārstību līmeņiem to ir daudz mazāk. No iegūtajām konstantēm aprēķinājām starpību starp enerģijas līmeņiem  $\Delta G_v = E_{\nu^*+1} - E_{\nu^*}$ , kuru attēlojam kā funkciju no enerģijas vērtībām  $E'$  (5.11.

attēls). Tā kā svārstību līmenim  $v^* + 2$  ir divas  $E_v$  vērtības, tad  $\Delta G_v$  atkarības rēķināšanai izmantojām vidējo vērtību no abās aproksimācijās iegūtajām. Arī 5.11. attēlā redzamā  $\Delta G_v$  atkarība parāda, ka iegūtie rezultāti ir atbilstoši  $C(3)^1\Sigma^+$  elektroniskajam stāvoklim.

#### 5.4. Kopsavilkums

[P1] un [P3] publikācijās apkopoti iegūtie rezultāti analizējot LIF FT spektrus 14 000 – 15 000  $\text{cm}^{-1}$  enerģijas diapazonā KCs molekulai, kas atbilst  $B(1)^1\Pi \rightarrow X(1)^1\Sigma^+$  pārejām. No vairāk kā 100 LIF spektriem iegūtas 1174 enerģijas termu vērtības  $v' \in [0, 35]$  un  $J' \in [7, 233]$  apgabalā.

$B(1)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa enerģijas termu vērtību analizēšanai izmantoti  $\Lambda$ -dubultošanās konstantes ( $q$ -faktora) un efektīvās rotācijas konstantes  $B_v$  aprēķini. Balstoties uz tiem, tika noteikti svārstību rotācijas enerģijas līmeņi, kuru mijiedarbība ar blakus esošo  $^3\Sigma^+$ ,  $^1\Sigma^+$  un  $^3\Pi$  ierosināto stāvokļu enerģijas līmeņiem ir maza.

Ar IPA metodi fitējot neperturbētos enerģijas līmeņus iegūtās potenciālās enerģijas līknes apraksta  $B(1)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa svārstību rotācijas enerģijas līmeņus  $v' \in [0, 3]$  ar stdev  $0,021 \text{ cm}^{-1}$  [P1] un  $v' \in [0, 35]$  ar stdev  $0,94 \text{ cm}^{-1}$  [P3]. [P1] dotajā  $B(1)^1\Pi$  zemāko svārstību līmeņu aprakstā izmantoti arī 15 Danhema koeficienti (stdev  $0,02 \text{ cm}^{-1}$ ).

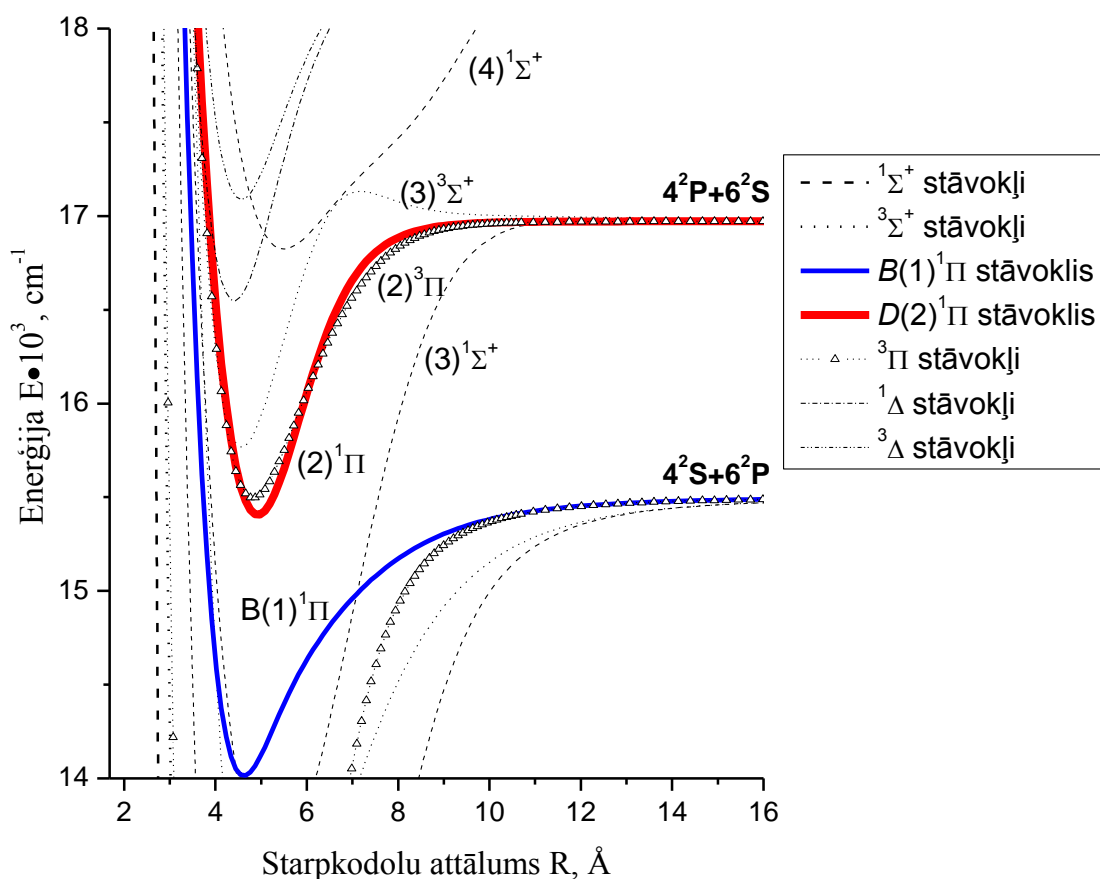
Fita novērtētā stdev pārsniedz eksperimentālo precizitāti, taču tajā pat laikā zemākos svārstību līmeņus  $v' = 0$  un  $v' = 1$  empīriskais potenciāls apraksta ar stdev  $0,005 \text{ cm}^{-1}$  [P1]. Arī [P3] iegūtais potenciāls zemākos svārstību enerģijas līmeņus potenciāls apraksta ar eksperimentālo precizitāti.

Pētāmajā enerģijas diapazonā ir novērojamas arī  $C \rightarrow X$  fluorescences pārejas. [P1] ir analizēti enerģijas līmeņi, kuri raksturo  $C(3)^1\Sigma^+$  elektronisko stāvokli, iegūstot četru svārstību enerģijas līmeņu aprakstu ar molekulārajām konstantēm.

## 6. $D(2)^1\Pi$ STĀVOKĻA PĒTĪJUMI KCs MOLEKULĀ [P4]

### 6.1. LIF progresiju $(2)^1\Pi \rightarrow X(1)^1\Sigma^+$ un $(2)^1\Pi \rightarrow a(1)^3\Sigma^+$ analīze

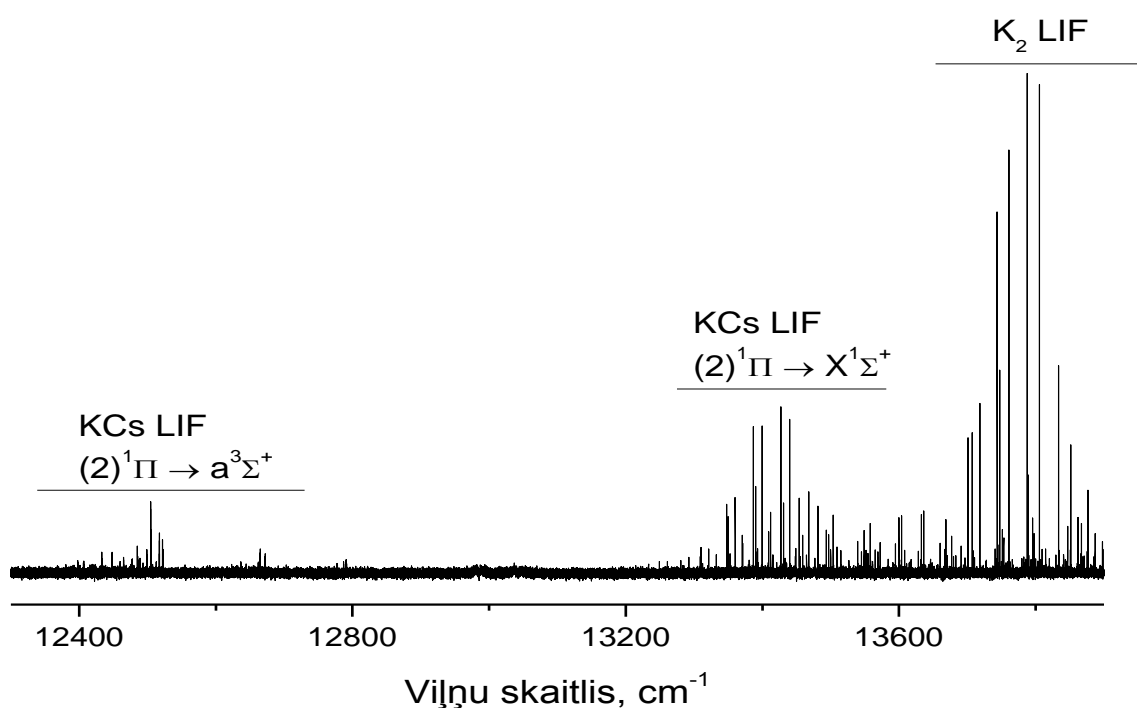
KCs molekulas  $(2)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa pētījumiem līdzīgi kā  $B(1)^1\Pi$  ierosinātā stāvokļa pētījumiem tika izmantota 4. nodaļā aprakstītā eksperimentālā iekārtas shēma. Molekulu ierosināšana notika, izmantojot gan diožu, gan krāsvielu lāzerus, kuri darbojās  $15\,174 - 15\,274\text{ cm}^{-1}$  (658 nm lāzerdioide),  $14\,543 - 14\,728\text{ cm}^{-1}$  (685 nm lāzerdioide),  $15\,279 - 15\,439\text{ cm}^{-1}$  (Rh6G krāsviela) un  $15\,909 - 16\,072\text{ cm}^{-1}$  (DCM krāsviela) frekvenču intervālā.



6.1. attēls. PEL shēma zemākajiem ierosinātajiem elektroniskajiem enerģijas līmeņiem  $14\,000 - 18\,000\text{ cm}^{-1}$  diapazonā KCs molekulai, aprēķināti Hunda  $a$  saites gadījumam [30]. Ar sarkanu līniju parādīts [P4] pētītais  $D(2)^1\Pi$  elektroniskais stāvoklis, bet ar zilu līniju – [P1] un [P3] aprakstītais  $B(1)^1\Pi$  stāvoklis.

Spektra piemārs KCs  $D(2)^1\Pi$  stāvokļa pētījumiem ir redzams 6.2. attēlā. Šajos eksperimentos tika izmantots garo frekvenču caurlaidīgs filtrs, jo mūsu pētāmajā ierosmes

frekvenču intervālā ir lieli FCF  $K_2$  molekulām, kuras arī atrodas siltuma caurulē. Tādēļ gandrīz visos mūsu uzņemtajos spektros KCs  $D(2)^1\Pi$  elektroniskajam stāvoklim ir novērojamas vairākas  $K_2$  molekulas progresijas. Arī  $D(2)^1\Pi$  uzņemtajos LIF spektros ir novērojamas pārejas gan uz  $X(1)^1\Sigma^+$ , gan arī uz  $a(1)^3\Sigma^+$ . Tas arī kļūst saprotams aplūkojot 6.1. attēlu, kurā ir redzams fragments no enerģijas līmeņu shēmas. Šeit ir redzams, ka  $(2)^1\Pi$  elektroniskais stāvoklis gandrīz pārklājas ar  $(2)^3\Pi$  elektronisko stāvokli un tādēļ ir sagaidāma spēcīga mijiedarbība starp šo elektronisko stāvokļu svārstību rotācijas enerģijas līmeņiem.

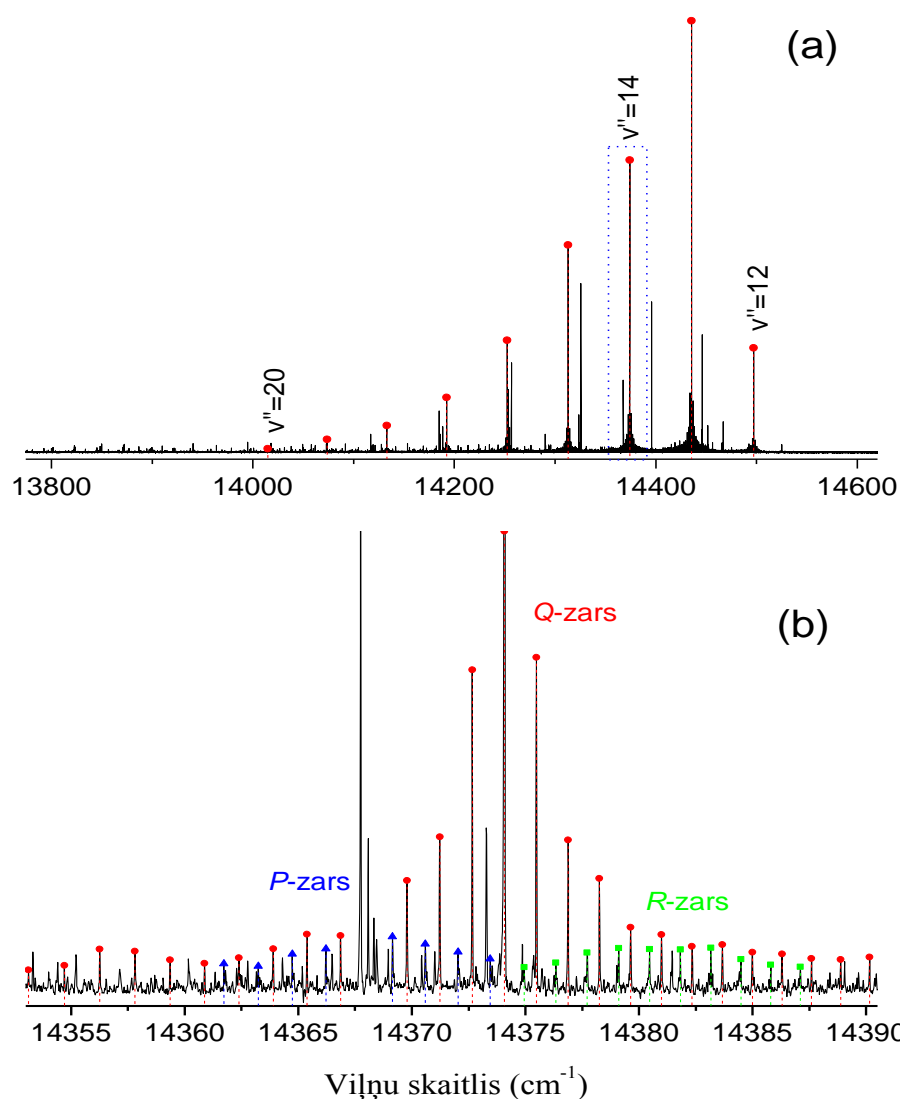


6.2.attēls. Vispārīgs KCs LIF spektrs  $D(2)^1\Pi \rightarrow X(1)^1\Sigma^+$ ,  $a(1)^3\Sigma^+$  pārejām enerģijas diapazonā no 15 400 – 17 000 cm<sup>-1</sup>.

Tāpat kā iepriekšējos eksperimentos [P1–P3], arī šeit papildus tiešajā ierosmē iegūtajām enerģijas termu vērtībām tika novērotas rotācijas relaksācijas ainas, kuras rodas pateicoties argona gāzes klātbūtnei siltuma caurulē un galvenokārt novērojamas tieši ierosinātajiem simetrijas līmeņiem. Tas ir skaidrojams ar to, ka KCs molekulas sadursmēs ar argona gāzi nesaņem pietiekamu enerģijas daudzumu, lai notiktu netieša otra simetrijas līmeņa ierosināšana. Ir novērojamas arī rotācijas relaksācijas (6.3. att.), kur ir notikušas pārejas uz otru simetrijas līmeni (pateicoties  $\Lambda$ -dubultošanās efektam,  $^1\Pi$  elektroniskais stāvoklis sašķēlās divos  $e$  un  $f$  simetrijas apakšlīmeņos). 6.4. attēlā ir redzams, ka

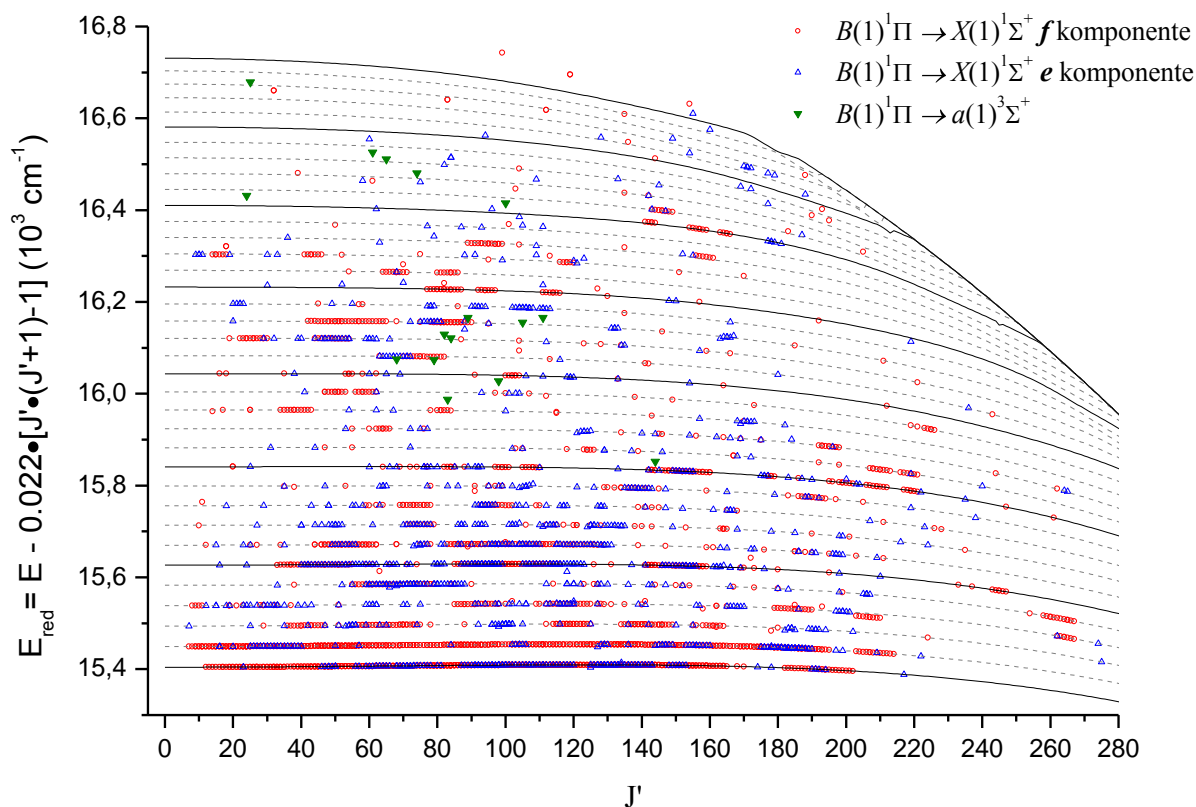


sistemātiski uzkrāti dati ir svārstību līmeņiem  $v' \in [0, 10]$  rotācijas kvantu skaitļa  $J' \in [10, 220]$  diapazonā. Zemākajiem svārstību līmeņiem novēroti rotācijas līmeņi līdz pat  $J' \approx 280$ .



6.3.attēls. (a) Vispārīgs KCs molekulas  $D(2)^1\Pi \rightarrow X(1)^1\Sigma^+$  pārejām atbilstošs LIF spektrs.

Intensīvākā pāreja  $(0, 112) \rightarrow (v'', 112)$  ir atzīmēta ar sarkanu. (b) Rotācijas relaksācija atbilstoši  $(0, 112) \rightarrow (14, 112)$  pārejām. Šeit Q līnijas ir attēlotas ar sarkanu,  $J' \in [100, 127]$ ; P līnijas – ar zilu,  $J' \in [109, 117]$ ; un R līnijas – ar zaļu,  $J' \in [106, 115]$ .



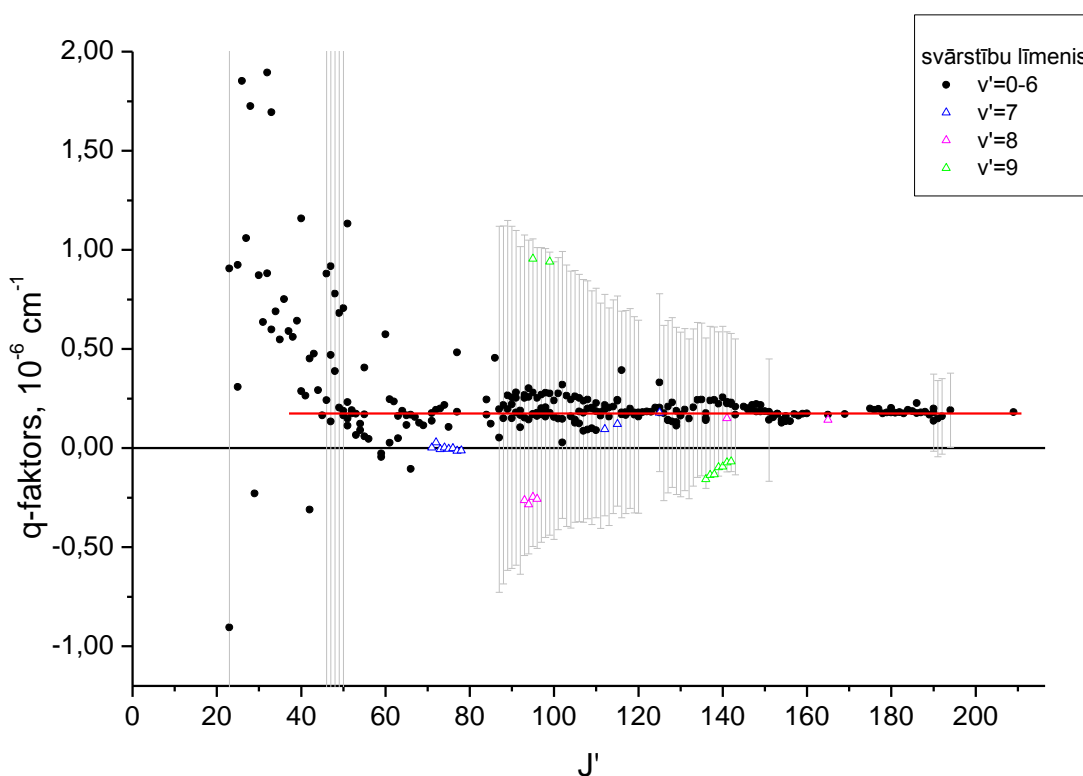
6.4. attēls.  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$   $D(2)^1\Pi$  stāvokļa enerģijas termu vērtības atkarībā no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  reducētajām enerģijās  $E_{red} = E - 0,022 \cdot J' \cdot (J' + 1)$  vērtībām. Ar punktiem ir attēlotas eksperimentā iegūtās enerģijas termu vērtības, bet ar līnijām – no mūsu potenciāla  $D(2)^1\Pi$  stāvoklim (6.1. tabula) iegūtās termu vērtības.

## 6.2. Perturbēto stāvokļu noteikšana

Kā minēts iepriekšējās nodaļās (4.5. un 5.1.), tad mijiedarbības dēļ ir sagaidāms, ka spektros novērotās enerģijas termu vērtības būs nobīdītas no aprakstā izmantotā modeļa, un tādēļ nepieciešams atdalīt enerģijas līmeņus, kuriem sagaidāma spēcīga mijiedarbība ar blakus esošajiem citu elektronisko stāvokļu enerģijas līmeņiem un kuriem šī mijiedarbība ir sagaidāma ļoti maza (varam uzskatīt par neperturbētiem).

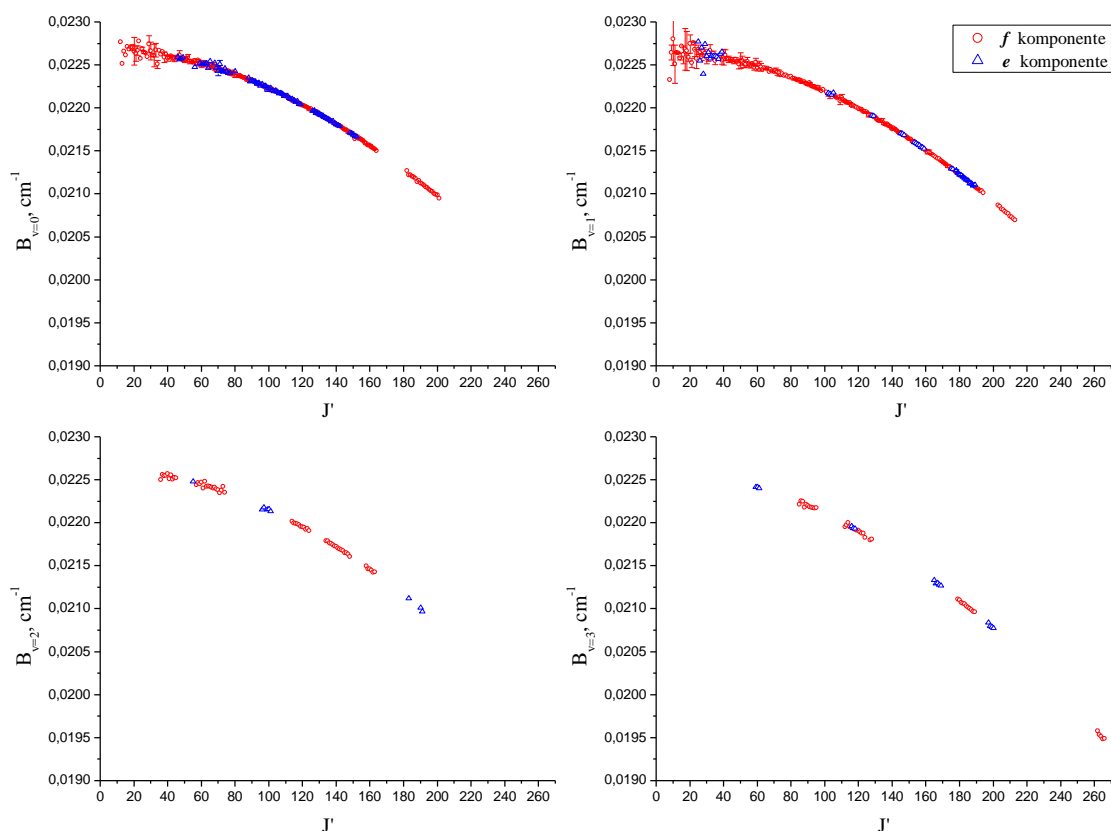
Aplūkojot 6.4. attēlu var novērot, ka sistemātiski iegūti dati ir aptuveni 11 zemākajiem svārstību līmeņiem  $\nu' \in [0, 10]$ , kuriem aprēķinājām gan  $q$ -faktoru (6.5. attēls), gan efektīvās rotācijas konstantes  $B_\nu$  vērtības (6.6. attēls).  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa gadījumā  $q$ -faktors tika aprēķināts no rotācijas relaksācijām katrai progresijai un pēc tam vidējots, lai iegūtu vidējo vērtību atbilstošajam svārstību rotācijas līmenim. Šāda pieeja ļauj precīzāk noteikt

$\Lambda$ -dubultošanās konstantes skaitliskās vērtības, jo vērtības tiek iegūtas no viena spektra. Taču  $D(2)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa spektros šāda iespēja ir daudz mazāk spektriem, tādēļ  $q$ -faktors tika aprēķināts sekojoši: vispirms tika vidējotas enerģijas termu vērtības no dažādiem spektriem konkrētajam svārstību rotācijas līmenim, pēc tam no šīm enerģijas vērtībām tiek aprēķināta starpība starp  $e$  un  $f$  simetrijas līmeņiem  $\Delta_{ef}$  un tālāk, izmantojot (5.1.) izteiksmi, tiek aprēķinātas  $q(v)$  vērtības. Svārstību līmeņiem  $v' \in [0, 6]$  un rotācijas līmeņiem  $J' > 50$  nenovērojām izteiktas perturbācijas vai atkarību no svārstību vai rotācijas kvantu skaitļiem, tādēļ šīs  $q$ -vērtības tika vidējotas. Rezultātā ieguvām  $\bar{q} = (1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  (attēlā 6.5. ar sarkanu līniju), kura sakrīt ar [32] darba teorētiski paredzēto, kur šiem svārstību līmeņiem  $q$ -vērtība ir minēta no  $1,84 \cdot 10^{-6}$  līdz  $1,88 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ .



6.5. attēls.  $q$ -faktora aprēķini KCs molekulas  $(2)^1\Pi$  elektroniskajam stāvoklim. Ar sarkanām punktiem ir attēlotas  $q$ -faktora vērtības svārstību līmeņiem  $v' \in [0, 6]$ , bet ar dažādās krāsas trijstūriem ir parādītas  $q$ -faktora vērtības svārstību līmeņiem  $v' \in [7, 9]$ .

Arī no rotācijas konstantes aprēķiniem (6.6. attēls) redzam, ka  $(2)^1\Pi$  elektroniskajam stāvoklim perturbācijas ir salīdzinoši mazāk kā  $B(1)^1\Pi$ , tāpat ir redzams, ka  $e$  simetrijas līmeņiem nav sistemātiski uzkrātas eksperimentāli iegūtās enerģijas termu vērtības.



6.6. attēls. Efektīvās rotācijas konstantes  $B_v$  atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  svārstību līmeņiem  $v' \in [0, 3]$   $f$  un  $e$  komponentēm.

Lai fitā varētu iekļaut arī  $e$  komponentes, mēs koriģējam atbilstošās vērtības pēc šādas sakarības:

$$E_e^{cor}(v', J') = E_e(v', J') - \bar{q} \cdot J'(J' + 1). \quad (5.3)$$

Sākotnēji varētu šķist, ka šāda pieeja nav pielietojama  $v' \geq 7$  svārstību līmeņiem, bet tā kā atbilstošās  $\Lambda$ -dubultošanās konstantes vērtības ir daudz mazākas par  $E_{eksp} - E_{apr}$ , līdz ar to šī pieeja ir izmantojama.

### 6.3. Rezultāti un analīze

PEL iegūšanai  $D(2)^1\Pi$  ierosinātajam stāvoklim izmantojām IPA fitēšanas metodi, kura ir aprakstīta 2.4.1. nodaļā. Kā pirmo tuvinājumu izmantojām *ab initio* potenciālu no [31] Hunda  $c$  saites gadījumam, kurš konverģē uz  $K(4^2P_{1/2}) + Cs(6^2S_{1/2})$  disociācijas asimptoti. Vispirms bija nepieciešams veikt PEL pārbīdi, lai disociācijas enerģija  $T_{dis}$  sakristu ar reālo, kuru iegūstam pamatstāvokļa disociācijas enerģijai  $D_e = 4\,069,2 \text{ cm}^{-1}$

[134] pieskaitot 12 985,185724 cm<sup>-1</sup> enerģijas starpību starp <sup>39</sup>K (4)<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> un (4)<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub> atomārajiem stāvokļiem.

6.1. tabula

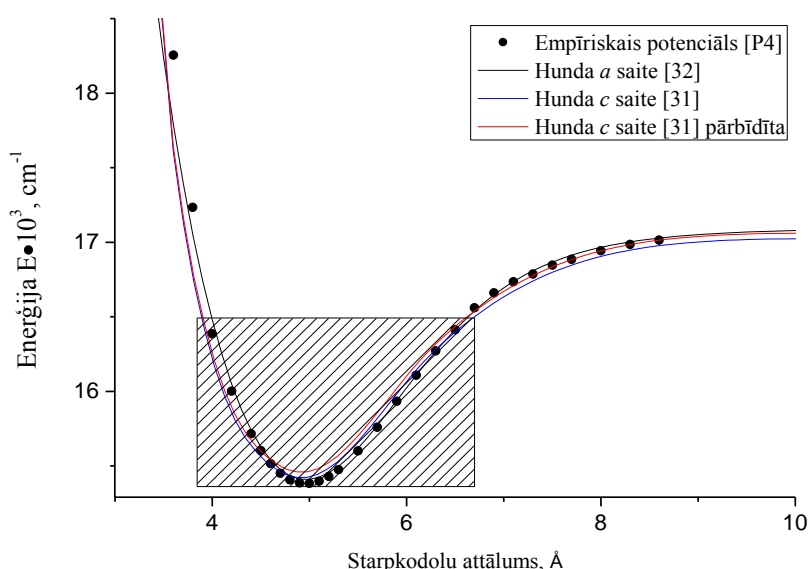
Ar IPA metodi iegūtais potenciāls  $D(2)^1\Pi$  elektroniskajam stāvoklim svārstību kvantu skaitļa  $v' \in [0, 28]$  un rotācijas kvantu skaitļa  $J' \in [7, 274]$  diapazonā <sup>39</sup>K<sup>133</sup>Cs molekulai.

R, Å	U, cm <sup>-1</sup>
3,6	18 255,102
3,8	17 233,772
4,0	16 385,450
4,2	16 002,208
4,4	15 714,755
4,5	15 603,169
4,6	15 514,897
4,7	15 450,116
4,8	15 407,415
4,9	15 385,544
5,0	15 382,843
5,1	15 397,869
5,2	15 428,992
5,3	15 474,446
5,5	15 600,795
5,7	15 759,730
5,9	15 933,942
6,1	16 108,448
6,3	16 270,462
6,5	16 414,050
6,7	16 560,141
6,9	16 659,778
7,1	16 734,304
7,3	16 785,834
7,5	16 845,589
7,7	16 942,507
8,0	16 942,507
8,3	16 984,662
8,6	17 014,211

Pirmajā tuvinājumā tika fitēti tikai svārstību līmeņi  $v' \in [0, 10]$ . Tālāk izmantojot iegūto PEL tikai noteikti  $v' = 11$  un  $v' = 12$  enerģijas līmeņi, kuri tikai pievienoti fitam. Konkrētajiem  $v'$  līmeņiem tika izmantotas tikai tās enerģijas vērtības, kuras neatšķīrās no aprēķinātājām par vairāk kā  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Tālāk soli pa solim tika noteikti augstākie svārstību līmeņi un tādā pat veidā iekļauti fitā līdz ieguvām PEL, kura konstruēta balstoties uz  $v' \in [0, 28]$  svārstību līmeņu enerģijas vērtībām.

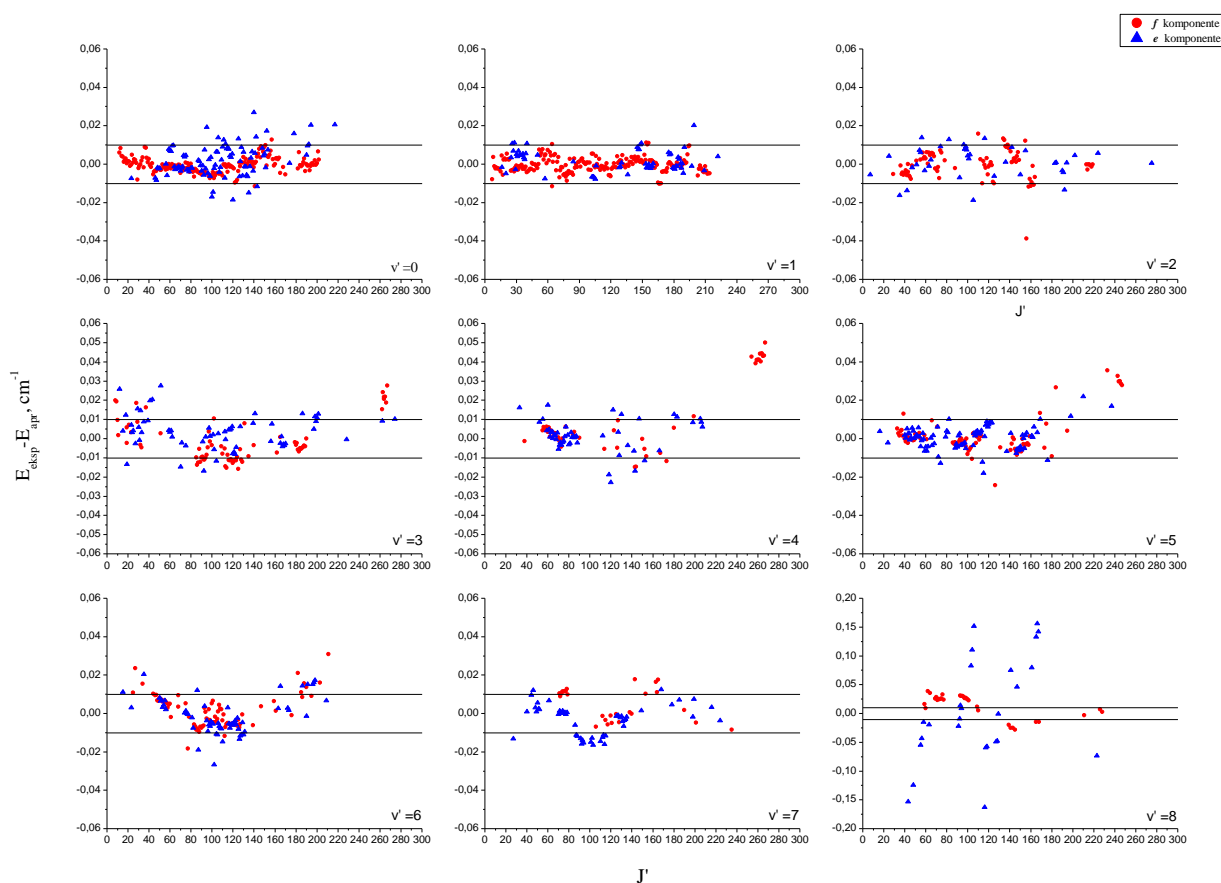
Eksperimentālās nenoteiktības vietā katram datu punktam izmantojām svaru  $w = \sqrt{w_{\text{eksp}}^2 + 0,3(E_{\text{eksp}} - E_{\text{apr}})^2}$ , kur  $w_{\text{eksp}} = 0,01 \text{ cm}^{-1}$  ir eksperimentālā nenoteiktība un  $E_{\text{eksp}} - E_{\text{apr}}$  ir starpība starp eksperimentāli novērotajām enerģijas vērtībām un atbilstošajai  $v'$  un  $J'$  kombinācijai aprēķinātajām enerģijas vērtībām no potenciāla, kurš iegūts iepriekšējā iterācijā. Savukārt koeficients 0,3 tiek ņemts balstoties uz rekomendāciju publikācijā [162].

Kopumā fitējām 2006 enerģijas termu vērtības  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  molekulai. Iegūtā PEL ir redzama 6.1. tabulā un to veido 29 punkti starpkodolu attāluma  $R$  diapazonā no 3,6 līdz 8,6 Å. 6.4. attēlā ar līnijām ir attēlotas no empīriskā potenciāla aprēķinātās enerģijas vērtības atbilstošajiem svārstību līmeņiem. Enerģijas vērtību aprēķināšanai augstākiem fitā iesaistītiem svārstību rotācijas līmeņiem bija nepieciešams fitā iekļaut arī punktus  $R \leq 3,8$  Å un  $R > 7$  Å, kuriem atbilstošie enerģijas līmeņi eksperimentos netika novēroti.



6.7. attēls. Empīriskā un *ab initio* PEL KCs  $D(2)^1\Pi$  elektroniskajam stāvoklim. Ar IPA metodi konstruētā PEL ir parādīta ar punktiem, savukārt ar līnijām ir parādītas PEL no [31, 32] darbiem.

Kopējā stdev fitam ir  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , kas ievērojami pārsniedz mūsu eksperimenta novērtēto precizitāti. Līdzīgi kā  $B(1)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa gadījumā, iegūtais potenciāls  $D(2)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa zemākos svārstību līmeņus ( $v' \in [0, 7]$ ) apraksta ar stdev  $0,008 \text{ cm}^{-1}$ , kas iekļaujas mūsu eksperimentālās nenoteiktības ( $0,01 \text{ cm}^{-1}$ ) robežās. Iegūtais potenciāls apraksta aptuveni 67% no PEL dziļuma (attēlā 6.7. iesvītrotais laukums) un reproducē eksperimentālās enerģijas vērtības sekojoši: apmēram 60% ar  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  precizitāti vai labāku, 80% ar  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  precizitāti un 96% ar  $1 \text{ cm}^{-1}$  precizitāti.



6.8. attēls. Enerģiju starpības  $E_{\text{esp}} - E_{\text{apr}}$  atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  zemākajiem svārstību rotācijas līmeņiem  $D(2)^1\Pi$  elektroniskajam stāvoklim. Ar sarkanu krāsu ir parādītas  $f$  komponentes un ar zilu krāsu –  $e$  komponentes, un ar līnijām ir attēlota mūsu eksperimentālā precizitāte  $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ .

No iegūtā potenciāla  $D(2)^1\Pi$  stāvoklim aprēķinājām arī atbilstošās molekulārās konstantes, kuras ir apkopotas 6.2. tabulā. Salīdzinājumam ir dotas arī dažādos literatūras avotos uz teorētiskiem modeļiem balstītu aprēķinu iegūtās konstantes.

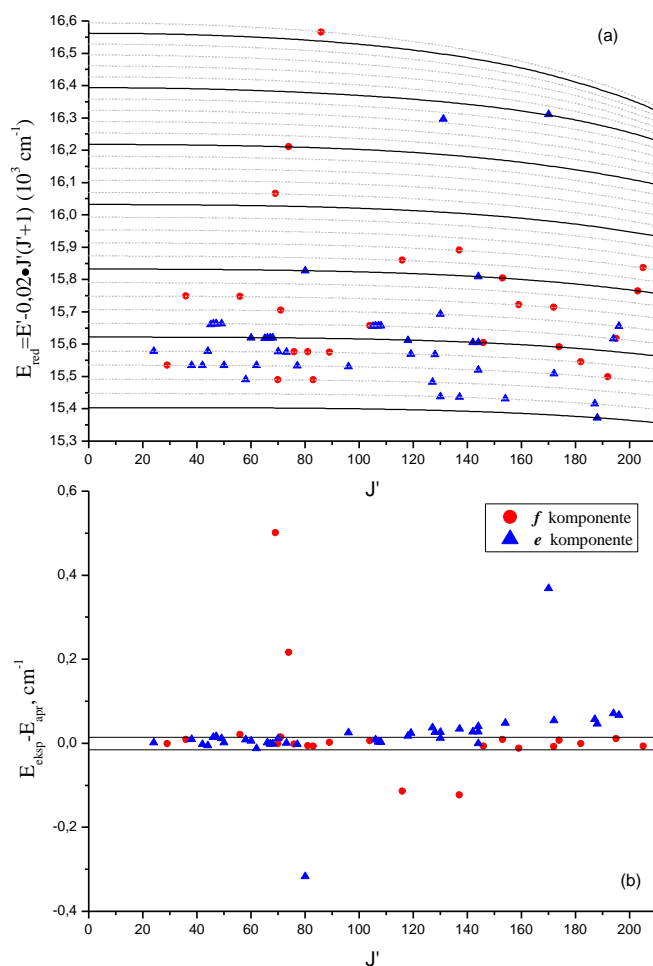
Molekulārās konstantes  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$   $(2)^1\Pi$  elektroniskajam stāvoklim;  $T_e$ ,  $\omega_e$  un  $D_e$  ir  $\text{cm}^{-1}$  vienībās,  $R_e$  ir dota Å.

	Empīriskais potenciāls	Teorija		
		[30]	[31]	[32]
$T_e$	15 381,68	15 406,58	15 421	15 409
$\omega_e$	45,18	45,99	44,4	44,41
$R_e$	4,964	4,926	4,92	4,961
$D_e$	1 672,7	1 566,9	1 600	1 684

No enerģijas termu shēmas 6.1. attēlā redzam, ka  $(2)^1\Pi$  stāvoklim ir sagaidāma mijiedarbība ar  $(2)^3\Pi$  un  $(3)^3\Sigma^+$  ierosinātajiem stāvokļiem. Balstoties uz iepriekšējo pieredzi, perturbāciju apgabalus noteikt, izmantojot  $q$ -faktora un efektīvās rotācijas konstantes  $B_v$  grafikus neizdodas. Savukārt aplūkojot 6.1. redzam, ka  $(2)^3\Pi$  elektroniskā stāvokļa potenciāls gandrīz sakrīt ar  $(2)^1\Pi$  stāvokļa potenciālu un arī to PEL minimums  $R_e$  ir gandrīz pie vienām un tām pašām vērtībām. Šis norāda uz to, ka visi enerģijas līmeņi singleta  $\Pi$  ierosinātajā stāvoklī ir pakļauti vienmērīgai mijiedarbībai ar blakus esošo tripleta  $\Pi$  elektronisko stāvokli. Mūsu izmantotajā modelī, empīriskajā potenciālā ir iekļauta šī regulārā mijiedarbība ar  $(2)^3\Pi$  elektronisko stāvokli. To apstiprina arī starpības starp  $E_{\text{exp}} - E_{\text{apr}}$  6.8. attēlā, kur redzams, ka gan  $e$ , gan  $f$  paritātes līmeņi aprakstās līdzīgi asotņiem zemākajiem svārstību līmeņiem  $v' \in [0, 7]$ . Lielāka izkliede novērojama ir  $e$  simetrijas līmeņiem, kas varētu būt skaidrojama ar  $\Lambda$ -dubultošanās konstantes vērtībām un tās vērā ņemšana  $e$  komponentes enerģijas līmeņu termu vērtību korekcijai (formula (2.33)).

Augstākiem svārstību līmeņiem  $v' \geq 8$  ir novērojamas lielākas nobīdes no mūsu izvēlētajā viena potenciāla modeļa, kas norāda uz pieaugošu, vērā neņemtu mijiedarbību. No 6.1. ir redzams, ka pie šiem svārstību līmeņiem notiek  $(2)^1\Pi$  krustošanās ar  $(3)^3\Sigma^+$ , līdz ar to iespējama spēcīga SO mijiedarbība starp abu šo stāvokļu svārstību rotācijas līmeņiem. Pilnvērtīgus secinājumus par šo mijiedarbību un tās raksturu ir grūti izdarīt, jo augstākiem līmeņiem nav iegūto eksperimentālo datu sistemātiskas.





6.9. attēls (a) Eksperimentos iegūtās  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  molekulas enerģijas termu vērtības  $D(2)^1\Pi$  stāvoklim. (b)  $E_{\text{eksp}} - E_{\text{apr}}$   $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopa  $D(2)^1\Pi$  stāvoklim. Ar sarkaniem punktiem ir attēlotas  $f$  komponentes (LIF  $Q$  pārejas), ar ziliem trijstūriem ir attēlotas  $e$  komponentes (LIF  $PR$  pārejas). Ar līnijām (a) attēlā ir no empīriskā potenciāla (6.1. tabula) iegūtās enerģijas termu vērtības un ar līnijām (b) attēlā ir mūsu eksperimentālā precizitāte  $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ .

Arī  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotops aprakstās līdzīgi ar mūsu iegūto PEL:  $v' \leq 7$  līmeņiem stdev ir  $\pm 0,015 \text{ cm}^{-1}$ , bet pieaugot svārstību kvantu skaitlim stdev sasniedz pat dažus  $\text{cm}^{-1}$ . Iegūtie rezultāti  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopam ir redzami 6.9. attēlā, kur (b) attēlā ir redzama starpība  $E_{\text{eksp}} - E_{\text{apr}}$ , kura nepārsniedz  $1 \text{ cm}^{-1}$ , novērotajiem  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopa punktiem.

#### 6.4. Kopsavilkums

[P4] publikācijā apkopoti rezultāti analizējot LIF FT spektrus  $15\,400 - 17\,000 \text{ cm}^{-1}$  enerģijas diapazonā KCS molekulai. Novērotā fluorescence atbilst  $D(2)^1\Pi \rightarrow X(1)^1\Sigma^+$

pārejām. No LIF spektriem iegūtas un analizētas 2121 enerģijas termu vērtības  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  izotopam kvantu skaitļu  $v' \in [0, 35]$  un  $J' \in [7, 274]$  apgabalā.

No PEL shēmas ir redzams, ka  $(2)^1\Pi$  un  $(2)^3\Pi$  elektroniskajiem stāvokļiem ir ļoti līdzīgi potenciāli ar gandrīz vienādu līdzsvara stāvokļa starpkodolu attālumu. Izmantojot tādas pašas metodes kā KCs  $B(1)^1\Pi$  eksperimenta datu analīze, neizdevās noteikt spēcīgu perturbāciju apgabalus  $D(2)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa enerģijas termu vērtībām. Tas ļauj secināt, ka visi novērotie svārstību rotācijas enerģijas līmeņi ir vienmērīgi perturbēti mijiedabībā ar blakus esošā  $(2)^3\Pi$  elektroniskā stāvokļa enerģijas līmeņiem.

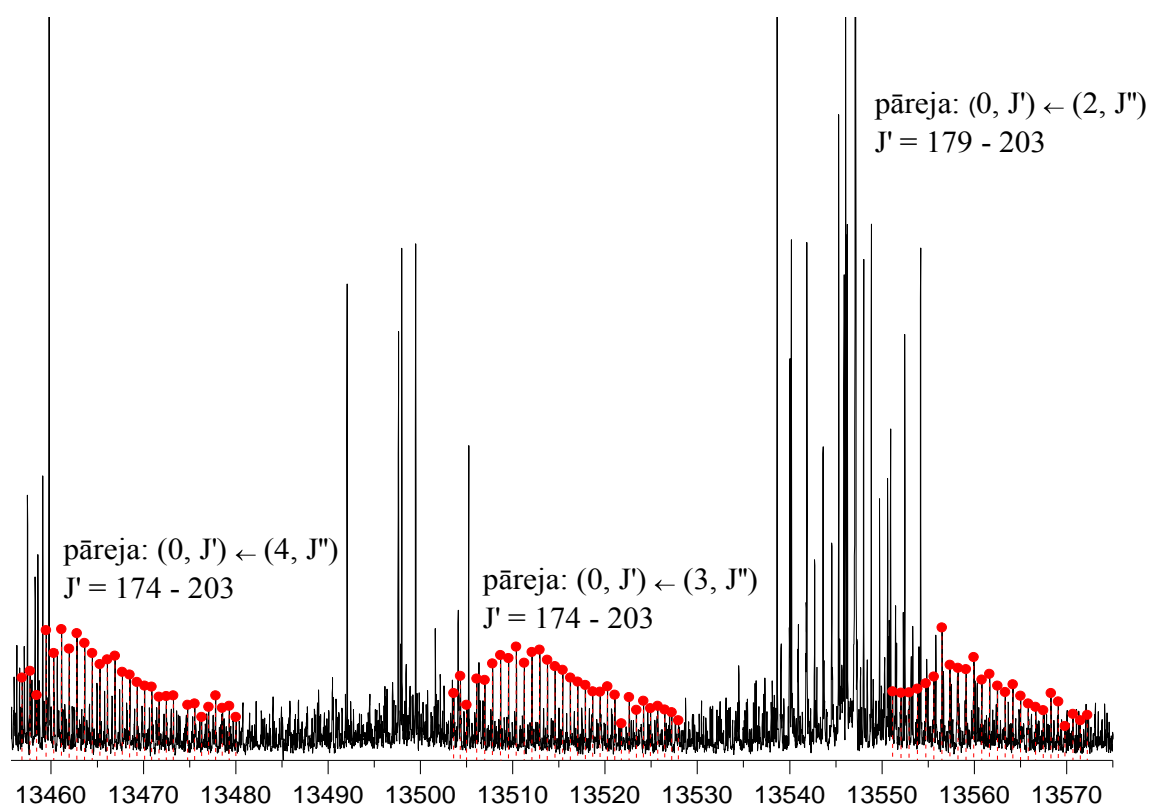
Regulārā  $q$ -faktora atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  ļāva noteikt vidējo vērtību  $\bar{q} = (1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$   $D(2)^1\Pi$  stāvokļa  $v' \in [0, 6]$  svārstību līmeņiem.

Ar IPA metodi iegūtā PEL apraksta  $D(2)^1\Pi$  stāvokļa svārstību rotācijas līmeņus  $v' \in [0, 35]$  apgabalā ar stdev  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , kas pārsniedz eksperimentālo precizitāti, taču tajā pat laikā zemākos svārstību līmeņus  $v' \in [0, 7]$  tā apraksta ar stdev  $0,008 \text{ cm}^{-1}$ . Iegūtais potenciāls ir uzskatāms par ticamu starpkodolu attāluma  $R$  diapazonā no  $4,2$  līdz  $6,7 \text{ \AA}$ .

## 7. $B(1)^1\Pi$ STĀVOKĻIS RbCs MOLEKULĀ [P2]

### 7.1. LIF progresiju $B(1)^1\Pi \rightarrow X(1)^1\Sigma^+$ un $B(1)^1\Pi \rightarrow a(1)^3\Sigma^+$ analīze

RbCs  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa ierosināšanai tika izmantoti diožu lāzeri frekvenču diapazonā no 13 610 līdz 13 860  $\text{cm}^{-1}$  (730 nm lāzerdiode) un no 14 063 līdz 14 223  $\text{cm}^{-1}$  (705 nm lāzerdiode). Līdzīgi kā KCs molekulu ierosinātā  $B(1)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa pētījumos, arī RbCs spektros novērojamas LIF pārejas gan uz  $X(1)^1\Sigma^+$ , gan uz  $a(1)^3\Sigma^+$ . Tāpat arī RbCs  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa eksperimentos siltuma caurulē atradās argona gāze, kas spektros nodrošināja plašas rotācijas relaksācijas ainas, kā arī sadursmju pārejas starp dažādiem  $e/f$  simetrijas līmeņiem. Novērotās rotācijas relaksācijas ir līdzīgas KCs molekulas spektros novērotajām (4.5.(b) attēls). Bez tiešās ierosmes fluorescences, spektros bija novērojamas arī dažas CIF pārejas, no kurām viens piemērs ir parādīts 7.1. attēlā.

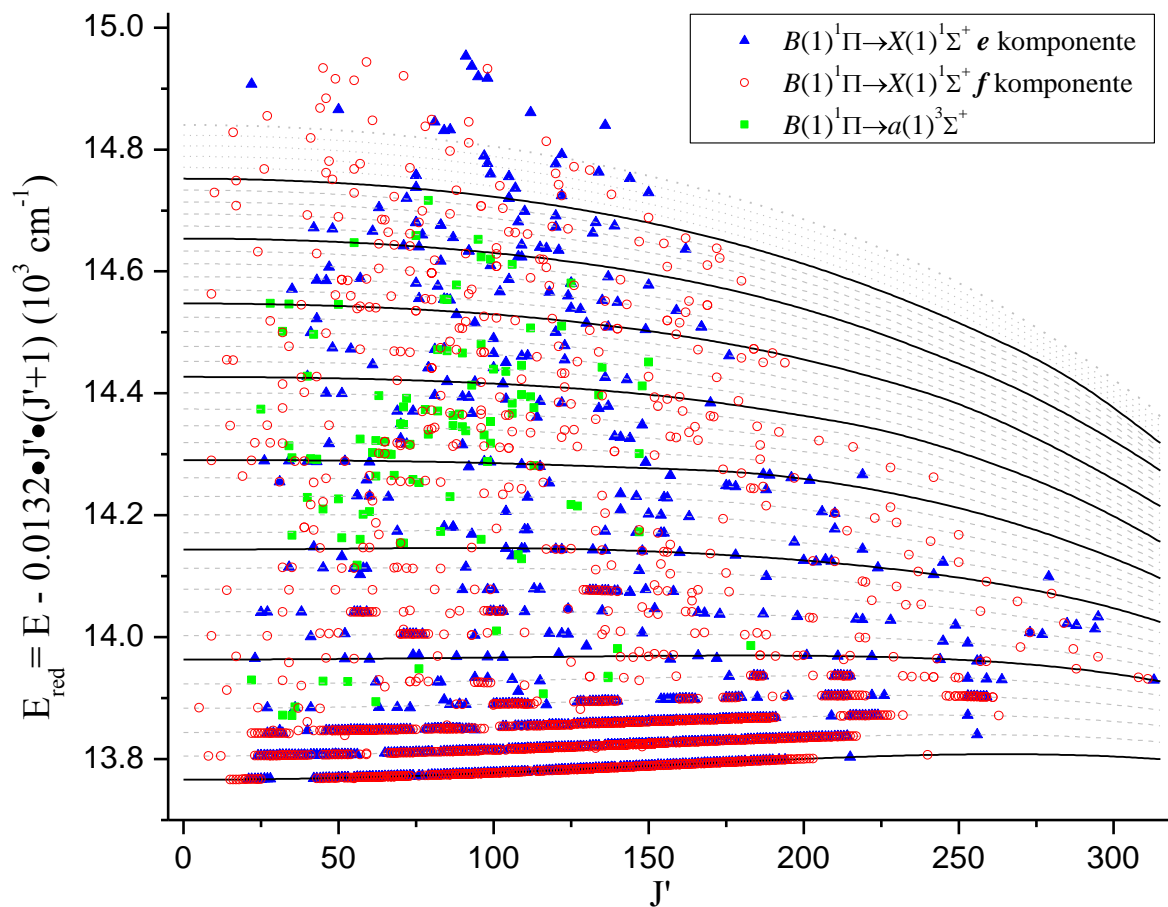


7.1. attēls. CIF  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  molekulas spektrā. Blakus redzamā rotācijas relaksācija ir no tieši ierosinātās  $(1, 194) \rightarrow (v'', 194)$  pārejas  $B(1)^1\Pi$  elektroniskajā stāvoklī.

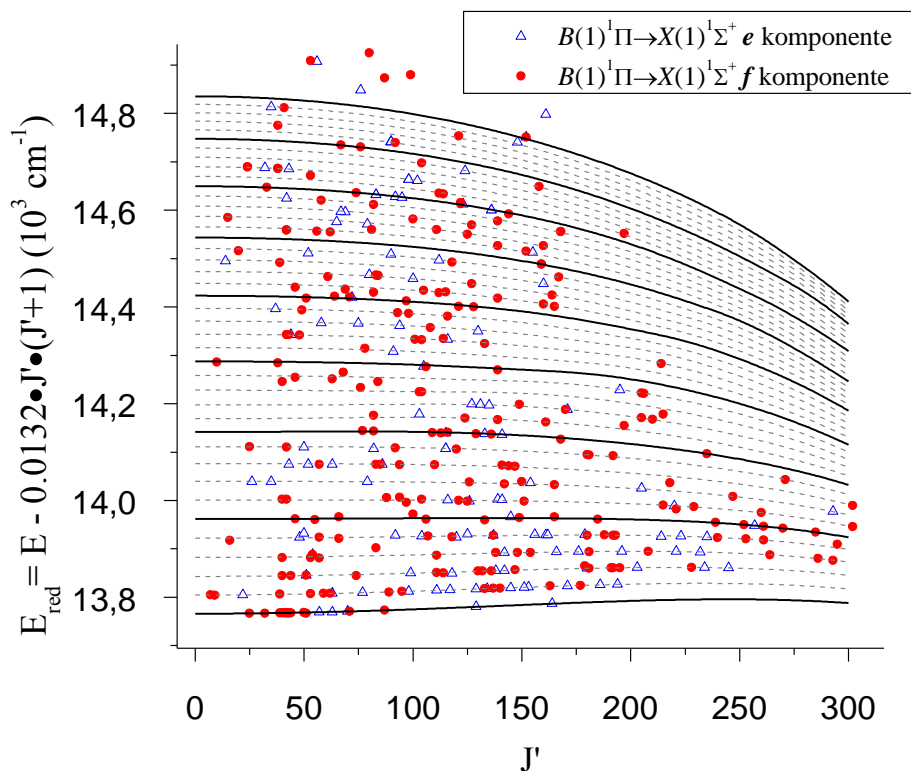
Šeit ir redzams, ka starp spēcīgām LIF relaksācijas līnijām – tiešā ierosme  $(1, 194) \leftarrow (v'', 194)$  – ir saskatāma mazāk intensīva progresija. Sadursmju rezultātā (sadursmes ar bufergāzi) notiek enerģijas pārnese no  $v' = 1$  uz  $v' = 0$  ierosinātājā stāvoklī un tālāk no  $v' = 0$  ir novērojama fluorescence uz  $X(1)^1\Sigma^+$  pamatstāvokli. Šajās pārejās ir novērotas tikai  $Q$  tipa progresijas, t.i., fluorescence no  $f$  simetrijas līmeņiem.

Kopumā RbCs  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim tika uzņemti un apstrādāti aptuveni 160 FT spektri, kuros kopā tika atšifrētas 1418 LIF progresijas.  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  izotopam 979 LIF progresijas – 558 ar  $f$  simetriju un 421 ar  $e$  simetriju. Savukārt  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  izotopam novērotas 439 LIF progresijas – (234 ar  $f$  simetriju un 90 ar  $e$  simetriju). Iegūtajos spektros divsimt vienai no novērotajām LIF progresijām  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  un divdesmitsešām no novērotajām LIF progresijām  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  tika novērotas arī pārejas uz tripleta pamatstāvokli  $a(1)^3\Sigma^+$ , tādēļ sagaidām, ka šie līmeņi būs perturbēti. Vēl jāpiemin, ka 33 no novērotajām LIF progresijām (22 progresijas  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  un 11 progresijas  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ ) ir novērotas pārejas tikai uz tripleta pamatstāvokli  $a(1)^3\Sigma^+$ . Tāpat spektros novērotas 5 CIF sērijas, taču tikai diviem šāda tipa fluorescences spektriem izdevās noteikt ticamas kvantu skaitļu  $(v', J')$  un  $(v'', J'')$  vērtības un līdz ar to atbilstošās enerģijas termu vērtības. Jāatzīmē, ka vairumā gadījumu zemākajiem svārstību līmeņiem  $v' \in [0, 4]$ , dažādos spektros tika atrastas vienu un to pašu svārstību rotācijas līmeņu enerģijas vērtības. Tādēļ šiem līmeņiem eksperimentāli iegūtās enerģijas vērtības tika vidējotas no vairākiem spektriem, un līdz ar to no 979 novērotajām LIF progresijām  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  iegūtas 2081 svārstību rotācijas līmeņu  $(v', J')$  enerģijas vērtības diapazonā no 13 770 līdz 15 200  $\text{cm}^{-1}$ .

Iegūtais datu lauks  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  ir parādīts 7.2. attēlā un  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  – 7.3. attēlā. Kā redzams 7.2. attēlā, tad sistemātiski uzkrāti eksperimentālie dati ir zemākajiem svārstību līmeņiem ar svārstību kvantu skaitli  $v' = 0, 1, 2$  un  $3$ . Tas ir galvenokārt pateicoties plašajām novērotajām rotācijas relaksācijas ainām, kuras, papildus tiešajai ierosmei, dod datu punktus vidēji vēl 10 – 15 blakus esošajiem rotācijas līmeņiem. Augstākiem svārstību rotācijas līmeņiem šīs relaksācijas ir novērotas mazāk, tādēļ arī šiem līmeņiem nav novērota uzkrāto datu sistemātika. No  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  datu lauka (7.3. att.) redzams, ka datu punktu ir mazāk un novērotas vien dažas rotācijas relaksācijas. Tas skaidrojams ar to, ka mūsu eksperimentā rubīdijs un cēzijs ir ar dabisko izotopu attiecību (izteikta procentos)  $^{85}\text{Rb}:^{87}\text{Rb} = 72,17:27,83$  [161].



7.2. attēls.  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$   $B(1)^1\Pi$  stāvokļa enerģijas termu vērtības atkarībā no  $J'$  reducētajām enerģijas  $E_{\text{red}} = E - 0,0132 \cdot J' \cdot (J' + 1)$  vērtībām. Ar punktiem ir apzīmētas eksperimentā iegūtās enerģijas termu vērtības, bet ar līnijām – no mūsu konstruētā potenciāla  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim (7.3. tabula) iegūtās termu vērtības.

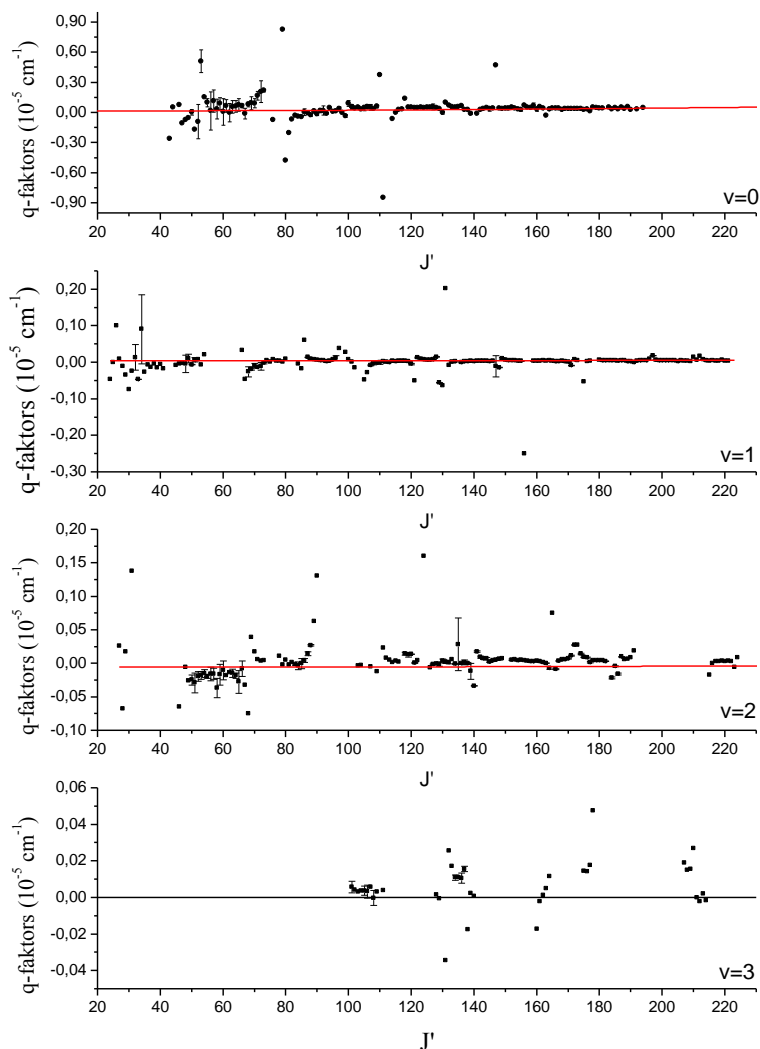


7.3. attēls.  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$   $B(1)^1\Pi$  stāvokļa enerģijas termu vērtības atkarībā no  $J'$  reducētajām enerģijas  $E_{\text{red}} = E - 0,0132 \cdot J' \cdot (J' + 1)$  vērtībām. Ar punktiem ir apzīmētas eksperimentā iegūtās enerģijas termu vērtības, bet ar līnijām – no mūsu konstruētā potenciāla  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim (7.3. tabula) iegūtās termu vērtības.

## 7.2. Perturbēto stāvokļu noteikšana

Iepriekš ir aprakstīta  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa atrašanās vieta enerģiskajā skalā RbCs termu shēmā (3.2. attēls), kā arī aplūkoti blakus esošie elektroniskie stāvokļi, ar kuriem ir sagaidāma mūsu pētāmā stāvokļa mijiedarbība. Šīs mijiedarbības dēļ ir sagaidāms, ka eksperimentāli novērotās enerģijas vērtības varētu būt perturbētas – novirzītas par kaut kādu lielumu attiecībā pret mūsu izmantotā potenciāla modeli. Tāpēc pirms eksperimentālo datu fitēšanas ir nepieciešams veikt neperturbēto datu atlasīšanu. Šoreiz  $\Lambda$ -dubultošanās aprēķina izmantošana, kura labi darbojas KCs gadījumā, izrādījās neveiksmīga, jo  $q$ -faktora funkcija atkarībā no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  pat svārstību līmenim  $v' = 0$  parāda vairākus tuvu esošus perturbāciju apgabalus (7.4. att.), tādēļ no šiem grafikiem ir grūti noteikt mazāk perturbētos apgabalus. Neskatoties uz  $q$ -faktora vērtību neregulāro uzvedību, trim zemākajiem svārstību līmeņiem sistemātiski iegūtie dati atļāva veikt  $q$ -faktora fitu zemākajiem  $B(1)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa svārstību līmeņiem. Lai noteiktu vidējo vērtību

katram svārstību līmenim, fitējām mazāk perturbētos līmeņus, kurus savukārt atlasījām no rotācijas konstantes aprēķiniem. Tabulā 7.1. ir redzamas iegūtās  $q$ -faktora vērtības, kuras aprakstītas ar izteiksmi  $q(v') = q_0(v') + q_1(v') \cdot J'(J'+1)$ .



7.4. attēls.  $\Lambda$ -dubultošanās konstantes ( $q$ -faktora) atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  svārstību līmeņiem  $v' \in [0, 3]$ . Ar punktiem ir attēlotas no eksperimentālajiem datiem iegūtās  $q$ -faktora vērtības, ar sarkanajām līnijām ir attēlota  $q(v')$  atbilstoši 7.1. tabulā apkopotajām  $q_0$  un  $q_1$  vērtībām. Svārstību līmenim  $v' = 3$  ar melnu līniju ir attēlota  $q(v') = 0$ .

Kā bija sagaidāms no haotiskās  $q$ -faktora uzvedības, arī  $B_v$  atkarība no  $J'$  parādīja, ka RbCs molekulas  $B(1)^1\Pi$  stāvoklis ir stipri perturbēts (7.5. attēls). Lokālo perturbāciju centri ir novērojami daudz tuvāk viens pie otra kā KCs molekulas gadījumā. Vairākiem svārstību līmeņiem pat novērojams, ka vienas lokālās perturbācijas centra apgabalā iespējams ir vēl viens lokālo perturbāciju centrs. Piemēram, svārstību līmenim  $v' = 0$  gan  $q$ -faktora funkcija,

gan rotācijas konstantes funkcija parāda perturbācijas  $J' \approx 70-80$ ,  $J' \approx 110-120$  un  $J' \approx 140$  apgabalos.  $B_v$  atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  šim svārstību līmenim parāda arī perturbācijas pie  $J' \approx 160$  un  $J' \approx 180$ . Analizējot šos pašus grafikus svārstību līmenim  $v'=1$ , secinām, ka perturbāciju centri ir novērojami pie  $J' \approx 40-70$ ,  $J' \approx 95-105$ ,  $J' \approx 130$ ,  $J' \approx 155$ ,  $J' \approx 175$ ,  $J' \approx 185$  un  $J' \approx 210$ . Jau  $v'=1$  līmenim var novērot perturbācijas ļoti tuvu vienu otrai, kas uzskatāmi atklājas efektīvās rotācijas konstantes  $B_v$  grafikos, rotācijas kvantu skaitļa  $J' \approx 95-105$  apgabalā. Šeit viens perturbācijas centrs varētu būt pie  $J' \approx 95$  un otrs pie  $J' \approx 105$ , taču viss apgabals starp šiem abiem centriem arī uzskatāms par perturbētu.

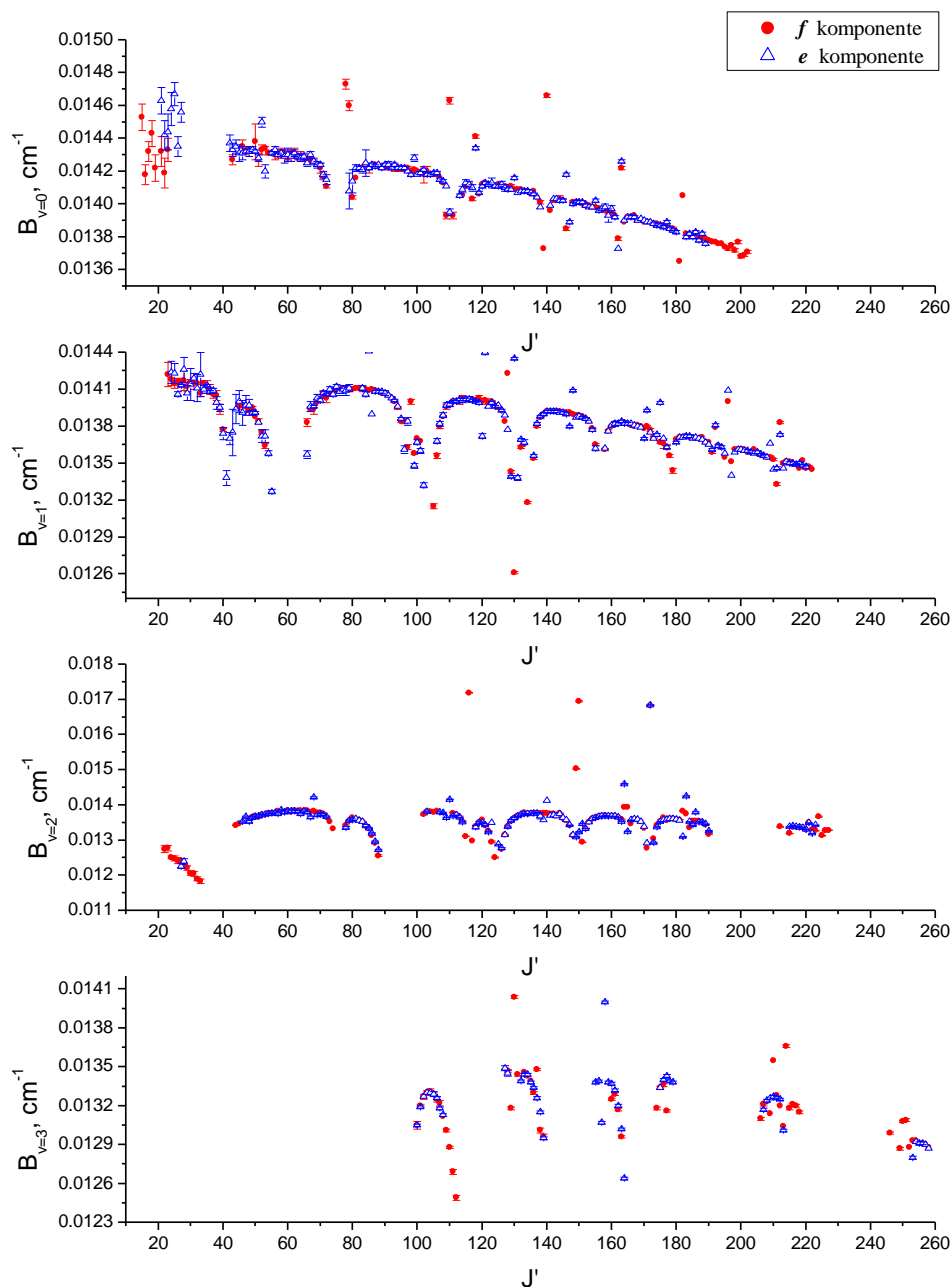
### 7.1. tabula

Iegūtās  $q_0$  un  $q_1$  vērtības  $v' = [0, 2]$  svārstību līmeņiem  $B(1)^1\Pi$  elektroniskajam stāvoklim  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  molekulai; vērtības ir dotas  $\text{cm}^{-1}$  vienībās.

$v'$	$q_0 \cdot 10^{-7}$	$q_1 \cdot 10^{-12}$
0	$1,46 \pm 0,70$	$7,1 \pm 2,3$
1	$3,87 \pm 0,68$	$2,8 \pm 1,8$
2	$-5,91 \pm 1,43$	$3,9 \pm 0,5$

Arī  $\text{RbCs}$   $B(1)^1\Pi$  elektroniskais stāvoklis mijiedarbojas ar blakus esošo  $C(3)^1\Sigma^+$  elektronisko stāvokli. Tādēļ ir sagaidāms, ka būs novērojami svārstību rotācijas līmeņi, kuros tikai  $e$  komponente ir perturbēta (sk. 7.5. attēlu). Šīs perturbācijas tiks analizētas vienā no turpmākajām apakšnodaļām par  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa pētījumiem.





7.5. attēls. Efektīvās rotācijas konstantes  $B_v$  atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  svārstību līmeņiem  $v' \in [0, 4]$ . Ar sarkaniem punktiem ir attēlotas rotācijas konstantes vērtības  $f$  simetrijas līmeņiem un ar ziliem trijstūriem –  $e$  simetrijas līmeņiem.

### 7.3. Rezultāti un analīze

#### 7.3.1. PEL konstruēšana

Sākotnēji nolēmām fitēt eksperimentāli iegūtos datus svārstību kvantu skaitļu apgabalā  $v' \in [0, 2]$  un rotācijas kvantu skaitļa apgabalā  $J' \in [24, 228]$ , kurus, pēc rūpīgas grafiku

7.5. attēlā izpētes, uzskatījām par mazāk perturbētiem. Neregularitāte  $q$ -faktoru grafikos un daudzie lokālo perturbāciju centri, kuri ir skaidri redzami rotācijas konstantes  $B_v$  grafikos, varētu būt skaidrojama ar perturbācijām  $e$ -paritātes līmeņos. Tādēļ mēs, līdzīgi kā A. Grochola *et al* NaCs molekulas pētījumos [105, 106], no visa datu apgabala fitējām tikai svārstību rotācijas līmeņu enerģijas, kuras iegūtas  $Q$ -tipa pārejās ( $f$  simetrijas līmeņus). Šis sākotnējais fits parādīja, ka ļoti strauji palielinās stdev, pieaugot svārstību kvantu skaitlim  $v'$ . Labākais rezultāts, kuru varējām iegūt, aprakstīja  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa zemāko svārstību līmeni  $v' = 0$  ar  $0,05 \text{ cm}^{-1}$  precizitāti, savukārt,  $v' = 1$  ar  $0,15 \text{ cm}^{-1}$  un  $v' = 2$  ar  $0,4 \text{ cm}^{-1}$  precizitāti.

Šāds potenciāls radīja aizdomas par to, ka iespējams RbCs molekulā nav tikai lokālās perturbācijas, bet iespējams kāds no svārstību līmeņiem, vai arī visi svārstību līmeņi, ir vienmērīgi perturbēti, t. i. enerģijas termu vērtības visā svārstību līmenī ir vienmērīgi nobīdītas uz vienu vai otru pusi no izmantotā modeļa molekulas enerģijas līmeņu aprakstam. Lai pārlicinātos par šāda pieņēmuma pamatotību, noteicām molekulārās konstantes katram no zemākajiem svārstību līmeņiem atsevišķi. Iegūtie rezultāti ir parādīti 7.2. tabulā, no kurienes arī iegūstam apstiprinājumu tam, ka kāds no zemākajiem svārstību līmeņiem ir vienmērīgi perturbēts. Enerģijas starpība  $E_{v'+1} - E_{v'}$  harmoniska oscilatora gadījumā samazinās, pieaugot  $v'$ , bet no mūsu datiem ir redzams, ka tā palielinās. Augstākiem svārstību līmeņiem neizdevās iegūt ticamas molekulārās konstantes un tādēļ nevaram veikt pilnīgāku analīzi par perturbācijām RbCs  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa svārstību līmeņos.

7.2. tabula

Molekulārās konstantes zemākajiem svārstību līmeņiem  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$   $B(1)^1\Pi$  stāvoklim;

visas konstantes ir dotas  $\text{cm}^{-1}$  vienībās.

$v'$	$E_{v'}$	$B_{v'}$	$D_{v'} \cdot 10^8$	$H_{v'} \cdot 10^{13}$	$L_{v'} \cdot 10^{19}$	$J'$ apgabals	N	stdev
0	13 766,112(5)	0,0144(1)	0,797(5)	-0,0325(85)	-	46 – 202	105	0,010
1	13 804,868(15)	0,0143(5)	0,912(42)	0,3894(1400)	0,46002(15000)	24 – 216	103	0,038
2	13 844,102(46)	0,0141(8)	0,637(38)	-0,1870(490)	-	57 – 227	52	0,082

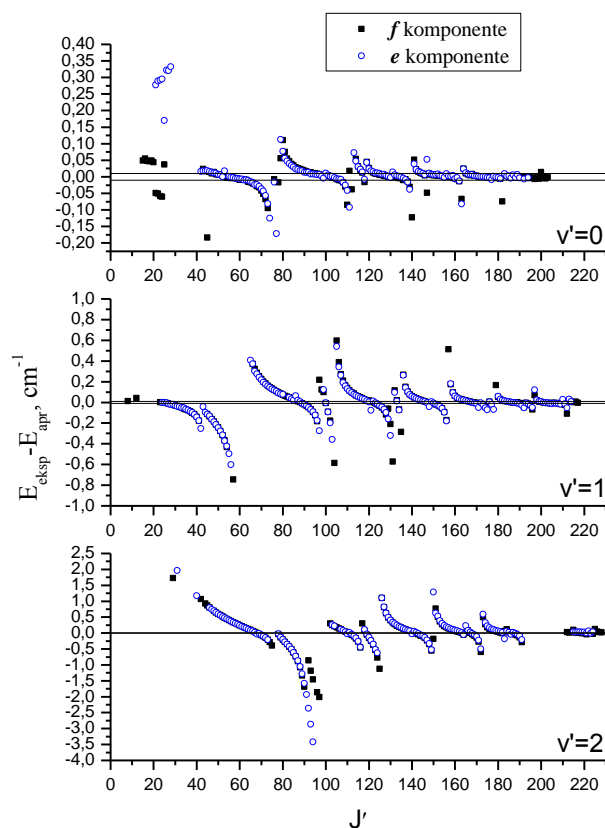
Pēc iepriekš aprakstītā secinājam, ka mūsu PEL RbCs  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim nebūs precīza bez padziļinātas perturbāciju analīzes, bet to varēs izmantot aptuvenai priekšstata gūšanai par šo stipri perturbēto stāvokli. Līdz ar to soli pa solim fitam pievienojām papildus datus no augstākiem svārstību līmeņiem apgabalā no  $v' \in [3, 35]$ . Pievienoti tika visi tie

Ar IPA metodi iegūtais potenciāls  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$   $B(1)^1\Pi$  stāvoklim, izmantojot enerģijas termu vērtības  $\nu' \in [0-35]$  un  $J' \in [6-228]$  svārstību rotācijas līmeņiem.

R, Å	U, $\text{cm}^{-1}$
3,55	16 716,078
3,65	16 111,090
3,76	15 564,671
3,86	15 157,185
3,97	14 800,950
4,07	14 530,371
4,18	14 299,836
4,29	14 110,440
4,39	14 071,068
4,47	13 888,589
4,55	13 800,746
4,66	13 756,971
4,76	13 746,751
4,87	13 761,915
4,97	13 794,050
5,13	13 871,758
5,29	13 969,069
5,45	14 073,051
5,61	14 173,995
5,93	14 353,945
6,24	14 499,311
6,56	14 617,943
6,88	14 731,564
7,50	14 908,715
8,00	15 070,333
8,50	15 164,556
9,00	15 275,764

punkti, kuru starpība ar iepriekšējā iterācijā iegūto potenciālu nebija lielāka par  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Svārstību līmeņiem  $\nu' = 0-2$  ir fitētas tikai  $f$  komponentes, kuras nav pakļautas mijiedarbībai ar  $C(3)^1\Sigma^+$  līmeņiem, un fitā  $\nu' = 0, 1$  enerģijas vērtības ir iekļautas ar svaru  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ , kas atbilst eksperimentālajai precizitātei, bet  $\nu' = 2$  enerģijas vērtības ar svaru  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ .

Pārējiem svārstību līmeņiem fitā iekļautas abas  $e/f$  komponentes, jo sagaidāmā  $\Lambda$ -sašķelšanās ir daudz mazāka par enerģijas termu dispersiju.  $v'=3$  līmeņiem svars ir  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v'=4$  līmeņiem –  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , bet  $v' \in [5, 35]$  līmeņiem svars ir  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Rezultātā iegūto PEL veido 27 punkti (7.3. tabula).

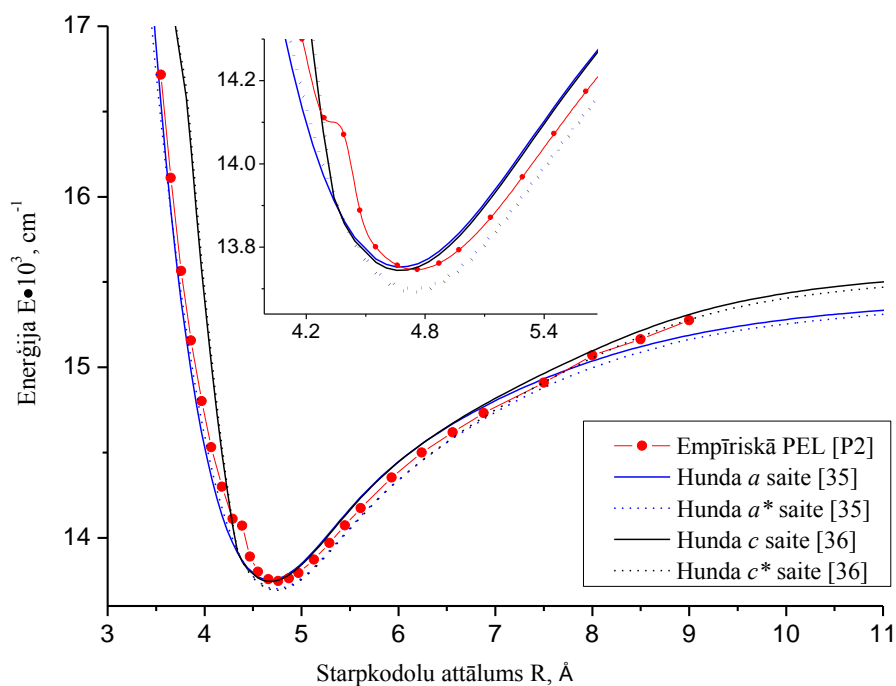


7.6. attēls. Enerģiju starpības  $E_{\text{eksp}} - E_{\text{apr}}$  atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  svārstību līmeņiem  $v' = [0, 2]$ , kur  $E_{\text{apr}}$  ir iegūtās enerģijas termu vērtības no 7.3. tabulā parādītā potenciāla.  $E_{\text{apr}}$  vērtības  $e$  komponentēm ir koriģētas atbilstoši 7.1. tabulā parādītajām  $q$ -faktora vērtībām. Līnijas norāda eksperimentālo nenoteiktību  $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

Tā kā pirmajiem trim svārstību līmeņiem fitētas tika  $f$  komponentes, tad enerģijas starpību  $E_{\text{eksp}} - E_{\text{apr}}$  rēķināšanai nepieciešams ieviest korekciju  $e$  komponentēm. To darām izmantojot  $q$ -faktora fitu (7.1. tabula). Enerģiju starpību  $E_{\text{eksp}} - E_{\text{apr}}$  atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  ir parādīta 7.6. attēlā, no kurienes arī ir redzams, ka empīriskajā potenciālā ir vērā neņemtas perturbācijas un atbilstoši starpības starp eksperimenta datiem un konstruēto potenciālu ir lielas.

7.7. attēlā ir parādīts salīdzinājums starp mūsu iegūto PEL un *ab initio* aprēķiniem dažādiem Hunda saišu tipiem RbCs  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim. Kā redzams, tad *ab initio* aprēķini

(Hunda  $a$  [35] un  $c$  [36] saite) dod  $T_e$  vērtības, kuras ir tuvākas mūsu eksperimentam, taču uz starpībām balstītās PEL (Hunda  $a^*$  [35] un  $c^*$  [36] saite) dod labāku  $R_e$  aprakstu salīdzinājumā ar eksperimentu. Pie lieliem starpkodolu attālumiem, labāku aprakstu dod Hunda  $c$  saites modelis, kurā PEL konverģē uz  $\text{Rb}(5^2S_{1/2}) + \text{Cs}(6^2P_{3/2})$  atomāro asimptoti. To, ka empīriskais potenciāls ir korekts apstiprina  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  dati, kuri fitā netika iekļauti, bet aplūkojot 7.3. attēlu varam redzēt, ka arī šī izotopa enerģijas termu vērtības labi aprakstās ar iegūto potenciālu  $\text{RbCs } B(1)^1\Pi$  stāvoklim.



7.7. attēls. Šajā darbā iegūtā un *ab initio* PEL  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ . Sarkanie punkti attēlo mūsu iegūto PEL [P2]. Ar līnijām ir redzamas PEL no [35, 36] teorētiskajiem darbiem, kur ar dažādām metodēm ir iegūtas PEL. Pietuvināti ir redzamas PEL to minimumā.

Līdzīgi kā KCs gadījumā, arī  $\text{RbCs } B(1)^1\Pi$  potenciālam ir novērojams izliekums pie starpkodolu attāluma  $R \approx 4,4 \text{ \AA}$ , kurš izskaidro arī 7.2. tabulā novēroto  $E_v$  uzvedību. Potenciāla uzvedība varētu būt skaidrojama ar antikrustošanos (*avoided crossing*) starp divām  $\Omega=1$  ( $B(1)^1\Pi$  un  $c(2)^3\Sigma^+$ ) PEL (skatīt termu shēmu 3.2. attēlā). Empīriskajam potenciālam ir efektīvs raksturs, kur tā minimuma apgabalā tam piemīt  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa raksturs, bet, samazinoties starpkodolu attālumam, palielinās  $c(2)^3\Sigma^+$  stāvokļa ietekme un tā ir maksimālā antikrustošanās apgabalā. Vēl vairāk samazinoties starpkodolu attālumam SO

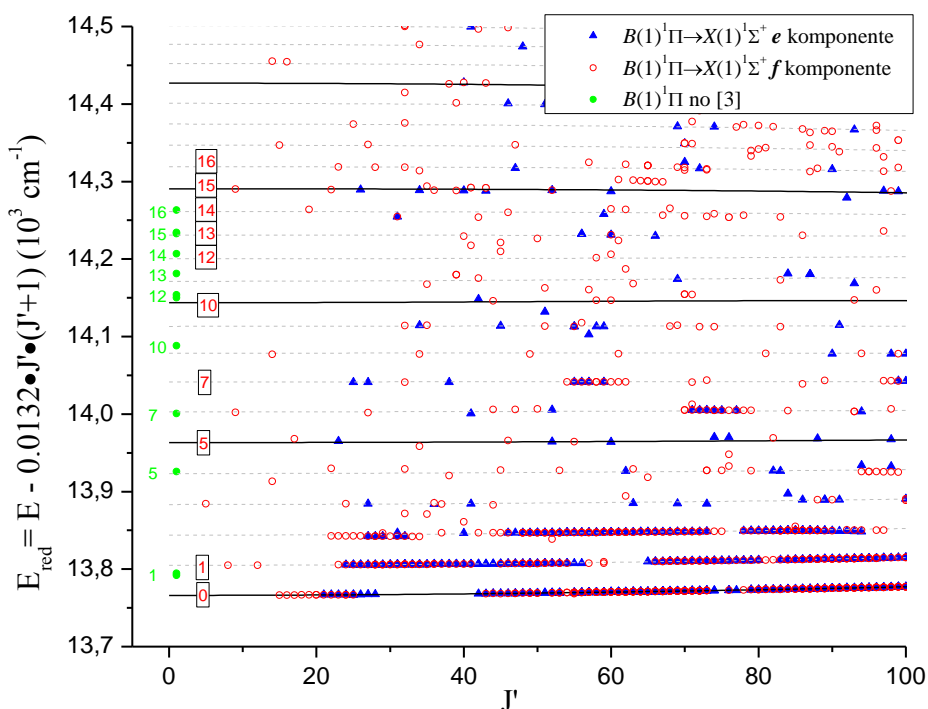
mijiedarbība starp abiem stāvokļiem kļūst vājāka un potenciāls atgūst  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa raksturu.

7.4. tabula

$^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  molekulas  $B(1)^1\Pi$  elektroniskā stāvokļa molekulārās konstantes.

Iegūtas [P2] ekperimentos salīdzinājumā ar vērtībām no *ab initio* aprēķiniem ar dažādām metodēm;  $T_e$  un  $\omega_e$  ir dotas  $\text{cm}^{-1}$ , bet  $R_e$  – Å.

	Eksperiments		Teorija				
	[P2]	[3]	[35]	[36]	[33]	[38]	[39]
$T_e$	13 746,65(4)	13 736,3(6)	13 753	13 743	14 152	13 814	13 750
$\omega_e$	(38 – 40)	36,1	38,62	40,8	33,16	35,04	37,0
$R_e$	4,751	4,672	4,676	4,616	4,747	4,72	4,79



7.8. attēls.  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$   $B(1)^1\Pi$  stāvoklim iegūto enerģijas termu vērtību atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$ . Parādīta ir datu lauka daļa, kur  $v' \in [0, 23]$  un  $J' \in [0, 100]$ . Ar zaļiem punktiem ir [3] iegūtās termu vērtības  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim, tiem blakus ar zaļas krāsas cipariem ir norādīta [3] atbilstošā svārstību kvantu skaitļa  $v'$  numerācija. Ar sarkanās krāsas cipariem ir norādīta [P2] atbilstošā  $v'$  numerācija.

$\omega_e$  vērtība 7.4. tabulā ir aptuveni novērtēta fitējot attālumus starp svārstību līmeņiem, jo kā minēts, tad attālumi starp svārstību līmeņiem, pieaugot svārstību kvantu skaitlim, nevis

samazinās, bet dažos gadījumos palielinās. Tabulā ir arī parādītas konstantes no [3], kuras iegūtas no sākotnējās  $B-b-c$  sistēmas deperturbāciju analīzes, kur analizēti ultra aukstu RbCs molekulu spektri. Molekulāro konstanšu vērtības [P2] un [3] ir diezgan atšķirīgas. Aplūkojot 7.8. attēlu ir redzams, ka [3] darbā svārstību kvantu skaitļu numerācija nav pareiza, jo salīdzinājumā ar mūsu iegūtajiem rezultātiem tā atšķiras par divām vienībām svārstību līmeņiem  $v' \geq 10$ . Tas skaidrojams ar to, ka [3] ir mēģināts pētīt  $B-b-c$  kompleksu, un visiem šiem līmeņiem, kuri ir parādīti 7.8. attēlā ar zaļiem punktiem ir piejaukums no abiem tripleta stāvokļiem. Šī nesakritība kvantu skaitļu numerācijā un līdz ar to arī molekulāro konstanšu skaitliskajās vērtībās parāda arī to, cik sarežģīti ir veikt deperturbāciju analīzi, ja nav precīzas eksperimentālās informācijas par nevienu no kompleksa elektroniskajiem stāvokļiem.

Empīriskā disociācijas enerģijas vērtība ir novērtēta šādi:

$$\begin{aligned} D_e(B(1)^1\Pi) &= E_{Cs(6^2P_{3/2})} - [T_e(B(1)^1\Pi) - D_e(X(1)^1\Sigma^+)] = \\ &= 11\,732,3079 - [13\,746,65(4) - 3\,836,373(40)] = 1\,822,03(8) \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

### 7.3.2. $C(3)^1\Sigma^+$ stāvokļa pētījumi

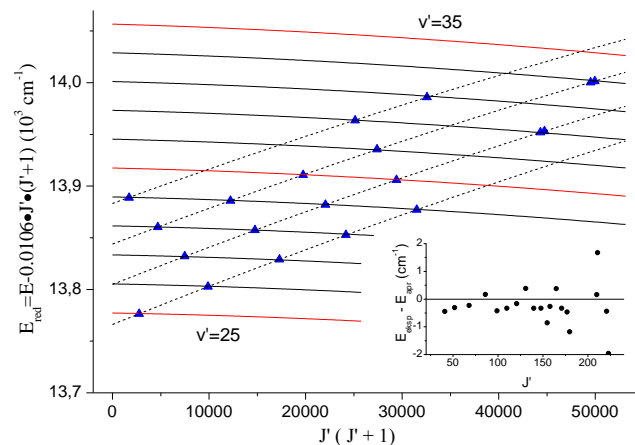
RbCs  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvoklis ir izpētīts un tā raksturīgie parametri ir aprakstīti publikācijā [150], kurā iegūtais šī elektroniskā stāvokļa apraksts ar Danhema koeficientiem ir redzams 7.5. tabulā. Tā kā mēs varējām precīzi aprakstīt, pie kurām rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  vērtībām tikai  $e$  komponente ir perturbēta, tad mūsu iegūtos rezultātus salīdzinājam ar [150] iegūtajiem rezultātiem, kur  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvoklis ir aprakstīts ar Danhema tipa koeficientiem tikai līdz svārstību līmenim  $v' = 21$ . Mēs, balstoties uz šiem Danhema koeficientiem, aprēķinājam enerģijas vērtības augstākiem svārstību līmeņiem  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvoklim. Attēlā 7.9. šis ir parādīts ar nepārtrauktām līnijām. Kā redzam no šī attēla, tad mūsu eksperimentālie punkti labi sakrīt ar [150] rakstā doto  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa aprakstu. Salīdzinājumam aprēķinājam arī  $E_{\text{eksp}} - E_{\text{apr}}$ , kur  $E_{\text{eksp}}$  ir mūsu eksperimentālās enerģijas vērtības un  $E_{\text{apr}}$  ir no [150] rakstā dotajiem Danhema koeficientiem aprēķinātās enerģijas vērtības šiem pašiem svārstību-rotāciju līmeņiem. Kā redzams no 7.9. attēla labajā pusē apakšā esošā attēla, tad šīs enerģijas starpības atrodas aptuveni  $-0,5 \text{ cm}^{-1}$  apgalā un tikai

daži punkti šo robežu pārsniedz, sasniedzot  $1 \text{ cm}^{-1}$  vai pat  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Līdz ar to mums nav pamata apšaubīt [150] iegūtās PEL  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa atbilstību.

7.5. tabula

Danhema koeficienti  $C(3)^1\Sigma^+$  elektroniskajam stāvoklim no [150] darba.

$Y_{00}(T_e)$	13 052,694(2)
$Y_{10}(\omega_e)$	28,47933(53)
$Y_{20}(\omega_e x_e)$	$-6,539(77) \cdot 10^{-3}$
$Y_{30}(\omega_e y_e)$	$-3,991(48) \cdot 10^{-4}$
$Y_{40}(\omega_e z_e)$	$1,64(10) \cdot 10^{-6}$
$Y_{01}(B_e)$	$1,061216(33) \cdot 10^{-2}$
$Y_{11}(\alpha)$	$3,060(40) \cdot 10^{-6}$
$Y_{21}(\delta)$	$-1,800(25) \cdot 10^{-7}$
$Y_{31}(\varepsilon)$	$1,289(48) \cdot 10^{-9}$
$Y_{02}(D_e)$	$5,8575(70) \cdot 10^{-9}$
$Y_{12}(\beta)$	$-1,51(12) \cdot 10^{-11}$
$Y_{22}(\eta)$	$4,39(35) \cdot 10^{-13}$
$Y_{03}(H_e)$	$5,242(75) \cdot 10^{-15}$
$Y_{13}(\gamma)$	$-8,23(97) \cdot 10^{-17}$



7.9. attēls. Lokālo perturbāciju centri (perturbētas tikai  $e$  komponentes) četriem zemākajiem  $B(1)^1\Pi$  svārstību līmeņiem  $v' \in [0, 3]$  (attēlā ar ziliem trijstūriem). Nepārtrauktās līnijas ir  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa svārstību līmeņi  $v' \in [25-35]$ , kuru vērtības iegūtas, izmantojot [150] dotos Danhema koeficientus. Attēla apakšā labajā pusē ir parādītas enerģijas termu starpības

$$E_{\text{eksp}} - E_{\text{apr}} \quad C(3)^1\Sigma^+ \text{ stāvokļa termu vērtībām.}$$



## 7.4. Kopsavilkums

[P2] apkopotī rezultāti, kuri iegūti uzņemot un analizējot LIF FT spektrus 13 500 – 15 000  $\text{cm}^{-1}$  enerģijas diapazonā RbCs molekulai. Novērotā fluorescence atbilst  $B(1)^1\Pi \rightarrow X(1)^1\Sigma^+$  pārejām. No aptuveni 160 LIF spektriem iegūtas un analizētas 2664 enerģijas termu vērtības  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  un  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  izotopiem kvantu skaitļu  $v' \in [0, 35]$  un  $J' \in [6, 228]$  apgabalā.

Spēcīgu mijiedarbību apgabalus starp  $B(1)^1\Pi$  un blakus esošajiem  $^1\Sigma^+$  un  $^3\Sigma^+$  elektroniskajiem stāvokļiem noteicām izmantojot  $q$ -faktora un rotācijas konstantes  $B_v$  aprēķinus. Šādā veidā tika atlasīti mazāk perturbētie svārstību rotācijas enerģijas līmeņi, kuri tālāk tika fitēti ar IPA metodi, dodot PEL RbCs  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim. Iegūtā potenciāla standartnovirze ir  $0,95 \text{ cm}^{-1}$ . Zemākos svārstību enerģijas līmeņus empīriskais potenciāls neappraksta ar eksperimentālo precizitāti. Izmantojot molekulāro konstanšu aprēķinus katram no zemākajiem svārstību enerģijas līmeņiem, tiek parādīts, ka arī šajā apgabalā ir novērojama spēcīga mijiedarbība ar blakus esošajiem elektroniskajiem stāvokļiem.

Konstruētajā PEL RbCs  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim ir novērojams izliekums pie starpkodolu attāluma aptuveni  $R = 4,4 \text{ \AA}$ , kas rodas pateicoties antikrustošānās (*avoided crossing*) starp  $B(1)^1\Pi$  un  $c(2)^3\Sigma^+$  enerģijas līmeņiem.

Sistemātiski uzkrātie dati ļāva pētīt perturbāciju centrus zemākajiem svārstību enerģijas līmeņiem  $B(1)^1\Pi$ . Rotācijas konstantes  $B_v$  atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$  atklāja perturbāciju centrus, kuros mijiedarbība ietekmē tikai  $e$  simetrijas līmeņus, kas parādās  $^1\Pi$  mijiedarbības dēļ ar  $^1\Sigma^+$ . RbCs  $C(3)^1\Sigma^+$  elektroniskais stāvoklis ir iepriekš pētīts, taču mūsu novērotie svārstību līmeņi atrodas augstāk enerģijas ziņā nekā pēdējie aprakstītie. Izmantojot Danhema koeficientus un aprēķinot enerģijas svārstību līmeņiem  $v'_{C(3)^1\Sigma^+} \in [25, 35]$ , tika apstiprināts, ka šie perturbāciju centri rodas RbCs  $B(1)^1\Pi$  un  $C(3)^1\Sigma^+$  enerģijas līmeņu mijiedarbības dēļ.

## 8. SECINĀJUMI UN AIZSTĀVAMĀS TĒZES

### Secinājumi

- Ir uzņemti un analizēti augstas izšķirtspējas lāzera ierosinātās fluorescences Furjē transformācijas spektri, ierosinot  $B(1)^1\Pi$  elektronisko stāvokli KCs un RbCs molekulām un  $D(2)^1\Pi$  elektronisko stāvokli KCs molekulai un pirmo reizi iegūtas šo stāvokļu enerģijas termu vērtības plašam svārstību un rotācijas kvantu skaitļu diapazonam.
- Mijiedarbības dēļ ar blakus esošajiem enerģijas līmeņiem pētāmo  $^1\Pi$  elektronisko stāvokļu enerģijas līmeņi ir pakļauti perturbācijām. Izmantojot darbā iegūtos eksperimentālos datus tika noteikta  $\Lambda$ -dubultošanās konstantes ( $q$ -faktoru) un efektīvās rotācijas konstantes  $B_v$  atkarība no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$ , no kurienes bija iespējams noteikt perturbācijām mazāk pakļautos enerģijas līmeņus  $B(1)^1\Pi$  un  $D(2)^1\Pi$  stāvokļos, kuri tika izmantoti potenciālu konstruēšanai.
- Aprakstot enerģijas termu vērtības ar invertēto perturbāciju aproksimācijas (IPA) metodi, iegūtās potenciālās enerģijas līknes KCs molekulas  $B(1)^1\Pi$  stāvoklim ar  $v'=0, 1$  un  $D(2)^1\Pi$  stāvoklim ar  $v'=0-7$  apraksta ar eksperimentālo precizitāti  $0,01\text{ cm}^{-1}$ .
- Iegūto potenciālu atbilstība tika papildus pārbaudīta salīdzinot eksperimentālo datu enerģijas vērtības ar aprēķinātajām no iegūtajiem empīriskajiem potenciāliem  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  un  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  izotopiem, kuru dati netika iekļauti fitā. Tāpat ir noteikta pašpārbaudes kritēriju izpildīšanās starp Danhema koeficientiem.
- Darbā tika iegūti tā saucamie efektīvie potenciāli, kuros ir iekļauta mijiedarbība ar blakus esošajiem elektroniskajiem stāvokļiem.  $B(1)^1\Pi$  elektronisko stāvokļu potenciālās enerģijas līknes gan KCs, gan RbCs molekulām pie starpkodolu attāluma  $4,0 - 4,3\text{ \AA}$  parāda izliekumu, kurš skaidrojams ar  $B(1)^1\Pi$  un  $c(2)^3\Sigma^+$  elektronisko stāvokļu antikrustošanos. Lai detalizēti analizētu spēcīgo spinorbitālo mijiedarbību  $B(1)^1\Pi - c(2)^3\Sigma^+ - b(1)^3\Pi$  stāvokļu sistēmā, ir nepieciešama spektroskopiskā informācija par  $b(1)^3\Pi$  un  $c(2)^3\Sigma^+$  elektroniskajiem stāvokļiem.

- Perturbācijas, kuras rodas mijiedarbojoties  $B(1)^1\Pi$  un  $C(3)^1\Sigma^+$  elektroniskajiem stāvokļiem, ir vieglāk konstatēt, jo ar  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokli mijiedarbojas tikai  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa  $e$  simetrijas enerģijas līmeņi. Analizējot šāda veida perturbāciju centrus KCs molekulai, noteiktas  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokļa molekulārās konstantes četriem svārstību enerģijas līmeņiem.

### Aizstāvāmās tēzes

1. Enerģijas līmeņus, kuri ir mazāk pakļauti SO mijiedarbībai, ir iespējams noteikt, izmantojot  $\Lambda$ -dubultošanās konstantes un rotācijas konstantes  $B_v$ , atkarības no rotācijas kvantu skaitļa  $J$  novērotajiem svārstību līmeņiem  $v$ .
2. Spinorbitālajai mijiedarbībai pakļautos  $B(1)^1\Pi$  un  $D(2)^1\Pi$  elektroniskos stāvokļus ir iespējams aprakstīt izmantojot viena potenciāla tuvinājumu, kurš konstruēts, izvēloties mazāk perturbēto enerģijas līmeņu vērtības.
3. Analizējot perturbāciju centrus, kur tikai  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa  $e$  simetrijas līmeņi ir perturbēti, ir iespējams iegūt informāciju par ierosināto  $C(3)^1\Sigma^+$  stāvokli.
4. Efektīvā  $B(1)^1\Pi$  potenciālā atklātais izliekums atbilst  $B(1)^1\Pi - c(2)^3\Sigma^+$  termu sajaukšanās maksimumam pie starpkodolu attāluma  $R$  vērtībām 4,1 – 4,3 Å, pie kurām teorētiskie aprēķini paredz antikrustošanos *ab initio* Hunda  $c$  saites potenciāliem.

### Autora ieguldījums

Inese Birzniece doktorantūras studiju laikā ir piedalījies LIF spektru uzņemšanā, ierosinot KCs un RbCs molekulas. Spektri tālāk ir analizēti un iegūts plašs svārstību rotācijas enerģijas līmeņu datu lauks. No mazāk perturbētajiem enerģijas līmeņiem ir konstruēti ierosināto līmeņu potenciāli. Iespēju robežās ir analizēti perturbāciju centri un raksturota elektronisko stāvokļu savstarpējā mijiedarbība. Darbs ir apkopots četrās zinātniskajās publikācijās un promocijas darbā.

### Nobeigums

Promocijas darbā izvirzītie mērķi un uzdevumi ir izpildīti. Ir iegūti un analizēti LIF spektri KCs un RbCs molekulām. Balstoties uz eksperimentālajām enerģijas termu vērtībām, ir iegūts viena potenciāla apraksts  $B(1)^1\Pi$  un  $D(2)^1\Pi$  ierosinātajiem elektroniskajiem stāvokļiem. Iegūtās PEL var tikt izmantotas aptuvenai priekšstata gūšanai par reālo situāciju,

kā arī šīs līknes ir precīzākas elektronisko stāvokļa raksturotājas kā *ab initio* (teorētiskie) aprēķini un var tikt izmantoti kā pirmie tuvinājumi tālākiem aprēķiniem.

Darba izstrādes laikā grūtības sagādāja datu analīze, atlasot mazāk perturbētos enerģijas līmeņus, kurus izmantot potenciāla konstruēšanai. KCs molekulas  $B(1)^1\Pi$  stāvokļa pētījumos no perturbācijām relatīvi brīvos enerģijas līmeņus varēja noteikt balstoties uz  $q$ -faktora aprēķiniem un grafisku attēlošanu atkarībā no rotācijas kvantu skaitļa  $J'$ . Taču RbCs molekulas gadījumā šī metode izrādījās neefektīva un paļāvāms tikai uz rotācijas konstantes aprēķiniem un to grafikiem atkarībā no  $J'$ .

Iegūto rezultātu uzlabošana ir iespējama tikai veicot deperturbāciju analīzi. Savukārt, lai to veiksmīgi darītu, ir nepieciešama spektroskopiskā informācija arī par citiem aplūkotajos enerģijas diapazonos esošajiem elektroniskajiem stāvokļiem.

## IZMANTOTĀ LITERĀTŪRA

- [1] A. J. Kerman, J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille *Production of ultracold, polar RbCs\* molecules via photoassociation*, Phys. Rev. Lett. **92** (3), id. 033004 (2004)
- [2] A. J. Kerman, J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille *Production and state-selective detection of ultracold, ground state RbCs molecules*, Phys. Rev. Lett. **92** (15), id. 153001 (2004)
- [3] T. Bergeman, A. J. Kerman, J. Sage, S. Sainis, and D. DeMille *Prospects for production of ultracold  $X^1\Sigma^+$  RbCs molecules\**, Eur. Phys. J. D **31** (2), p. 179 (2004)
- [4] J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille *Optical production of ultracold polar molecules*, Phys. Rev. Lett. **94** (20), id. 203001 (2005)
- [5] J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, K. Mörtlbauer, C. Glück, J. Lange, O. Dulieu, R. Wester, and M. Weidemüller *Formation of ultracold polar molecules in the rovibrational ground state*, Phys. Rev. Lett. **101** (13), id. 133004 (2008)
- [6] K.-K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. G. de Miranda, A. Pe'er, B. Neyenhuis, J. J. Zirbel, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin and J. Ye *A high phase-space-density gas of polar molecules*, Science **322** (5899), p. 231 (2008)
- [7] J. G. Danzl, M. J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, R. Hart, J. Aldegunde, J. M. Hutson and H.-C. Nägerl *Quantum gas of rovibronic ground-state molecules in an optical lattice*, Nature Phys. **6** (4), p. 265 (2010)
- [8] C. Gabbanini and O. Dulieu *Formation of ultracold metastable RbCs molecules by short-range photoassociation*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13** (42), p. 18905 (2011)
- [9] M. Debatin, T. Takekoshi, R. Rameshan, L. Reichsöllner, F. Ferlaino, R. Grimm, R. Vexiau, N. Bouloufa, O. Dulieu, and H.-C. Nägerl *Molecular spectroscopy for ground-state transfer of ultracold RbCs molecules*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13** (42), p. 18926 (2011)
- [10] T. Takekoshi, M. Debatin, R. Rameshan, F. Ferlaino, R. Grimm, H.-C. Nägerl, C. Ruth Le Sueur, J. M. Hutson, P. S. Julienne, S. Kotochigova, and E. Tiemann *Towards the production of ultracold ground-state RbCs molecules: Feshbach resonances, weakly bound states, and coupled-channel model*, Phys. Rev. A **85** (3), id. 032506 (2012)
- [11] Z. Li, H. Zhang, J. Wu, J. Yuan, Y. Yang, Y. Zhao, J. Ma, L. Wang, L. Xiao, and S. Jia *Photoassociative formation of ultracold RbCs molecules in the  $(2)^3\Pi$  state*, Phys. Rev. A **85** (1), id. 013401 (2012)

- [12] H. J. Patel, C. L. Blackley, S. L. Cornish, and J. M. Hutson *Feshbach resonances, molecular bound states, and prospects of ultracold-molecule formation in mixtures of ultracold K and Cs*, Phys. Rev. A **90** (3), id. 032716 (2014)
- [13] T. Takekoshi, L. Reichsöllner, A. Schindewolf, J. M. Hutson, C. Ruth Le Sueur, O. Dulieu, F. Ferlaino, R. Grimm, and H.-C. Nägerl *Ultracold dense samples of dipolar RbCs molecules in the rovibrational and hyperfine ground state*, Phys. Rev. Lett. **113** (20), id. 205301 (2014)
- [14] D. Borsalino, R. Vexiau, M. Aymar, E. Luc-Koenig, O. Dulieu and N. Bouloufa-Maafa *Prospects for the formation of Ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process*, arXiv:1501.06276v1 (2015)
- [15] P. D. Gregory, P. K. Molony, M. P. Köppinger, A. Kumar, Z. Ji, B. Lu, A. L. Marchant and S. L. Cornish *A simple, versatile laser system for the creation of ultracold ground state molecules*, New J. Phys. **17** (15), id. 055006 (2015)
- [16] L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems, and J. Ye *Cold and ultracold molecules: science, technology, and applications*; New J. Phys. **11** (5), id. 055049 (2009)
- [17] M. T. Cvitaš, P. Soldán, J. M. Hutson, P. Honvault, J.-M. Launay *Ultracold collisions involving heteronuclear alkali metal dimers*, Phys. Rev. Lett. **94** (20), id. 200402 (2005)
- [18] G. Quéméner, J. L. Bohn, A. Petrov, and S. Kotochigova *Universalities in ultracold reactions of alkali-metal polar molecules*, Phys. Rev. A **84** (6), id. 062703 (2011)
- [19] S. Opelkaus, K.-K. Ni, D. Wang, M. H. G. de Miranda, B. Neyenhuis, G. Quéméner, P. S. Julienne, J. L. Bohn, D. S. Jin, J. Ye *Quantum-state controlled chemical reactions of ultracold KRb molecules*, Science **327**, (5967), p.853 (2010)
- [20] E. R. Meyer, and J. L. Bohn *Product state control of bi-alkali chemical reactions*, Phys. Rev. A **82** (4), id. 042707 (2010)
- [21] M. Mayle, G. Quéméner, B. P. Ruzic, J. L. Bohn *Scattering of ultracold molecules in the highly resonant regime*, Phys. Rev. A **87** (1), id. 012709 (2013)
- [22] M. R. Tarbutt, J. J. Hudson, B. E. Sauer and E. A. Hinds *Prospects for measuring the electric dipole moment of the electron using electrically trapped polar molecules*, Faraday Discussions **142**, p. 37 (2009)
- [23] M. R. Tarbutt, B. E. Sauer, J. J. Hudson, and E. A. Hinds *Design for a formation of YbF molecules to measure the electron's electric dipole moment*, New J. Phys. **15** (5), id. 053034 (2013)
- [24] J. J. Hudson, D. M. Kara, I. J. Smallman, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt and E. A. Hinds *Improvement measurement of the shape of the electron*, Nature **473** (7348), p. 493 (2011)

- [25] D. M. Kara, I. J. Smallman, J. J. Hudson, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt and E. A. Hinds *Measurement of the electron's electric dipole moment using YbF molecules: method and data analysis*, New. J. Phys. **14** (10), id. 103051 (2012)
- [26] S. Eckel, P. Hamilton, E. Kirilov, H. W. Smith, and D. DeMille *Search for the electric dipole moment using  $\Omega$ -doublet levels in PbO*, Phys. Rev. A **87** (5), id. 052130 (2013)
- [27] D. DeMille, F. Bay, S. Bickman, D. Kawall, D. Krause, S. E. Maxwell, L. R. Hunter *Investigation of PbO as a system for measuring the electric dipole moment of the electron*, Phys. Rev. A **61** (5), id. 052507 (2000)
- [28] The ACME Collaboration: J. Baron, W. C. Campbell, D. DeMille, J. M. Doyle, G. Gabrielse, Y. V. Gurevic, P. W. Hess, N. R. Hutzler, E. Kirilov, I. Kozyryev, B. R. O'Leary, C. D. Panda, M. F. Parsons, E. S. Petrik, B. Spaun, A. C. Vutha, and A. D. West *Order of magnitude smaller limit on the electric dipole moment of the electron*, arXiv: 1310.7534 (2013)
- [29] D. DeMille *Quantum Computation with Trapped Polar Molecules*, Phys. Rev. Lett. **88** (6), id. 067901 (2002)
- [30] M. Korek, A. R. Alloche, K. Fakhreddine and A. Chaalan *Theoretical study of the electronic structure of LiCs, NaCs and KCs molecules*, Can. J. Phys. **78**, p. 978 (2000)
- [31] M. Korek, Y. A. Moghrabi and A. R. Allouche *Theoretical calculation of the excited states of KCs molecule including spin-orbit interaction*, J. Chem. Phys. **124** (9), id. 094309 (2006)
- [32] J. T. Kim, Y. Lee, A. V. Stoliarov *Quasi-relativistic treatment of the low-lying KCs states*, J. Mol. Spectrosc. **256** (1), p. 57 (2009)
- [33] D. Pavolini, T. Gustavsson, F. Spiegelmann, and J. P. Daudey *Theoretical study of the excited states of the heavier alkali dimers: 1. The RbCs molecule*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **22** (11), p. 1721 (1989)
- [34] M. Marinescu and H. R. Sedegpour *Long-range potentials for two-species alkali-metal atoms*, Phys. Rev. A **59** (1), p. 390 (1999)
- [35] A. R. Allouche, M. Korek, K. Fakherddin, A. Chaalan, M. Dagher, F. Taher, and M. Aubert-Frécon *Theoretical electronic structure of RbCs revisited*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33** (12), p. 2307 (2000)
- [36] H. Fahs, A. R. Allouche, M. Korek, and M. Aubert-Frécon *The theoretical spin-orbit structure of the RbCs molecule*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **35** (6), p. 1501 (2002)
- [37] S. Kotochigova, E. Tiesinga *Ab initio relativistic calculation of the RbCs molecule*, J. Chem. Phys. **123** (17), id. 174304 (2005)

- [38] A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, O. Docenko, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Auzinsh, M. Tamanis, and R. Ferber *Permanent electric dipoles and  $A$ -doubling constants in the lowest  $^1\Pi$  states of RbCs*, Phys. Rev. A **71** (1), id. 012510 (2005)
- [39] I. S. Lim, W. C. Lee, Y. S. Lee, and G.-H. Jeung *Theoretical investigation of RbCs via two-component spin-orbit pseudopotentials: Spectroscopic constants and permanent dipole moment functions*, J. Chem. Phys. **124** (23), id. 234307 (2006)
- [40] W. Demtröder, M. McClintock and R. N. Zare *Spectroscopy of Na<sub>2</sub> using laser-induced fluorescence*; J. Chem. Phys. **51** (12), p. 5495 (1969)
- [41] W. Demtröder *Molecular physics Theoretical principles and experimental methods*, Wiley-VCH (2005)
- [42] W. Demtröder *Atoms, molecules and photons*, Springer (2006)
- [43] G. Herzberg *Molecular spectra and molecular structure I*, D. Van Nostrand Company (1950)
- [44] J. L. Dunham *The energy levels of a rotating vibrator*, Phys. Rev. **41** (6), p. 721 (1932)
- [45] C. L. Pekeris *The rotation-vibration coupling in diatomic molecules*, Phys. Rev. **45** (2), p. 98 (1934)
- [46] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field *Perturbations in the spectra of diatomic molecules*, Academic, New York, London (1986)
- [47] A. Pashov, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk *Construction of potential curves for diatomic molecular states by IPA method*, Computer Physics Communications **128** (3), p. 622 (2000)
- [48] S. Barratt *The absorption spectra of mixed metallic vapours*, Proc. R. Soc. Lond. A **105** (730), p. 221 (1924)
- [49] H. Grayson Smith *On the fine structure of the band-spectra of sodium, potassium, and sodium-potassium vapours*, Proc. R. Soc. Lond. A **106** (738), p. 400 (1924)
- [50] F. W. Loomis, S. W. Nile *New features of the red band system of sodium*, Phys. Rev. **32** (6), p. 873 (1928)
- [51] A. L. Narayan, D. Gunnaiya *Absorption of lithium vapor*, Proc. R. Soc. Lond. A **106** (735), p. 51 (1924)
- [52] J. M. Walter, and S. Barratt *The existence of intermetallic compounds in the vapor state. The spectra of alkali metals, and of their alloys with each other*. Proc. R. Soc. Lond. **119** (782), p. 257 (1928)
- [53] F. W. Loomis and P. Kusch *The band spectrum of caesium*, Phys. Rev. **46** (4), p. 292 (1934)



- [54] F. W. Loomis and M. J. Arvin *The band spectrum of NaK*, Phys. Rev. **46** (4), p. 286 (1934)
- [55] P. Kusch *The band spectra of rubidium and its combinations with other alkali metals*, Phys. Rev. **49** (3), p. 218 (1936)
- [56] F. W. Loomis *Rotational structure of the red bands of potassium*, Phys. Rev. **38** (12), p. 2153 (1931)
- [57] W. J. Tango, J. K. Link, and R. N. Zare *Spectroscopy of  $K_2$  using laser-induced fluorescence*, J. Chem. Phys. **49** (10), p. 4264 (1968)
- [58] M. Allegrini, P. Bicchi, M. Civilini and L. Moi *Spectroscopy of the  $B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  system of  $K_2$  using the fluorescence induced by a  $Kr^+$  laser*, Chem. Phys. Lett. **91** (1), p. 63 (1982)
- [59] F. Engelke, H. Hage, U. Schühle *The  $K_2$   $B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  band system. Crossed laser-molecular-beam spectroscopy using doppler-free two photon ionization*, Chem. Phys. Lett. **106** (6), p. 535 (1984)
- [60] J. Heinze, U. Schühle, F. Engelke, C. D. Caldwell *Doppler-free polarization spectroscopy of the  $B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  band system of  $K_2$* , J. Chem. Phys. **87** (1), p. 45 (1987)
- [61] W. Jastrzebski and P. Kowalczyk *Polarization labelling spectroscopy of  $3^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  and  $3^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  transitions in  $K_2$* , Chem. Phys. Lett. **206** (1), p. 69 (1993)
- [62] W. Jastrzebski and P. Kowalczyk  *$3^1\Pi_u$  and  $3^1\Sigma_u^+$  states of  $K_2$  studied by a polarization-labeling spectroscopy technique*, Phys. Rev. A **51** (2), p. 1046 (1995)
- [63] P. Kowalczyk, S. Kasahara, Md. H. Kabir, and H. Katô *The  $E(4)^1\Pi_u$  state in  $K_2$  and its perturbations*, J. Mol. Spectrosc. **220**, (2), p. 162 (2003)
- [64] A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, S. Magnier, M. Aubert-Frécon *Experimental and theoretical investigation of the  $6^1\Sigma_u^+$  and  $7^1\Pi_u$  states of  $K_2$* , J. Mol. Spectrosc. **224** (2), p. 151 (2004)
- [65] C. Amiot *Laser-induced fluorescence of  $Rb_2$ : The  $(1)^1\Sigma_g^+(X)$ ,  $(2)^1\Sigma_g^+$ ,  $(1)^1\Pi_u(B)$ ,  $(1)^1\Pi_g$  and  $(2)^1\Pi_u(C)$  electronic states*, J. Chem. Phys. **93** (12), p. 8591 (1990)
- [66] U. Diemer, R. Duchowicz, M. Ertel, E. Mehdizadeh, and W. Demtröder *Doppler-free polarization spectroscopy of the  $B^1\Pi_u$  state of  $Cs_2$* , Chem. Phys. Lett. **164** (4), p. 419 (1989)

- [67] Y. Lee, S. Lee, and B. Kim *Mass-resolved resonance enhanced ionization study of complicated excited electronic states of Rb<sub>2</sub> near 430 nm and their predissociation dynamics*, J. Phys. Chem. A **111** (46), p. 11750 (2007)
- [68] Y. Lee, S. Lee, and B. Kim *Spin-forbidden transitions in the vicinity of the  $2^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  band system of Rb<sub>2</sub>*, J. Phys. Chem. A **112** (30), p. 6893 (2008)
- [69] M. Raab, G. Höning, W. Demtröder, and C. R. Vidal *High resolution laser spectroscopy of Cs<sub>2</sub>. II. Doppler-free polarization spectroscopy of the  $C^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  system*, J. Chem. Phys. **76** (9), p. 4370 (1982)
- [70] J. J. Ho, C. Wang, and R. A. Bernheim *Collision-induced photodissociation of the  $3^1\Pi_u$  state of Cs<sub>2</sub>*, Phys. Rev. A **42** (7), p. 4398 (1990)
- [71] M. Baba, T. Nakahori, T. Iida, and H. Katô *Predissociation of the Cs<sub>2</sub>  $C^1\Pi_u$  state*, J. Chem. Phys. **93** (7), p. 4637 (1990)
- [72] S. Kasahara, Y. Hasui, K. Otsuka, M. Baba, W. Demtröder, and H. Katô *High resolution laser spectroscopy of the Cs<sub>2</sub>  $C^1\Pi_u$  state: Perturbation and predissociation*, J. Chem. Phys. **106** (12), p. 4869 (1997)
- [73] E. J. Bredford and F. Engelke *The  $a^3\Sigma^+$  state of NaK. High resolution spectroscopy using laser-induced fluorescence (LIF)*, J. Chem. Phys. **71** (5), p. 1994 (1979)
- [74] D. Eisel, D. Zevgolits, and W. Demtröder *Sub-Doppler laser spectroscopy of the NaK molecule*, J. Chem. Phys. **71** (5), p. 2005 (1979)
- [75] R. F. Wormsbecher, M. M. Hessel, and F. J. Lovas *Microwave optical double resonance of  $X^1\Sigma^+$  of NaK*, J. Chem. Phys. **74** (12), p. 6983 (1981)
- [76] K. Ishikawa, N. Mukai, and M. Tanimura *Potential curve of NaK  $a^3\Sigma^+$  state near dissociation limit*, J. Chem. Phys. **101** (2), p. 876 (1994)
- [77] A. Krou-Adohi, S. Giraud-Cotton *The ground state  $X^1\Sigma^+$  of NaK revisited*, J. Mol. Spectrosc. **190** (2), p. 171 (1998)
- [78] A. Gerdes, M. Hobein, H. Knöckel and E. Tiemann *Ground state potentials of the NaK*, Eur. Phys. J. D **49** (1), p. 67 (2008)
- [79] S. Magnier and Ph. Millié *Potential curves for the ground and numerous highly excited electronic states of K<sub>2</sub> and NaK*, Phys. Rev. A **54** (1), p. 204 (1996)
- [80] M. Allegrini, L. Moi, and E. Armondo *Investigation of  $C^1\Pi$  state in NaK molecules by laser excitation and collision-induced dissociation*, Chem. Phys. Lett. **45** (2), p. 245 (1977)

- [81] R. F. Barrow, R. M. Clements, J. Derouard, N. Sadeghi, C. Effantin, J. d'Incan, A. J. Ross *Observations on the  $B^1\Pi$  state of the NaK molecule*, Can. J. Phys. **65**, p. 1154 (1987)
- [82] M. Baba, S. Tanaka, and H. Katô *Doppler-free spectrum of the  $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$  transition of NaK, and the perturbation and hyperfine splitting*, J. Chem. Phys. **89** (12), p. 7049 (1988)
- [83] S. Kasahara, M. Baba, and H. Katô *High resolution laser spectroscopy up to the dissociation limit of the NaK  $B^1\Pi$  state, and predissociation near the dissociation limit*, J. Chem. Phys. **94** (12), p. 7713 (1991)
- [84] P. Kowalczyk, J. Derouard, N. Sadeghi  *$B^1\Pi - c^3\Sigma^+$  perturbation in NaK: Vibrational numbering in the  $c^3\Sigma^+$  state*, J. Mol. Spectrosc. **151** (2), p. 303 (1992)
- [85] J. Derouard, H. Debontride, T. D. Nguyen, and N. Sadeghi *Time resolved Stark spectroscopy in NaK ( $B^1\Pi$ ;  $v=1-14$ ). Measurement of permanent electric dipole, radiative lifetimes, and collisional rate constants*, J. Chem. Phys. **90** (11), p. 5936 (1989)
- [86] H. Katô, M. Sakano, N. Yoshie, M. Baba, and K. Ishikawa *High resolution laser spectroscopy of the  $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$  transition of  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ , and the perturbation between the  $B^1\Pi$  and  $c^3\Sigma^+$  states*, J. Chem. Phys. **93** (4), p. 2228 (1990)
- [87] S. Kasahara, M. Shibata, M. Baba, and H. Katô *Perturbation and predissociation near the dissociation limit of the  $B^1\Pi$  state of  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$* , J. Phys. Chem. A **101** (4), p. 422 (1997)
- [88] S. O. Adamson, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, M. Tamanis, R. Ferber, and R. Cimraglia *The origin of  $\Lambda$ -doubling effect for the  $B^1\Pi$  and  $D^1\Pi$  states of NaK*, J. Chem. Phys. **113** (19), p. 8589 (2000)
- [89] P. Kowalczyk *High resolution laser spectroscopy of the  $c^3\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  and  $b^3\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$  forbidden transitions in NaK*, J. Chem. Phys. **91** (5), p. 2779 (1989)
- [90] P. Kowalczyk and N. Sadeghi *Vibrational numbering and potential of the  $c^3\Sigma^+$  state of NaK determined from the  $c^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$  transition*, J. Chem. Phys. **102** (21), p. 8321 (1995)
- [91] J. Derouard and N. Sadeghi *Observation and characterization of new  $c(2)^3\Sigma^+$  electronic state using Stark effect and perturbation analysis in NaK ( $B^1\Pi$ )*, J. Chem. Phys. **88** (5), p. 2891 (1988)

- [92] R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, A. Zaitsevskii, P. Kowalczyk, H. Chen, H. Wang, and W. C. Stwalley *The  $c^3\Sigma^+$ ,  $b^3\Pi$ , and  $a^3\Sigma^+$  states of NaK revisited*, J. Chem. Phys. **112** (13), p. 5740 (2000)
- [93] P. Kowalczyk, B. Krüger and F. Engelke *First observation of hyperfine structure of the  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K } c^3\Sigma^+$  state*, Chem. Phys. Lett. **147** (4), p. 301 (1988)
- [94] C. Noda, H. Katô *Fluorescence of the  $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  transition of NaK and the dissociated atoms*, Chem. Phys. Lett. **86** (4), p. 415 (1982)
- [95] R. F. Barrow, R. M. Clements, G. Delacrétaz, C. Effantin, J. d’Incan, A. J. Ross, J. Vergès, and L. Wöste *Laser-induced fluorescence and two-photon ionisation spectroscopy of the  $C(3)^1\Sigma^+$  state of the NaK molecule*, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **20** (13), p. 3047 (1987)
- [96] A. J. Ross, P. Corzet, I. Russier-Antoine, A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski, P. Korytko *On the  $C^1\Sigma^+$  state of NaK*, J. Mol. Spectrosc. **226** (1), p. 95 (2004)
- [97] O. Nikolayeva, I. Klincare, M. Auzinsh, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, A. Zaitsevskii, and R. Cimiraglia *Permanent electric dipoles in  $B^1\Pi$  and  $D^1\Pi$  states of NaRb: Experiment and theory*, J. Chem. Phys. **113** (12), p. 4896 (2000)
- [98] N. Takahashi and H. Katô *Laser induced fluorescence of The NaRb molecule*, J. Chem. Phys. **75** (9), p. 4350 (1981)
- [99] Y.-C. Wang, M. Kajitani, S. Kasahara, M. Baba, K. Ishikawa and H. Katô *High resolution laser spectroscopy of the  $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$  transition of  $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$* , J. Chem. Phys. **95** (9), p. 6229 (1991)
- [100] Y.-C. Wang, K. Matsubara and H. Katô *Perturbation analysis of the  $B^1\Pi$  state of  $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$  molecule*, J. Chem. Phys. **97** (2), p. 811 (1992)
- [101] K. Matsubara, Y.-C. Wang, K. Ishikawa, M. Baba, A. J. McCaffery and H. Katô *Hyperfine structures of the triplet states of  $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$* , J. Chem. Phys. **99** (7), p. 5036 (1993)
- [102] A. Pashov, W. Jastrzebski, P. Korytko, and P. Kowalczyk *Experimental long range potential of the  $B^1\Pi$  state in NaRb*, J. Chem. Phys. **124** (20), id. 204308 (2005)
- [103] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann *The  $D^1\Pi$  state of the NaRb molecule*, Eur. Phys. J. D **36** (1), p. 49 (2005)
- [104] W. Jastrzebski, P. Korytko, P. Kowalczyk, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann *Accurate characterisation of the  $C(3)^1\Sigma^+$  state of the NaRb molecule*, Eur. Phys. J. D **36**, p. 57 (2005)

- [105] J. Zaharova, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann *The  $B^1\Pi$  state of NaCs: High resolution laser induced fluorescence spectroscopy and potential construction*, J. Chem. Phys. **127** (22), id. 224302 (2007)
- [106] A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzębski *On the  $B^1\Pi$  state of NaCs*, arXiv:0909.4757v1 (2009)
- [107] A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski *Investigation of the  $B^1\Pi$  state in NaCs by polarisation labelling spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **497** (1), p. 22 (2010)
- [108] A. Grochola, P. Kowalczyk, J. Szcpekowski, W. Jastrzebski, A. Wakim, P. Zabawa, and N. P. Bigelov *Spin-forbidden  $c^3\Sigma^+(\Omega=1) \leftarrow X^1\Sigma^+$  transition in NaCs: Investigation of the  $\Omega=1$  state in hot and cold environments*, Phys. Rev. A **84** (1), id. 012507 (2011)
- [109] T. Leininger and G.-H. Jeung *Calculation of the weakly coupled 1 and 2  $^1\Pi$  twin states of KRb*, Phys. Rev. A **51** (3), p. 1929 (1995)
- [110] N. Okada, S. Kasahara, T. Ebi, M. Baba and H. Katô *Optical-optical double resonance polarization spectroscopy of the  $B^1\Pi$  state of  $^{39}K^{85}Rb$* , J. Chem. Phys. **105** (9), p. 3458 (1996)
- [111] S. Kasahara, C. Fujiwara, N. Okada, H. Katô and M. Baba *Doppler-free optical-optical double resonance polarization spectroscopy of the  $^{39}K^{85}Rb$   $1^1\Pi$  and  $2^1\Pi$  states*, J. Chem. Phys. **111** (19), p. 8857 (1999)
- [112] C. Amiot, J. Vergès, J. d'Incan, C. Effantin *The  $3^1\Pi-3^1\Sigma^+$  system of KRb*, Chem. Phys. Lett. **315** (1), p. 55 (1999)
- [113] C. Amiot, J. Vergès, C. Effantin, J. d'Incan *The KRb  $(2)^1\Pi$  electronic state*, Chem. Phys. Lett. **321** (1), p. 21 (2000)
- [114] J.-T. Kim, Y. Lee, B. Kim, D. Wang, W. C. Stwalley, P. L. Gould and E. E. Eyler *Spectroscopic analysis of the coupled  $1^1\Pi$ ,  $2^3\Sigma^+(\Omega=0^-, 1)$ , and  $b^3\Pi(\Omega=0^\pm, 1, 2)$  states of the KRb molecule using both ultracold molecules and molecular beam experiments*; Phys. Chem. Chem. Phys. **13** (42), p. 18755 (2011)
- [115] J.-T. Kim, Y. Lee, B. Kim, D. Wang, P. L. Gould, E. E. Eyler and W. C. Stwalley *Spectroscopic investigation of the  $A$  and  $3^1\Sigma^+$  states of  $^{39}K^{85}Rb$* , J. Chem. Phys. **137** (24), id. 244301 (2012)
- [116] M. M. Hessel *Experimental Observation of the NaLi Molecule*, Phys. Rev. Lett. **26** (5), p. 215 (1971)

- [117] F. Engelke, H. Hage, U. Sprick *The  $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$  system of  $^{39}K^6Li$  and  $^{39}K^7Li$ : High-resolution laser excitation and fluorescence spectroscopy using selectively detected laser-induced fluorescence (SDLIF) in molecular beam and injection heat pipe (IHP)*, Chem. Phys. **88** (3), p. 443 (1984)
- [118] W. Jastrzębski and P. Kowalczyk *High resolution study of the  $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$  band system in  $KLi$  and the isotopic effect*, Spectrochimica Acta Part A: Mol. And Biomol. Spectrosc. **54** (3), p. 459 (1998)
- [119] A. Pashov, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk *The  $B^1\Pi$  and  $C^1\Sigma^+$  states of  $KLi$* ; Chem. Phys. Lett. **292** (4), p. 615 (1998)
- [120] W. Jastrzębski, P. Kowalczyk and A. Pashov *The perturbation of the  $B^1\Pi$  and  $C^1\Sigma^+$  states in  $KLi$* , J. Mol. Spectrosc. **209** (1), p. 50 (2001)
- [121] A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, P. Corzet and A. J. Ross *The molecular constants and potential energy curve of the  $D^1\Pi$  state in  $KLi$* , Chem. Phys. Lett. **372** (1), p. 173 (2003)
- [122] W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, A. Pashov and J. Szczepkowski *The potential energy barrier of the  $2^1\Pi$  state in  $KLi$* , Spectrochimica Acta Part A: Mol. And Biomol. Spectrosc. **73** (1), p. 117 (2009)
- [123] A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Korytka and P. Kowalczyk *Polarization labelling spectroscopy of the  $4^1\Pi$  state of  $KLi$* , Mol. Phys. **102** (16), p. 1739 (2004)
- [124] W. Jastrzębski and P. Kowalczyk *Investigation of the spin-orbit perturbation of the  $6^1\Pi$  state in  $KLi$  molecule*, Acta Phys. Polonica A **114** (4), p. 731 (2008)
- [125] Z. Jędrzejewski-Szmek, D. Łubiński, P. Kowalczyk and W. Jastrzębski *Experimental investigation of the  $6^1\Pi$  and  $7^1\Pi$  electronic states of  $KLi$* , Chem. Phys. Lett. **458** (1–3), p. 64 (2008)
- [126] A. Stein, A. Pashov, P. F. Staunum, H. Knöckel, and E. Tiemann *The  $B^1\Pi$  and  $D^1\Pi$  states of  $LiCs$  studied by Fourier transform spectroscopy*, Eur. Phys. J. D **48** (2), p. 177 (2008)
- [127] A. Grochola, A. Pashov, J. Deiglmayr, M. Repp, E. Tiemann, R. Wester, and M. Weidemüller *Photoassociation spectroscopy of the  $B^1\Pi$  state of  $LiCs$* , J. Chem. Phys. **131** (5), id. 054304 (2009)
- [128] S. Dutta, A. Altaf, D. S. Elliott and Y. P. Chen *Laser spectroscopy of the  $X^1\Sigma^+$  and  $B^1\Pi$  states of the  $LiRb$  molecule*, Chem. Phys. Lett. **511** (1–3), p. 7 (2011)
- [129] C. E. Fellows, J. Vergès and C. Amiot *The  $Na^7Li$  ( $3^1\Sigma^+(C)$  and  $(1^1\Pi(B))$  electronic states through collision energy transfer*, J. Chem. Phys. **93** (9), p. 6281 (1990)

- [130] N.-H. Bang, A. Grochola, W. Jastrzębski and P. Kowalczyk *First observation of the  $3^1\Pi$  and  $4^1\Pi$  states of NaLi molecule*, Chem. Phys. Lett. **440** (4), p. 199 (2007)
- [131] N. H. Bang, D. X. Khoa, N. T. Dung, J. Szczepkowski, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk and A. Pashov *Polarisation labelling spectroscopy of the  $D^1\Pi$  state in  $Na^7Li$  molecule*, Chem. Phys. Lett. **586**, p. 16 (2013)
- [132] A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk and A. V. Stolyarov *Fourier-transform spectroscopy and coupled-channels deperturbation treatment of the  $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$  complex of KCs*, Phys. Rev. A **81** (4), id. 042509 (2010)
- [133] M. Tamanis, I. Klincare, A. Kruzins, O. Nikolayeva, R. Ferber, E. A. Pazyuk and A. V. Stolyarov *Direct excitation of "dark"  $b^3\Pi$   $b^3\Pi$  state predicted by deperturbation analysis of  $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$  complex in KCs*, Phys. Rev. A **82** (3), id. 032506 (2010)
- [134] A. D. Smirnov *Calculation of spectroscopic constants for the ground electronic states of CsK, CsLi, and RbLi molecules*, J. Struct. Chem. **48** (1), p. 21 (2007)
- [135] R. Ferber, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, H. Knöckel, E. Tiemann, and A. Pashov *The ground electronic state of KCs studied by Fourier transform spectroscopy*, J. Chem. Phys. **128** (24), id. 244316 (2008)
- [136] R. Ferber, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, H. Knöckel, E. Tiemann, and A. Pashov  *$X^1\Sigma^+$  and  $a^3\Sigma^+$  states of the atom pair K+Cs studied by Fourier-transform spectroscopy*, Phys. Rev. A **80** (6), id. 062501 (2009)
- [137] R. Ferber, O. Nikolayeva, M. Tamanis, H. Knöckel and E. Tiemann *Long-range coupling of  $X^1\Sigma^+$  and  $a^3\Sigma^+$  states of the atom pair K+Cs*, Phys. Rev. A **88** (1), id. 012516 (2013)
- [138] L. Busevica, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, V. V. Meshkov, E. A. Pazyuk, and A. V. Stolyarov *Fourier transform spectroscopy and direct potential fit of a shelflike state: Application to  $E(4)^1\Sigma^+$  KCs*, J. Chem. Phys. **134** (10), id. 104307 (2011)
- [139] J. Szczepkowski, A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk *On the  $4^1\Sigma^+$  state of KCs molecule*, J. Mol. Spectrosc. **276**, p. 19 (2012)
- [140] I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk and A. V. Stolyarov *Modeling of the  $X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+ \rightarrow E(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+ (v=0, J=0)$  optical cycle for ultracold KCs molecule production*, Phys. Rev. A **85** (6), id. 062520 (2012)

- [141] J. Szczepkowski, A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk *Study of  $4^1\Pi$  state in KCs molecule by polarisation labelling spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **576**, p. 10 (2013)
- [142] J. Szczepkowski, A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk *Experimental investigation of the  $6^1\Sigma^+$  'shelf' state of KCs*, Chem. Phys. Lett. **614**, p. 36 (2014)
- [143] R. Beuc, M. Movre, B. Horvatić, M. Čopor, S. Vdović, A. Nevsesyán, T. Varzhapetyan, D. Sarkisyan, G. Pichler *RbCs band observation and interpretation*, Appl. Phys. B **88** (1), p. 111 (2007)
- [144] H. Katô, H. Kobayashi *Laser-induced fluorescence of the RbCs molecule*, J. Chem. Phys. **79** (1), p. 123 (1983)
- [145] T. Gustavsson, C. Amiot, J. Vergès *LIF spectroscopy of RbCs using an  $Ar^+$  laser. Rotational analysis of the  $^1\Sigma^+$  ground state for  $v''$  up to 66*, Chem. Phys. Lett. **143** (1), p. 101 (1988)
- [146] T. Gustavsson, C. Amiot J. Vergès *Spectroscopic investigations of the diatomic molecule RbCs by means of laser-induced fluorescence I. Rotational analysis of the  $^1\Sigma^+$  ground state up to near dissociation*, Mol. Phys. **64** (2), p. 279 (1988)
- [147] C. E. Fellows, C. Amiot, J. Vergès *The RbCs electronic ground state revisited*, J. Phys. II France **2** (4), p. 939 (1992)
- [148] C. E. Fellows, R. F. Gutterres, A. P. C. Campos, J. Vergès, C. Amiot *The RbCs  $X^1\Sigma^+$  Ground Electronic State: New Spectroscopic Study*, J. Mol. Spectrosc. **197** (1), p. 19 (1999)
- [149] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel and E. Tiemann *Singlet and triplet potentials of the ground-state atom pair Rb+Cs studied by Fourier-transform spectroscopy*, Phys. Rev. A **83** (5), id. 052519 (2011)
- [150] T. Gustavsson, C. Amiot, J. Vergès *Spectroscopic investigations of the diatomic molecule RbCs by means of laser-induced fluorescence II. Rotational analysis of five excited electronic states*, Mol. Phys. **64** (2), p. 293 (1988)
- [151] B. Kim and K. Yoshihara  *$^3\Delta-^1\Sigma^+$  transition of RbCs observed in a very cold molecular beam*, Chem. Phys. Lett. **212** (3), p. 271 (1993)
- [152] B. Kim and K. Yoshihara *Resonance enhanced two photon ionization spectroscopy of RbCs in a very cold molecular beam*, J. Chem Phys. **100** (1), p. 1849 (1994)
- [153] Y. Yoon, Y. Lee, T. Kim, J. S. Ahn, Y. Jung, and B. Kim *High resolution resonance enhanced two photon ionization spectroscopy of RbCs in a cold molecular beam*, J. Chem. Phys. **114** (20), p. 8926 (2001)



- [154] Y. Lee, Y. Yoon, S. Lee, J.-T. Kim, and B. Kim *Parallel and coupled perpendicular transitions of RbCs 640 nm system: Mass-resolved resonance enhanced two-photon ionization in a cold molecular beam*, J. Phys. Chem. A **112** (31), p. 7214 (2008)
- [155] Y. Lee, Y. Yoon, S. Lee, and B. Kim *500 nm system of RbCs: Assignments and intensity anomalies*, J. Phys. Chem. A **113** (44), p. 12187 (2009)
- [156] T. Bergeman, C. E. Fellows, R. F. Gutterres, and C. Amiot *Analysis of strongly coupled electronic states in diatomic molecules: Low-lying excited states of RbCs*, Phys. Rev. A **67** (5), id. 050501 (2003)
- [157] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, T. Bergeman, S. Kotochigova, A. V. Stolyarov, Andreia de Faria Nogueira, and C. E. Fellows *Spectroscopic data, spin-orbit functions, and revised analysis of strong perturbative interactions for the  $A^1\Sigma^+$  and  $b^3\Pi$  states of RbCs*, Phys. Rev. A **81** (4), id. 042511 (2010)
- [158] A. F. Nogueira, C. E. Fellows, and T. Bergeman *Additional data on the  $(4)^1\Sigma^+$  state of RbCs and potential determination*, J. Chem. Phys. **129** (13), id. 136101 (2008)
- [159] V. Zutters, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, V. V. Meshkov, E. A. Pazyuk, and A.V.Stolyarov *Spectroscopic studies of the  $(4)^1\Sigma^+$  state of RbCs and modeling of the optical cycle for ultracold  $X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$  molecule production*, Phys. Rev. A **87** (2), id. 022504 (2013)
- [160] W. Demtröder *Laser spectroscopy, Basic conspects and instrumentation*, Springer, Berlin, Germany (2003)
- [161] [http://www.ncsu.edu/ncsu/pams/chem/msf/pdf/IsotopicMass\\_NaturalAbundance.pdf](http://www.ncsu.edu/ncsu/pams/chem/msf/pdf/IsotopicMass_NaturalAbundance.pdf)
- [162] J. K. G. Watson *Robust weighting in least-squares fits*, J. Mol. Spectrosc. **219** (2), p. 326 (2003)

## **PIELIKUMI**

## $B(1)^1\Pi$ state of KCs: High-resolution spectroscopy and description of low-lying energy levels

I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, and R. Ferber<sup>a)</sup>*Laser Center, Department of Physics, University of Latvia, 19 Rainis blvd, Riga LV-1586, Latvia*

(Received 6 December 2011; accepted 19 January 2012; published online 13 February 2012)

The diode laser induced  $B(1)^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  fluorescence spectra of the KCs molecule were recorded by Fourier-transform spectrometer with resolution of  $0.03\text{ cm}^{-1}$ . Buffer gas Ar was used to facilitate appearance of rotation relaxation lines in the spectra, thus enlarging the  $B(1)^1\Pi$  dataset, allowing one to determine the  $\Lambda$ -splitting constants and to reveal numerous local perturbations. A dataset was systematically obtained for  $B(1)^1\Pi$  vibrational levels  $v' \in [0; 5]$  nonuniformly covering rotational levels with  $J' \in [7; 233]$ . For  $v' \in [0; 3]$ , the less-perturbed data of  $f$ -components were included in the fit. A pointwise potential energy curve (PEC) based on the inverted perturbation approach, as well as the Dunham coefficients, was obtained and compared with *ab initio* calculations; in particular, the energy of the PEC's minimum  $T_e = 14\,044.918(6)\text{ cm}^{-1}$  was determined. Both approaches allowed us to reproduce the vast majority of data used in the fit with accuracy of  $0.02\text{ cm}^{-1}$ . Tentative molecular constants for several vibrational levels of the near lying  $C(3)^1\Sigma^+$  state were estimated. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.3683218>]

### I. INTRODUCTION

Ultracold polar diatomic molecules with a sufficiently large permanent electric dipole moments continue to be a fruitful area of research. Here, the electric dipole-dipole interaction is long range and spatially anisotropic; therefore, a wide range of many-body physics phenomena would occur in an ultracold gas of such species.<sup>1,2</sup> The experimental efforts in obtaining ultracold polar diatomics were mainly focused on diatomics of heteronuclear alkali atoms and many of them have been successfully produced at ultralow temperatures (see Ref. 1 for a review). In the last decade, emphasis has shifted from weakly bonded levels produced by photoassociation (PA) or magnetoassociation (by Feshbach resonances) to formation of the deeply bound levels, especially the ones which belong to electronic ground state  $X^1\Sigma^+$  with zero rotational and vibrational quantum numbers,  $v'' = 0$ ,  $J'' = 0$ , respectively, or  $X(0, 0)$  for short.

Formation of an ultracold Cs-containing heteronuclear diatomic molecule in the  $X(0, 0)$  state was achieved for the RbCs molecule<sup>3</sup> using PA followed by an incoherent pump-dump cycle, and then for LiCs (Ref. 4) using a single PA step followed by spontaneous emission. More recently, the NaCs molecules in wide range of deeply bound vibrational states were produced by near-dissociation PA.<sup>5</sup> It appeared that a search of appropriate optical cycles for formation of such systems is important; until now, such a search is mostly based on *ab initio* calculations, and there is a demand for an analysis based on accurate spectroscopic data. For KCs, *ab initio* calculations have been performed in Refs. 6 and 7 for Hund's case "a" and in Ref. 8 for Hund's case "c". Among prospective pathways, transitions involving the first excited singlet  $B(1)^1\Pi$  state converging to the excited atomic limit  $\text{Cs}(6^2P_{3/2})$  are predicted to be favourable due to pronounced spin-orbit

(SO) coupling (caused mainly by large spin-orbit interaction parameter  $\zeta_{\text{Cs}(6^2P)} = 184.68\text{ cm}^{-1}$  in atomic Cs (Ref. 9)) to other excited states of triplet nature, namely,  $c^3\Sigma^+$  and  $b^3\Pi$  states. Significant values of the spin-orbit matrix elements of the  $b \sim B$  and the  $c \sim B$  interactions in KCs are predicted by *ab initio* calculation in Ref. 6. As shown by calculations, the  $B$  state crosses the  $C(3)^1\Sigma^+$  state, which dissociates to another atomic limit  $\text{K}(4^2P) + \text{Cs}(6^2S)$ , as shown in Fig. 1. Considerable  $C \sim B$  rotational interaction is predicted as well. From another point, favourable vibrational wave function overlap is present between a number of  $B(1)^1\Pi$  state levels and the  $X(0, 0)$  state. As a result, the  $B(1)^1\Pi$  state may possess efficient enough optical transitions both to the triplet  $a^3\Sigma^+$  for the PA step and the singlet  $X^1\Sigma^+$  for a conversion to the ground state (see the analysis in Ref. 10 based on *ab initio* calculation). In particular, it was the  $B(1)^1\Pi$  state which has been exploited to successfully transfer into the  $X(0, 0)$  level of the RbCs molecule.<sup>3,11</sup>

As follows from the aforementioned considerations, there is a strong motivation to obtain high-accuracy spectroscopic data and perform their reduction to empirical potential energy curves (PECs) of the  $B(1)^1\Pi$  state of Cs-containing heteronuclear alkali diatomics. At present, such information is only available for the  $B(1)^1\Pi$  state of NaCs.<sup>12,13</sup>

The present paper reports on experimental study of the  $B(1)^1\Pi$  state of the KCs molecule, being the closest analog to RbCs, which was already produced in ultracold conditions.<sup>3</sup> At present, the existing empirical potentials for excited states of KCs are restricted to the  $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$  complex<sup>14,15</sup> and the  $E(4)^1\Sigma^+$  state.<sup>16</sup> At the same time, laser-induced fluorescence (LIF) spectra from the  $B(1)^1\Pi$  state in KCs were already recorded by high resolution Fourier-transform (FT) spectrometer in the Laser Centre, University of Latvia in the course of the studies of ground singlet  $X^1\Sigma^+$  and triplet  $a^3\Sigma^+$  states.<sup>17,18</sup> As a result, part of the data on the  $B(1)^1\Pi$  state in KCs was already in hand, while the accurate potential

<sup>a)</sup>Electronic mail: ferber@latnet.lv.

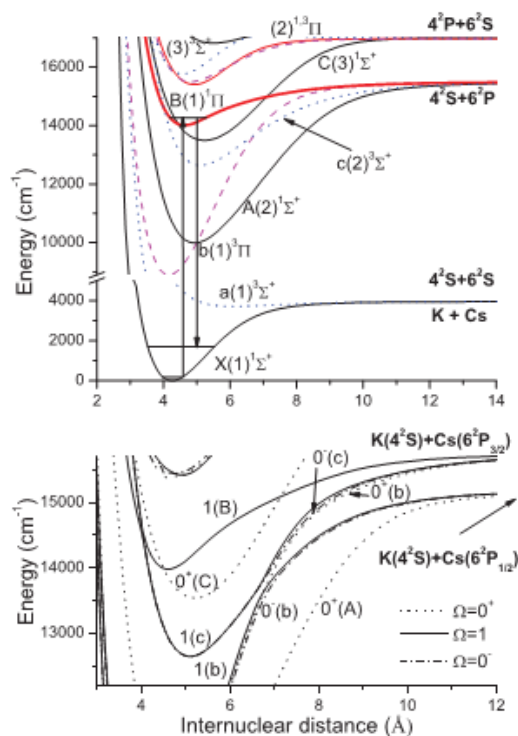


FIG. 1. Scheme of potential energy curves of the low-lying electronic states of the KCs molecule based on Hund's case "a" calculations in Ref. 7 (upper graph) and Hund's case "c" calculations in Ref. 8 (lower graph, where the letters at potentials are referring to the "a" case).

energy curves of the ground electronic states<sup>17,18</sup> made it possible to transform the LIF transition frequencies to the  $B(1)^1\Pi$  state term values. We focused on systematic studies of  $(v', J')$ -level energies for low vibrational levels which appeared possible due to rotational relaxation in the upper state induced by the collisions with the added buffer gas Ar. These data allowed us to construct the lower part of  $B$ -state PEC, to reveal numerous local perturbations, to indicate centers of these perturbations, to determine the  $\Lambda$ -doubling constant values, and to estimate empirical molecular constants for the near-lying  $C(3)^1\Sigma^+$  state.

## II. EXPERIMENT

The experimental setup is the same as was used in our previous KCs studies.<sup>14-18</sup> Briefly, the KCs molecules were produced in a linear heat-pipe filled with 10 g of potassium (natural isotopic mixture) and 7 g of cesium at a temperature of about 290 °C and were excited in the  $B(1)^1\Pi(v', J') \leftarrow X(v'', J'' = J', J' \pm 1)$  transition ( $B \leftarrow X$  for short) by diode laser radiation. Backward LIF was sent onto the input aperture of a Fourier-transform spectrometer (FTS) by a pierced mirror. Spectra were recorded by FTS Bruker IFS - 125HR at a resolution 0.03  $\text{cm}^{-1}$ . A diode laser, with a 685 nm, 705 nm, or 730 nm laser diode installed in a homemade external resonator, was used for excitation. The laser frequency used in the experiment varied from 13 643 to 13 816  $\text{cm}^{-1}$

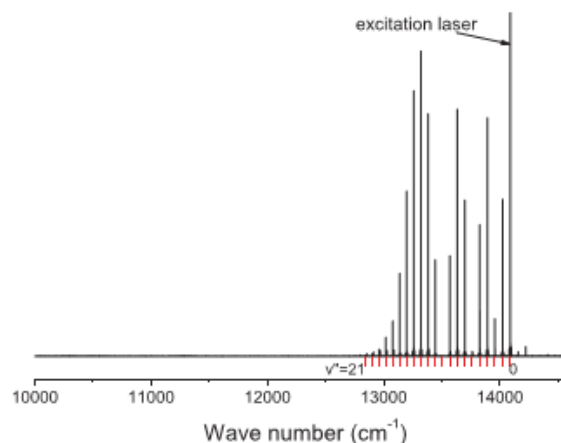


FIG. 2. KCs LIF spectrum excited by laser frequency 14 090.268  $\text{cm}^{-1}$  and recorded with a silicon detector. The spectrum contains only  $B \rightarrow X$  transitions. The dominant progression originates from the  $v' = 3, J' = 129$  level of the  $B(1)^1\Pi$  state (line positions are marked below the spectrum). No spin-forbidden transitions to the  $a^3\Sigma^+$  state are observed.

for the 730 nm diode, from 14 070 to 14 320  $\text{cm}^{-1}$  for the 705 nm diode, and from 14 402 to 14 586  $\text{cm}^{-1}$  for the 685 nm diode. A silicon photodiode operating at room temperature was most often used as a detector; however, in some cases it was replaced by either a photomultiplier (Hamamatsu R928) or a InGaAs diode operating at room temperature.

We observed LIF progressions of either  $Q$  or  $PR$  type. The presence of  $Q$ -type transitions indicates that the excited state is a  $^1\Pi$  state, while the energy range of the excited levels allowed us to suggest, based on *ab initio* calculations<sup>7</sup> (see Fig. 1), that the excited levels belong to the  $B(1)^1\Pi$  state. An example of the obtained LIF spectra from the  $B(1)^1\Pi$  state is presented in Fig. 2. In a number of spectra, we saw progressions also to the triplet ground  $a^3\Sigma^+$  state, as is shown in Fig. 3. Transitions to the  $a^3\Sigma^+$  state were analyzed and used

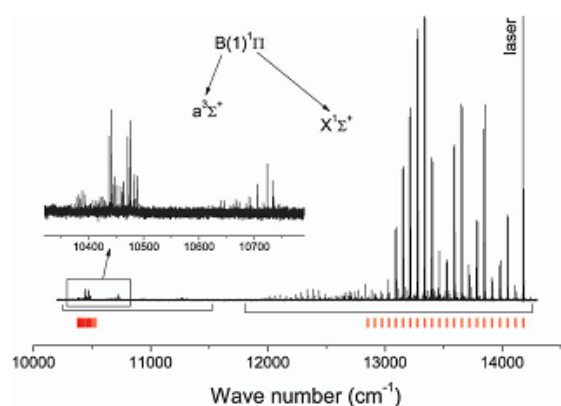


FIG. 3. KCs LIF spectrum excited by laser frequency 14 176.394  $\text{cm}^{-1}$  and recorded with a silicon detector. The spectrum contains both spin-allowed  $B \rightarrow X$  and spin-forbidden  $B \rightarrow a$  transitions. The dominant KCs LIF progressions to the singlet and triplet states originate from the  $v' = 4, J' = 88$  level of  $B(1)^1\Pi$  state (line positions are marked with vertical lines below the spectrum). LIF lines close to exciting laser are weakened by a long-pass filter. The inset contains the  $B \rightarrow a$  bands.

for the  $a^3\Sigma^+$  PEC fit in our earlier work.<sup>18</sup> In some spectra containing LIF progressions to the  $a$ -state approaching the dissociation limit, we have observed bound-free transitions as well. In the spectra excited by the 685 nm laser diode, besides KCs LIF, weak  $K_2$  fluorescence was observed.

It is assumed that we determine a line position with inaccuracy of 0.1 from the spectral resolution. Since the spectral resolution is  $0.03\text{ cm}^{-1}$ , our instrumental uncertainty of line position is estimated as  $0.003\text{ cm}^{-1}$ .

### III. DATA ANALYSIS

The assignment of rotational quantum number  $J'$  for the excited state and  $J''$  for the ground state, along with ground state vibrational quantum number  $v''$ , was based on the accurate singlet ground state  $X^1\Sigma^+$  PEC.<sup>18</sup> Term values  $E(v', J')$  of the excited state were obtained by adding the observed transition frequencies  $\nu$  to a corresponding term value  $E(v'', J'')$  of the ground state calculated from Ref. 18, i.e.,  $E(v', J') = \nu_{(v', J') \rightarrow (v'', J'')} + E(v'', J'')$ . The uncertainty of the excited state energy consists of the instrumental uncertainty of frequency measurements, the uncertainty of the ground state energy, and the uncertainty due to excitation at the Doppler profile wing of absorbing transition. The full width at half maximum for the Doppler profile at our typical temperatures of about  $290\text{ }^\circ\text{C}$  is  $0.016\text{ cm}^{-1}$ . The uncertainty of ground state term values calculated from the PEC (Ref. 18) does not exceed  $0.003\text{ cm}^{-1}$ , so the overall uncertainty of upper state energies is about  $0.010\text{ cm}^{-1}$ . Vibrational assignment of the excited state was based on the observation of the LIF intensity distribution over  $v''$  (see examples presented in Fig. 4). In Fig. 4(a), we do not see an intensity minimum; therefore, we conclude that  $v' = 0$ . In Fig. 4(b), we see only one intensity minimum, which implies  $v' = 1$ .

Due to the presence of buffer gas in the heat-pipe, around strong lines, we were able to observe a rich pattern of additional lines appearing due to collision-induced population transfer within the same vibrational level, from the directly excited rotational level to neighboring rotational levels with  $|\Delta J| < 20$ . Most often, population transfer to the different ( $ef$ )-symmetry levels could be observed as well, thus allowing us to detect  $P$ ,  $R$ , and  $Q$  transitions simultaneously. An example of such rotational relaxation is presented in Fig. 5. Here, besides population transfer to the same  $f$ -symmetry sublevels ( $Q$  branch), transitions from  $e$ -symmetry levels ( $P$  and  $R$  branches) are also observed. This allowed us not only to considerably extend the available dataset, but also to determine the  $\Lambda$ -splitting between  $e$  and  $f$  sublevels. Since in the rotational relaxation pattern shown in Fig. 5 all lines are subjected to the same Doppler shift, the latter is canceled in the energy differences. Therefore, the uncertainties of  $\Lambda$ -splitting do not exceed  $0.005\text{ cm}^{-1}$ . By contrast, when the energy of  $e$  and  $f$  sublevels for the same  $v'$ ,  $J'$  quantum numbers is determined from different spectra, the uncertainty of  $\Lambda$ -splitting can be about  $0.015\text{ cm}^{-1}$ .

In total, more than 100 spectra have been recorded and processed. We identified 743 KCs LIF progressions for the  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  isotopologue, 387 of them originating from

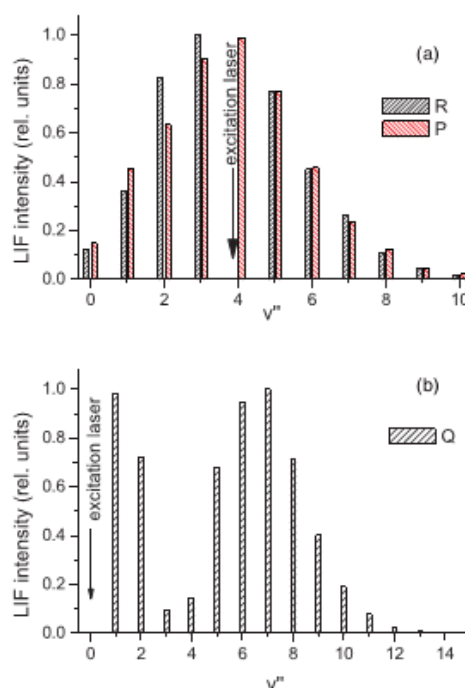


FIG. 4. An example of the LIF intensity distribution over  $v''$  in the  $B \rightarrow X$  bands. (a) the LIF progression is excited at a laser frequency of  $13\,712.700\text{ cm}^{-1}$ , assigned to the  $R$ -transition  $B(0, 119) \leftarrow X(4, 118)$ . (b) the LIF progression is excited at a laser frequency of  $14\,071.926\text{ cm}^{-1}$ , assigned to the  $Q$ -transition  $B(1, 51) \leftarrow X(0, 51)$ .

$f$ -symmetry levels ( $Q$ -type progressions) and 356 originating from  $e$ -symmetry levels ( $P$ - and  $R$ -type progressions). One hundred five of the directly excited levels exhibited also fluorescence to the  $a^3\Sigma^+$  state, indicating that the excited state under study is heavily perturbed. Overall, we have obtained about 3200  $B(1)^1\Pi$  state energy levels. About 2000 term values for about 10 lowest  $v'$  are plotted in a reduced scale vs  $J'$  in Fig. 6. For  $v' \in [0, 5]$ , a list of experimental  $B$ -state level

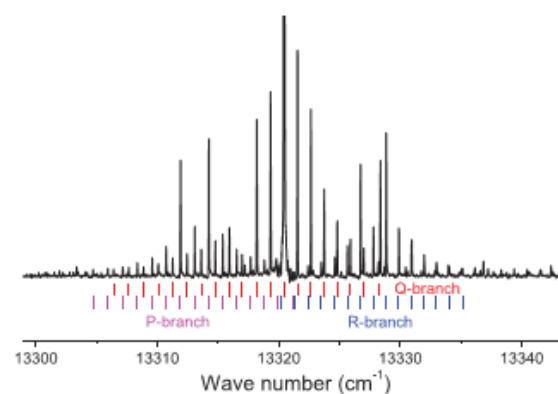


FIG. 5. An expanded example of rotational relaxation from the spectrum shown in Fig. 2. The portion of the spectrum presented corresponds to the  $B(3, 129) \rightarrow X(12, 129)$  transition (most intense line).  $Q$ -,  $P$ -, and  $R$ -lines are marked by bars below the spectrum.



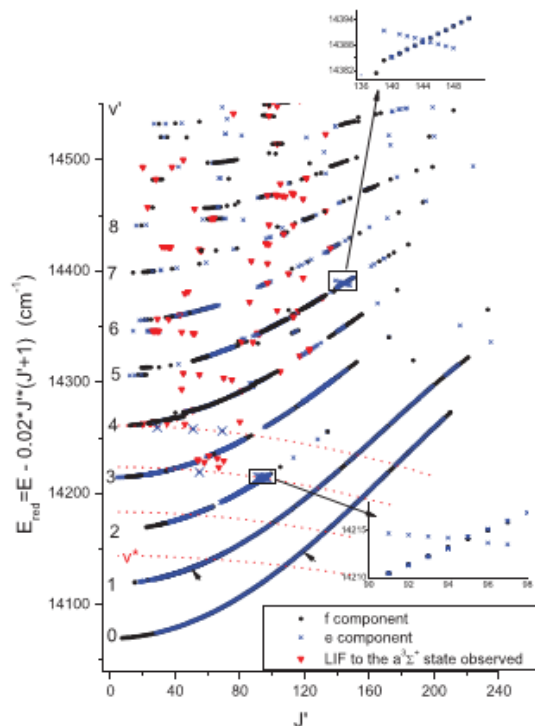


FIG. 6.  $J'$ -dependence of experimental term values in the reduced energy scale  $E^{\text{red}} = E - 0.02J'(J' + 1)$ . Short arrows mark levels (0, 119) and (1, 51) producing the LIF intensity distributions shown in Fig. 4. Insets show term value plots of another state (most likely  $C(3^1\Sigma^+)$ ) crossing the plots of  $B(1^1\Pi)$  state at (2, 95) and (5, 144).  $v'$ -numbering from 0 to 8 is indicated. Enlarged symbols ( $\times$ ) and red dotted lines represent term values of the C-state. The lowest  $v^*$  term is constructed basing on perturbation centers at  $v' = 0, J' = 108$  and  $v' = 1, J' = 63$ .

energies can be found in the supplementary materials.<sup>19</sup> We have observed also 56 LIF progressions for the  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  isotopologue, which were, as a rule, weaker than for  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ ; hence, only few of them exhibited weak rotational relaxation.

As can be seen from Fig. 6, only the lowest few vibrational levels contain abundant  $J'$ -level data over a wide range of  $J'$  levels. Term values above 14 400  $\text{cm}^{-1}$  are fragmentary and not uniformly distributed. The levels marked in Fig. 6 by short arrows refer to intensity distributions in Fig. 4, thus establishing the absolute vibrational numbering. As can be seen from Fig. 6, LIF to the  $a^3\Sigma^+$  state was observed from vibrational levels starting from  $v' = 3$ .

Irregularities in  $J'$ -dependence for a fixed vibrational quantum number indicate that description of a whole experimental dataset using the adiabatic approximation based on a single PEC model is impossible. Description of term values presented in Fig. 6 might require the inclusion in the Hamiltonian of PECs for the  $(2)^3\Sigma^+$ ,  $(3)^1\Sigma^+$ ,  $b(1)^3\Pi$ , and  $A(2)^1\Sigma^+$  states (see Fig. 1) along with their respective interaction parameters. Multistate deperturbation analysis of such complexity has not yet been carried out for the heavy alkali diatomics. In particular, in KCs only the  $A^1\Sigma^+$  and  $b^3\Pi$  empirical PECs below 13 000  $\text{cm}^{-1}$  are available,<sup>14,15</sup> while other PECs in

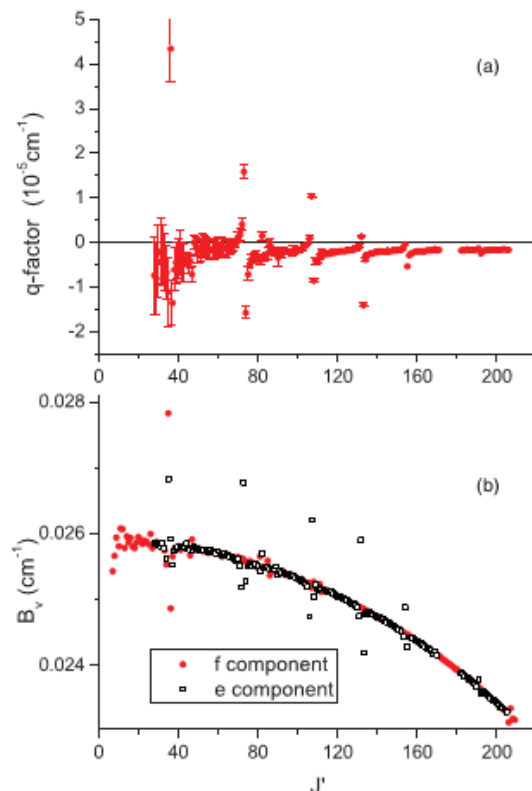


FIG. 7.  $J'$ -dependence of (a) the  $\Lambda$ -doubling constant  $q(v')$  and (b) the rotational constant  $B_{v'}$  for  $v' = 0$ .

question are known only from *ab initio* calculations.<sup>7,8</sup> Therefore, we restricted our goal to description, by a single PEC, of term values considered as perturbation-free.

In order to select the non- or less-perturbed experimental data, we checked the  $J'$ -behavior of  $\Lambda$ -doubling constant, or  $q$ -factor,<sup>20,21</sup>

$$q(v') = \frac{E_e(v', J') - E_f(v', J')}{J'(J' + 1)}, \quad (1)$$

for  $v' \in [0, 3]$ . It is expected that in absence of pronounced local perturbations, a  $q$ -factor's value is either constant or changes smoothly with  $J'$ . However, as follows from the  $J'$ -dependence of  $q$ -values depicted in Fig. 7(a), even for  $v' = 0$ , from which we have not observed LIF to the  $a^3\Sigma^+$  state, pronounced local perturbations take place, with perturbation centers at  $J'_p = 36, 73, 107, 133, 155, \text{ and } 192$ .

An alternative way to identify perturbed levels is to analyze effective rotational constant  $B_{v'}$  as dependent on  $J'$ ,

$$B_{v'}(J') \approx \frac{E(v', J' + 1) - E(v', J')}{2(J' + 1)}. \quad (2)$$

For this purpose, we calculated the  $B_{v'}(J')$  dependencies for  $v' \in [0, 5]$  for both  $e$ - and  $f$ -components (see the graphs in the supplementary material).<sup>19</sup> The result for  $v' = 0$  is presented in Fig. 7(b). As can be noticed, only for  $J' = 36$  both  $e$ - and

$f$ -components are perturbed, while in other perturbation regions it is only the  $e$ -component which is perturbed.

## IV. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Pointwise PEC and molecular constants

We used the “spline-pointwise” inverted perturbation approach (IPA) fitting procedure<sup>22,23</sup> in order to obtain an empirical PEC in explicit form. To construct a PEC for the  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  isotopologue, we used only  $f$ -components as less perturbed. We excluded from the fit the term values with  $B_{v'}(J')$  dropping out from the smooth behavior (see the supplementary material<sup>19</sup>). It appeared that this could be feasibly done only for  $v' \in [0; 3]$ . As a result, 520 term energies were left for fitting, nonuniformly covering  $J' \in [7; 233]$  (see Table I in Ref. 19). The resulting PEC consists of 23 points and is presented in Table I. The standard deviation (sd) of the fit is  $0.021 \text{ cm}^{-1}$ , which exceeds the experimental uncertainty of term values by a factor of two. It should be noted, however, that for  $v' = 0$  and 1, the experimental term values included in the fit are described with a standard deviation  $0.005 \text{ cm}^{-1}$ . This can be explained by changes in the character and strength of perturbations for  $v'$  from 0 to 3 as demonstrated in Fig. 8. Indeed, one can see that for  $v' = 1$ , the deviation of the  $f$ -component from the unperturbed position does not exceed  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , and most deviations are within horizontal lines indicating the experimental uncertainty. On the opposite, for  $v' = 2$  and 3 only few deviations lie within experimental uncertainty, while maximal deviation reaches  $0.9 \text{ cm}^{-1}$ .

TABLE I. List of the grid points of the IPA potential for the KCs  $B(1)^1\Pi$  state. Energies are given with respect to the minimum of the ground state.

$R$ (Å)	$U$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
3.8	15 237.2203
3.9	14 884.3071
4.0	14 669.4475
4.1	14 492.1481
4.2	14 341.9770
4.3	14 211.1700
4.4	14 119.1091
4.5	14 067.8016
4.6	14 046.5021
4.7	14 049.1688
4.8	14 070.9907
5.0	14 154.8077
5.1	14 209.2221
5.3	14 328.2300
5.5	14 446.2882
5.7	14 546.5154
5.9	14 630.6288
6.1	14 713.0840
6.3	14 788.1925
6.5	14 855.8961
6.7	14 918.1250
7.0	15 001.4050
7.2	15 051.4040

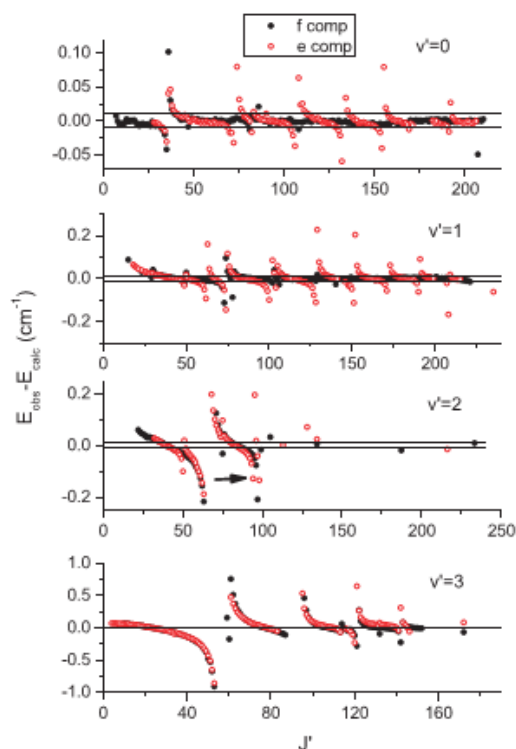


FIG. 8.  $J'$ -dependence of the differences between measured term values and their counterparts calculated using the data from Tables I and II. Horizontal lines indicate experimental uncertainty  $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ . Arrow marks the level (2, 94).

In order to describe the  $e$ -components, we fitted  $q(v')$ -values for each  $v'$  as a function of  $J'$ , namely,

$$q(v') = q_0(v') + q_1(v')J'(J' + 1). \quad (3)$$

The  $q_0$  and  $q_1$  values obtained from the fit are presented in Table II. The data from Table II were used to calculate the energy of  $e$ -levels  $E^{calc}$ , which were compared with the experimental values in Fig. 8. It can be seen from the table that  $q_0$  values estimated for  $v' = 2$  and 3 differ significantly from the respective values for  $v' = 0$  and 1 due to stronger perturbations and poorer  $J'$ -coverage. The  $q_0$  values for  $v' = 0$  and 1 exceed their theoretical counterparts presented in Ref. 6 by about  $0.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ . It should be noted that the respective values in Ref. 6 are most probably underestimated because the influence of the  $C(3)^1\Sigma^+$  state was not included in the calculations. Though the contribution of the  $C$ -state into  $q$ -factor

TABLE II. The  $q_0$  and  $q_1$  values (in  $\text{cm}^{-1}$ ) fitted for the four lowest vibrational levels of the  $B(1)^1\Pi$  state.

$v'$	$q_0$ ( $10^{-6}$ )	$q_1$ ( $10^{-11}$ )
0	$2.17 \pm 0.15$	$-1.32 \pm 0.73$
1	$2.11 \pm 0.33$	$-1.03 \pm 1.43$
2	$0.28 \pm 1.35$	$-0.68 \pm 12.62$
3	$1.67 \pm 1.74$	$-1.91 \pm 11.92$

TABLE III. Comparison of experimental  $E^{exp}$  and calculated (by pointwise PEC) rovibronic term values  $E^{calc}$  for the  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  isotopologue of the  $B(1)^1\Pi$  state. All energies are in  $\text{cm}^{-1}$ .

$v'$	$J'$	$elf$	$E^{exp}$	$E^{calc} - E^{calc}$
0	32	<i>e</i>	14 095.530	-0.001
1	48	<i>e</i>	14 175.301	-0.003
1	74	<i>f</i>	14 253.713	-0.009
1	205	<i>e</i>	15 110.840	-0.050
2	91	<i>e</i>	14 367.880	0.025
2	95	<i>f</i>	14 385.820	-0.002
3	18	<i>f</i>	14 219.888	0.413
3	61	<i>e</i>	14 302.400	-0.160
3	62	<i>f</i>	14 305.375	-0.161
3	70	<i>f</i>	14 330.962	-0.123
3	80	<i>e</i>	14 367.393	0.143
3	81	<i>e</i>	14 371.224	0.103
3	82	<i>e</i>	14 375.110	0.072
3	83	<i>e</i>	14 379.053	0.052
3	84	<i>e</i>	14 383.045	0.034
3	85	<i>e</i>	14 387.086	0.019
3	86	<i>e</i>	14 391.177	0.009

values is strongly dependent on  $v'$ , for  $v' = 0$  and 1 it leads to a  $q$ -factor about  $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1,24}$

In order to demonstrate the applicability of the pointwise PEC and  $q$ -factors obtained, we used the measured term values of the  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  isotopologue which were not included in the fit. The  $f$ -components were calculated directly from the PEC applying the respective reduced mass; the  $e$ -components were obtained by adding to the respective  $f$ -level energy the  $\Lambda$ -splitting calculated using the constants from Table II. The differences between experimental and calculated term values are presented in Table III. Note that the data in Table III include all observed values of the  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  isotopologue for  $v' \in [0; 3]$ ; therefore, the strongly perturbed levels may be present as well. Accounting for that, the description of the  $E^{exp}$  data for  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  by the pointwise PEC (see Table I) can be considered as satisfactory.

Another possibility was to describe the data included in the fit by a conventional (unconstrained) Dunham expansion.<sup>25</sup> The respective Dunham parameters  $Y_{ij}$ , listed in Table IV, were obtained by least-square fitting of the same data field for  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  (see Table I in Ref. 19) as used for the pointwise PEC construction by IPA yielding the same standard deviation of  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  as for the IPA fit.

Since the accuracy of description of experimental data was significantly changing with  $v'$  (see Fig. 8), it seemed reasonable to obtain, by fitting, the molecular constants for separate  $v'$  levels (as applied, for instance, in Ref. 26 for  $B(1)^1\Pi$

TABLE IV. Dunham coefficients  $Y_{ij}$  obtained by fitting the data for  $v' \in [0, 3]$ ,  $J' \in [7, 233]$  of the  $B(1)^1\Pi$  state of  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ . All values are in  $\text{cm}^{-1}$ .

$Y_{00}$	14 044.918
$Y_{10}$	49.7807
$Y_{20}$	-0.391776
$Y_{01}$	$0.26027433 \times 10^{-1}$
$Y_{11}$	$-0.21096730 \times 10^{-3}$
$Y_{21}$	$0.90552859 \times 10^{-5}$
$Y_{02}$	$-0.29169726 \times 10^{-7}$
$Y_{12}$	$0.803513039 \times 10^{-9}$
$Y_{22}$	$-0.322075646 \times 10^{-10}$
$Y_{03}$	$0.177514052 \times 10^{-13}$
$Y_{13}$	$-0.729382182 \times 10^{-13}$
$Y_{04}$	$-0.81932228 \times 10^{-18}$
$Y_{14}$	$0.13663946 \times 10^{-17}$
$Y_{05}$	$0.38475208 \times 10^{-23}$
$Y_{15}$	$-0.12659450 \times 10^{-22}$

in NaRb), which represent the rovibronic term energy in the following way:

$$E(v', J') = E_v + B_v X - D_v X^2 + H_v X^3 + L_v X^4 + M_v X^5, \quad (4)$$

where  $X = [J'(J' + 1) - \Lambda^2]$  and  $\Lambda = 1$ . The resulting molecular constants are presented in Table V. It can be seen that the uncertainty of molecular constants increases with  $v'$  which can be explained by increase of perturbation strength for higher  $v'$  (see Fig. 8).

Table VI presents a comparison of main molecular constants of the  $B(1)^1\Pi$  state obtained in this work with *ab initio* calculations.<sup>6-8</sup> The present empirical value of dissociation energy  $D_e = 1756.598(6)$  is obtained as a difference between asymptotic atomic limit  $\text{Cs}(6^2P_{3/2})$  equal to  $11\,732.3079 \text{ cm}^{-1}$  (Ref. 27) and the obtained  $T_e$  with respect to the KCs ground state minimum  $-4069.208 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>18</sup>

## B. Manifestation of the $C^1\Sigma^+$ state

As already mentioned in Secs. I and III, the  $B^1\Pi$  state of KCs is expected to be heavily perturbed by SO interaction with triplet states  $b^3\Pi$  and  $c^3\Sigma^+$  (see Fig. 1), with their strength increasing with  $v'$  (see Fig. 8). Such perturbations affect both  $e$ - and  $f$ -components and are of local character; their centers may be identified from Figs. 7 and 8. Besides these perturbations, we observed also local perturbations of the  $e$ -component only, which are seen in Fig. 8 for  $v' = 0$  at  $J' = 74, 108, 132, 155, \text{ and } 192$ , as well as for  $v' = 1$  at  $J' = 63, 100, 152, 171, 191, \text{ and } 208$ . For  $v' \geq 2$ , such perturbations are also present, but cannot be distinguished clearly.

TABLE V. Molecular constants for particular  $v'$ -levels of the  $B(1)^1\Pi$  state of  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ . All values are in  $\text{cm}^{-1}$ .

$v'$	$E_{v'}$	$B_{v'}$	$D_{v'} * 10^8$	$H_{v'} * 10^{13}$	$L_{v'} * 10^{19}$	$M_{v'} * 10^{24}$	$J'$ range	sd
0	14 069.708(1)	0.0259223(1)	2.9157(6)	...	-5.05677(2000)	...	7-210	0.0039
1	14 118.685(2)	0.0256993(5)	2.9101(37)	-0.36961(850)	...	-5.15272 $\pm$ 0.13	33-221	0.0053
2	14 166.939(6)	0.0254374(18)	2.7292(110)	-1.05052(1600)	...	...	22-99, 187, 233	0.0235
3	14 214.341(9)	0.0251898(39)	2.8833(370)	-0.98167(9600)	...	...	10-152, 172	0.0428



TABLE VI. Molecular constants of the  $B(1)^1\Pi$  state of  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  fitted in the present work compared with their *ab initio* counterparts.  $T_e$  and  $\omega_e$  in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $R_e$  in  $\text{\AA}$ .

	Present experiment		Theory		
	Dunham	IPA	7	8	6
$T_e$	14 044.918(6)	14 044.922	14 014.6	13 979	14 038
$\omega_e$	49.781(8)	49.89	48.49	50.0	49.56
$R_e$	4.6359	4.637	4.622	4.602	4.611

We attribute such local perturbations to the interaction with the nearby lying  $C(3)^1\Sigma^+$  state (see Fig. 1).

Another hint of the appearance of the  $C(3)^1\Sigma^+$  state is observation of LIF transitions to high  $v''$  in the range where the  $B \rightarrow X$  transitions are expected to be unobservable according to Franck-Condon factor (FCF) calculations. Figure 9 illustrates this effect. Fig. 9(a) demonstrates strong  $B \rightarrow X$

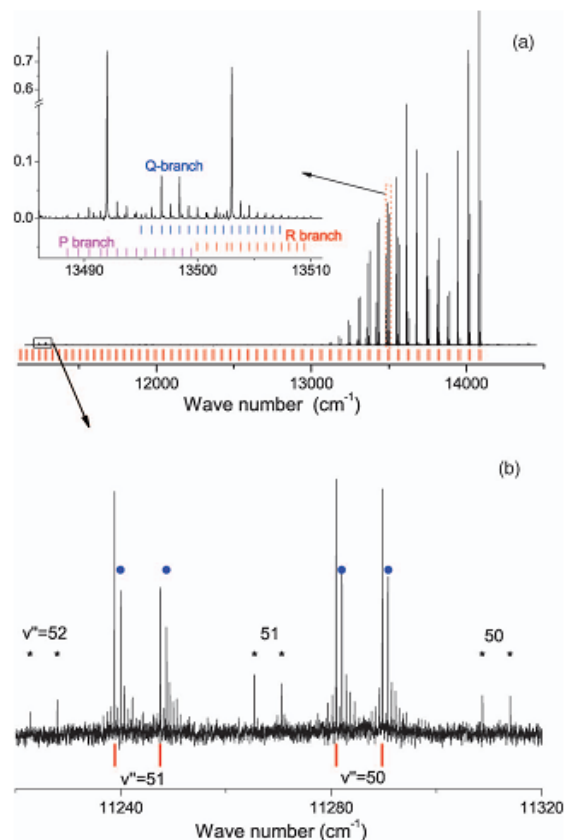


FIG. 9. (a) Example of  $B \rightarrow X$  LIF spectra exhibiting weak LIF lines around  $11\,280\text{ cm}^{-1}$ . LIF progressions from directly excited  $B^1\Pi(v' = 2, J' = 94)$  level is marked by vertical bars below the spectrum; the inset expands the rotational relaxation pattern for  $v'' = 9$  from the directly excited  $B^1\Pi(v' = 2, J' = 94)$  level. (b) Enlarged fragment of the spectrum around  $v'' = 50$  and  $51$ . LIF from directly excited level is marked by red vertical bars below the spectrum, collision-induced LIF from a state with  $J' = 94$  is marked by blue dots above the spectrum. LIF from a directly excited  $C$ -state level is marked by an asterisk.

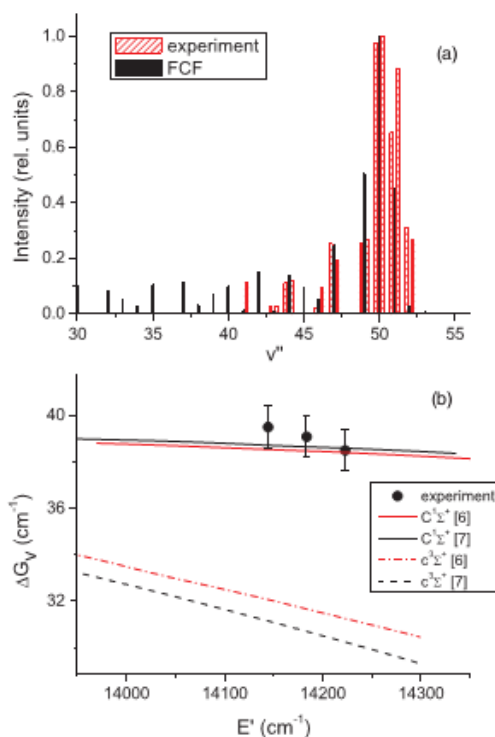


FIG. 10. (a)  $v''$ -dependence of the relative intensities of  $C^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$  LIF. Red shaded bars represent the experiment, black bars are FCFs calculated using the  $C^1\Sigma^+$  PEC from Ref. 7; the data are matched at  $v'' = 50$ . (b)  $\Delta G_v$  dependence on the energy of the respective levels. Dots represent the experiment, lines are calculated from *ab initio* PECs (Refs. 6 and 7) (solid lines – for  $C^1\Sigma^+$ , dotted lines – for  $c^3\Sigma^+$ ).

LIF within the range  $13\,000\text{--}14\,000\text{ cm}^{-1}$  consisting of three progressions:  $(v' = 2, J' = 94) \rightarrow (v'', J'' = 93/95)$ ,  $(v' = 1, J' = 23) \rightarrow (v'', J'' = 23)$ , and  $(v' = 1, J' = 30) \rightarrow (v'', J'' = 29/31)$ . In this range, a typical rotational relaxation pattern consisting of  $Q$ ,  $P$ , and  $R$  branches has been observed (see inset in Fig. 9(a)). Besides, a noticeable LIF was detected at high  $v''$  values (around  $v'' = 50$ ), in the wave number range around  $11\,250\text{ cm}^{-1}$ . A short fragment of the corresponding spectrum is expanded in Fig. 9(b). Two doublets marked by red bars below the spectrum represent the trace of the same  $B \rightarrow X$  LIF progression from directly excited  $v' = 2, J' = 94$  level as presented in Fig. 9(a). At the same time, one can notice nearby a fragment of another doublet progression (marked by blue dots), shifted to the higher frequencies by about  $1.12\text{ cm}^{-1}$  with the same vibrational numbering  $v'' = 50, 51$  and the same rotational quantum number  $J' = 94$ . Moreover, a rotational relaxation pattern is observable around these lines, which contains the  $P, R$  doublets only, thus revealing transitions from  $e$ -component. The processing of such a pattern yields the  $J'$ -dependence of term values which markedly differs from the  $B^1\Pi$  state behavior (see the insets in Fig. 6). This proves the observation of the  $C^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$  LIF which appears due to collision-induced population transfer from the directly excited  $B^1\Pi$  level. Figure 10(a) presents the analysis of the  $C \rightarrow X$  LIF

TABLE VII. Tentative molecular constants for the  $C$ -state, all values in  $\text{cm}^{-1}$ .  $v^*$  (see Fig. 6) is estimated as  $18 \pm 2$  by comparing experimental intensity distribution (see Fig. 9(a)) and term values with calculations basing on Ref. 7.

$v'$	$E_v^0$	$10^2 B_v$	$10^8 D_v$
$v^*$	$14\,143.97 \pm 1.04$	$1.921 \pm 0.012$	...
$v^* + 1$	$14\,183.48 \pm 0.66$	$1.898 \pm 0.005$	...
$v^* + 2$	$14\,223.88 \pm 0.65$	$1.885 \pm 0.005$	...
$v^* + 2$	$14\,221.18 \pm 0.65$	$1.941 \pm 0.011$	$2.15 \pm 0.40$
$v^* + 3$	$14\,261.08 \pm 0.67$	$1.885 \pm 0.005$	...

intensity distribution of the ( $J' = 94$ )  $\rightarrow$  ( $J'' = 93, 95$ ) progression under discussion. In order to assure that the LIF originates from the  $C^1\Sigma^+$  state, the experimental intensity distribution is compared with the FCFs obtained using the *ab initio* PEC from Ref. 7. As can be seen in Fig. 10(a), taking  $v'_c = 20$ , which does not contradict the energy consideration, yields a FCF distribution that reasonably agrees with the experiment, predicting an intensity maximum for  $v''_x$  around 50. It should be noted that FCFs for  $B^1\Pi(v' = 2) \rightarrow X^1\Sigma^+(v''_i)$  LIF are negligible for  $v''_i > 20$  (for instance, FCFs are of the order of  $10^{-10}$  for  $v''_i$  around 50). Observation of the  $B^1\Pi(v' = 2, J' = 94) \rightarrow X^1\Sigma^+(v''_i, J'' = 93, 95)$  LIF shown in Fig. 9(b) might be considered as manifestation of the multi-component wave function of the upper level due to rotational perturbation by the  $C^1\Sigma^+(v', J' = 94)$  level. The level  $B^1\Pi(v' = 2, J' = 94)$  (marked by an arrow in Fig. 8) is shifted from its non-perturbed position by about  $0.13 \text{ cm}^{-1}$ .

In addition, we have observed a number of LIF progressions originating from accidentally directly excited rovibronic levels which we attribute to the  $C^1\Sigma^+$  state. The reason for that was, first, their dropping out from the  $B^1\Pi$  manifold (see enlarged symbols in Fig. 6). Second, LIF from these levels occurs mainly to  $v'' = 45\text{--}60$  of the  $X^1\Sigma^+$  state. Part of such a progression to  $v'' = 50\text{--}52$  is marked by asterisks in Fig. 9(b).

The above-mentioned considerations allowed us to estimate molecular constants for several vibrational levels of the  $C^1\Sigma^+$  state. We used the collision-induced relaxation for  $v' = 2$  shown in Fig. 6 inset, separate  $e$ -levels not belonging to the  $B(1)^1\Pi$  state, as well as  $e$ -levels' perturbation centers only to obtain  $E_v$  and  $B_v$  constants for few adjacent vibrational levels of  $C^1\Sigma^+$  state. The resulting constants are given in Table VII. Term values provided by these constants are plotted in Fig. 6 by dotted lines. Term values belonging to the  $v^* + 2$  level were fitted twice, first as a linear function on  $J'(J' + 1)$ , and second as a quadratic function of the same parameter. The latter was possible since the number of fitted points was 11, while there were only 2 points for  $v^*$  level and 3 points for  $v^* + 1$  level. Figure 10(b) presents first vibrational differences  $\Delta G_v$  for the  $C^1\Sigma^+$  state. Points are experimental data and lines represent  $\Delta G_v$  dependence on the level's energy calculated from *ab initio* PECs in Refs. 6 and 7: solid lines – for  $C^1\Sigma^+$ , dotted lines – for the  $c^3\Sigma^+$  state. Again, the results are consistent with the  $C^1\Sigma^+$  state.

## V. CONCLUSIONS

Abundant data on low-lying  $B(1)^1\Pi$  state ( $v', J'$ )-levels have been obtained from more than 100  $B \rightarrow X$  fluorescence spectra of the KCs molecule recorded by a Fourier-transform spectrometer with a typical resolution of  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ . An excitation by diode lasers allowed us to study the energy range from  $14\,071$  to  $15\,300 \text{ cm}^{-1}$  which covers  $v'$  from 0 to (tentatively) 25 and  $J'$  from 7 to 233. To select a less-perturbed  $J'$ -range, the  $J'$ -dependencies of  $\Lambda$ -doubling constant  $q_v$  and rotational constant  $B_{v'}$  were analyzed. As shown by the analysis, we had to restrict to  $v' \leq 3$  the data field that could be adequately processed to obtain the  $B$ -state parameters. Indeed, it appeared that for  $v' > 3$  the influence of strong SO perturbations presumably of local character did not allow us to select the non- or less-perturbed term values that could be processed by constructing a single PEC while a multi-channel deperturbation routine was not applicable because of the lack of data on the perturbing states.

As a result, the pointwise PEC, as well as the Dunham expansion were applied to term values of  $f$ -components with  $v' = 0$  to 3 of the  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ ; both approaches allowed us to reproduce most of the data included in the fit with the accuracy of  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  which is close enough to experimental uncertainty of about  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ . Since the quality of data processing markedly deteriorates with  $v'$ , it appeared reasonable to obtain molecular constants separately for a particular  $v'$ -level. Overall, we believe that the lowest part of the  $B$ -state potential is adequately described, yielding accurate empirical values of internuclear distance  $R_e$  and PEC minimum energy  $T_e$  (see Table VI); comparison with *ab initio* calculations allows one to evaluate the reliability of the latter.

The rich dataset, with numerous well-defined centers of local perturbations, is promising for the challenging task of accomplishing a full deperturbation of the  $B(1)^1\Pi$  state. Currently, it appeared possible to distinguish the local perturbations caused by rotational interaction with the  $C(3)^1\Sigma^+$  state and to estimate tentative molecular constants for several vibrational levels of this state. To include the strongest SO interaction with  $c^3\Sigma^+$  and  $b^3\Pi$  states, more detailed spectroscopic information on these states is necessary. Such studies are underway at the Laser Centre of the University of Latvia, and the  $B(1)^1\Pi$  state data obtained in the present paper may serve as a reasonable initial approximation.

## ACKNOWLEDGMENTS

We are indebted to Dr. Asen Pashov for useful remarks and fruitful discussion, as well as for providing his software for IPA PEC fitting and spectra analysis, and to Professor Eberhard Tiemann for his program for Dunham constants fit. We want to thank Dr. A. V. Stolyarov and Dr. E. A. Pazyuk for numerous helpful advices. The support from the Latvian Science Council Grant No. 09.1567, the European Social Fund Grant 200/0223/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/008, and the ERAF Grant No. 2010/0242/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/036 is gratefully acknowledged.

<sup>1</sup>O. Dulieu and C. Gabbanini, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 086401 (2009).

<sup>2</sup>L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems, and J. Ye, *N. J. Phys.* **11**, 055049 (2009).

- <sup>3</sup>J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 203001 (2005).
- <sup>4</sup>J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, K. Mörzlbauer, C. Glück, J. Lange, O. Dulieu, R. Wester, and M. Weidemüller, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 133004 (2008).
- <sup>5</sup>P. Zabawa, A. Wakim, A. Neukirch, C. Haimberger, N. P. Bigelow, A. V. Stolyarov, E. A. Pazyuk, M. Tamanis, and R. Ferber, *Phys. Rev. A* **82**, 040501 (2010).
- <sup>6</sup>J. T. Kim, Y. Lee, and A. V. Stolyarov, *J. Mol. Spectrosc.* **256**, 57 (2009).
- <sup>7</sup>M. Korek, A. R. Allouche, K. Fakhreddine, and A. Chaalan, *Can. J. Phys.* **78**, 977 (2000).
- <sup>8</sup>M. Korek, Y. A. Moghrabi, and A. R. Allouche, *J. Chem. Phys.* **124**, 094309 (2006).
- <sup>9</sup>K.-H. Weber and C. J. Sansonetti, *Phys. Rev. A* **35**, 4650 (1987).
- <sup>10</sup>W. C. Stwalley, J. Banerjee, M. Bellos, R. Carollo, M. Recore, and M. Mastroianni, *J. Phys. Chem.* **114**, 81 (2010).
- <sup>11</sup>E. R. Hudson, N. B. Gilfoy, S. Kotochigova, J. M. Sage, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 203201 (2008).
- <sup>12</sup>J. Zaharova, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *J. Chem. Phys.* **127**, 224302 (2007).
- <sup>13</sup>A. Grochola, P. Kowalczyk, and W. Jastrzębski, *Chem. Phys. Lett.* **497**, 22 (2010).
- <sup>14</sup>A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, and A. V. Stolyarov, *Phys. Rev. A* **81**, 042509 (2010); arXiv:0912.0644v1.
- <sup>15</sup>M. Tamanis, I. Klincare, A. Kruzins, O. Nikolayeva, R. Ferber, E. A. Pazyuk, and A. V. Stolyarov, *Phys. Rev. A* **82**, 032506 (2010).
- <sup>16</sup>L. Busevica, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, V. V. Meshkov, E. A. Pazyuk, and A. V. Stolyarov, *J. Chem. Phys.* **134**, 104307 (2011).
- <sup>17</sup>R. Ferber, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, H. Knöckel, E. Tiemann, and A. Pashov, *J. Chem. Phys.* **128**, 244316 (2008).
- <sup>18</sup>R. Ferber, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, H. Knöckel, E. Tiemann, and A. Pashov, *Phys. Rev. A* **80**, 062501 (2009).
- <sup>19</sup>See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.3683218> for the list of the  $B(1)^1\Pi$  state energies of  $f$ -sublevels used in the fit, for the full list of experimentally obtained energies of  $B(1)^1\Pi$  state up to  $v' = 5$ , for empirical PEC and Dunham constants, as well as for plots of  $B_v(J')$  for  $v' \in \{0, 5\}$ .
- <sup>20</sup>G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1957).
- <sup>21</sup>H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules* (Academic, New York, 2004).
- <sup>22</sup>A. Pashov, W. Jastrzębski, and P. Kowalczyk, *Comput. Phys. Commun.* **128**, 622 (2000).
- <sup>23</sup>A. Pashov, W. Jastrzębski, and P. Kowalczyk, *J. Chem. Phys.* **113**, 6624 (2000).
- <sup>24</sup>A. V. Stolyarov, personal communication (2011).
- <sup>25</sup>J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41**, 721 (1932).
- <sup>26</sup>Y.-C. Wang, M. Kajitani, S. Kasahara, M. Baba, K. Ishikawa, and H. Katō, *J. Chem. Phys.* **95**, 6229 (1991).
- <sup>27</sup>K. B. S. Eriksson and I. Wenåker, *Phys. Scr.* **1**, 21 (1970).



## Fourier-transform spectroscopy and description of low-lying energy levels in the $B(1)^1\Pi$ state of RbCs

I. Birzniece, O. Docenko, O. Nikolayeva, M. Tamanis, and R. Ferber<sup>a)</sup>

Laser Center, Department of Physics, University of Latvia, 19 Rainis Blvd., Riga LV-1586, Latvia

(Received 21 September 2012; accepted 25 March 2013; published online 17 April 2013)

The Fourier transform spectrometer with resolution of  $0.03\text{ cm}^{-1}$  was applied to disperse the diode laser induced  $B(1)^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  fluorescence spectra of the RbCs molecule in a heat pipe. The presence of buffer gas (Ar) produced in the spectra the dense pattern of collision-induced rotation relaxation lines, thus enlarging the  $B(1)^1\Pi$  data set, allowing to determine the  $\Lambda$ -splitting constants and to reveal numerous local perturbations. In total, 2664 term values for  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  and  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  in the energy range from  $13\,770$  to  $15\,200\text{ cm}^{-1}$  were obtained with accuracy about  $0.01\text{ cm}^{-1}$ . A pointwise potential energy curve (PEC) based on inverted perturbation approach was constructed in the  $R$ -range from  $3.35$  to  $9.00\text{ \AA}$  for less perturbed vibrational levels  $v' \in [0, 35]$  and compared with *ab initio* calculations. The data included in the fit were reproduced by present PEC with standard deviation (sd)  $0.95\text{ cm}^{-1}$ . More systematic over rotational levels  $J' \in [6, 228]$  data set was obtained for  $v' \in [0, 2]$ . These data were reproduced by the obtained PEC with sd of  $0.08\text{ cm}^{-1}$ . The energy of PEC's minimum  $T_e = 13\,746.65\text{ cm}^{-1}$ , as well as other main molecular constants were determined.  
 © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4801323>]

### I. INTRODUCTION

The RbCs molecule is among the most popular species for producing ultracold polar diatomics (see Ref. 1 for a review) since both cold Rb and Cs atoms can be feasibly prepared by diode lasers. In particular, in Ref. 2, ultracold RbCs molecules were produced and detected in their metastable lowest triplet  $a^3\Sigma^+$  state using long range photoassociation (PA) of a laser cooled Rb and Cs mixture in a dual-species magneto-optical trap via coupled  $B(1)^1\Pi$  and  $c(2)^3\Sigma^+$  state levels followed by spontaneous emission. Similar experiments were recently accomplished in Ref. 3 and 4 via  $(2)^1\Pi$  and  $(2)^3\Pi$  state mixture. Inelastic collisions of ultracold metastable RbCs molecules with Rb and Cs atoms are studied in Ref. 5. In Ref. 6, the ultracold RbCs species have been driven from the  $a^3\Sigma^+$  state to their vibronic ground state  $X^1\Sigma^+(v'' = 0, J'')$  by “pump” - “dump” pulsed lasers technique via the  $c(2)^3\Sigma^+$  intermediate state. In Refs. 7 and 8 RbCs was considered as a prototype heteronuclear molecule for simulating its production in a deeply bound  $X^1\Sigma^+$  state in ultracold conditions using PA with laser pulses via  $A(2)^1\Sigma^+$  and  $b(1)^3\Pi$  states that are strongly mixed by a spin-orbit (SO) interaction. The Feshbach resonances in an ultracold Rb-Cs mixture were observed and studied in Refs. 9–11 in order to identify suitable pathways to transform the initial Feshbach state to the absolute rovibronic ground state  $X^1\Sigma^+(v'' = 0, J'' = 0)$ .

The above mentioned intensive efforts to produce ultracold ground state RbCs molecules motivate work to extend and elaborate the knowledge of its excited electronic states. Rather extensive theoretical studies of the RbCs molecule, including potential energy curves (PECs) obtained by all-

electron calculations, have been performed in Refs. 12–17. In particular, the  $\Lambda$ -splittings for the  $(2, 4)^1\Pi$  states were calculated in Ref. 15. At the same time, the experiment-based spectroscopic information is definitely insufficient. To the best of our knowledge, the following excited states of RbCs have been studied till now by various spectroscopy methods. The strongly mixed lowest excited  $A(2)^1\Sigma^+ - b(1)^3\Pi$  states were studied by Fourier-transform spectroscopy (FTS) of laser induced fluorescence (LIF) in Refs. 18 and 19, which allowed to construct the deperturbed potentials; the SO coupling matrix element functions were determined in Ref. 19. In Ref. 20 molecular constants (Dunham coefficients) and RKR potentials for the electronically excited  $(2, 4, 5)^1\Pi$  and  $(3, 7)^1\Sigma^+$  states have been obtained by LIF-FTS method in the energy regions  $20\,000$ – $22\,000\text{ cm}^{-1}$  and  $13\,000$ – $15\,000\text{ cm}^{-1}$ . Spectroscopic data on the  $(5)^1\Sigma^+$  state can be found in Ref. 21. Information on the  $(4)^1\Sigma^+$ ,  $(3)^1\Pi$ , and  $(1)^3\Delta$  states obtained from the high-resolution resonance-enhanced two-photon ionization (RE2P) spectroscopy of RbCs in a molecular beam is contained in Ref. 22 and 23. The  $(4)^1\Sigma^+$  state data from Ref. 23 were amended by the FTS data and reduced to a PEC in Ref. 24. Fragmentary data on the  $c(2)^3\Sigma^+$  state and perturbation analysis can be found in Ref. 25.

As can be seen, the lowest  $^1\Pi$  state, namely the  $B(1)^1\Pi$  state ( $B$ -state for short), which is approaching the  $\text{Rb}(5S_{1/2}) + \text{Cs}(6P_{3/2})$  limit of separated atoms, see Fig. 1, is not mentioned in the list (apart of its analysis as a perturber of the  $c(2)^3\Sigma^+$  state in Ref. 25). This motivates the goal of the present study: to apply high-resolution spectroscopy to the  $B(1)^1\Pi$  state in the RbCs molecule and to use the data for construction of empirical PEC, focusing on description of the low-lying levels. It is worth mentioning that this state has been already exploited in our previous study of the  $a^3\Sigma^+$  state.<sup>26</sup> What is more, since the term values of  $X$ - and  $a$ -states

<sup>a)</sup>ferber@latnet.lv

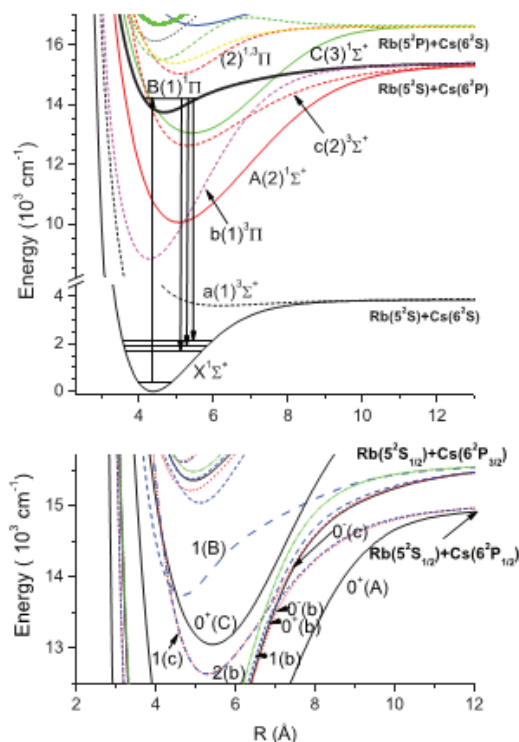


FIG. 1. Scheme of potential energy curves of the low-lying electronic states of the RbCs molecule based on Hund's case "a" calculations in Ref. 13 (upper panel) and on Hund's case "c" calculations in Ref. 14 (lower panel; here, the letters at notations refer to the Hund's case "a").

were obtained in Ref. 26 from the  $B \rightarrow X$ ;  $a$  LIF-FTS spectra in the Laser Center, University of Latvia, part of the necessary spectra was already in hand. The task was facilitated by the existing accurate FTS-based ground  $X$ -state PEC in Refs. 26 and 27.

Although the strong SO coupling between  $B(1)^1\Pi$ ,  $b(1)^3\Pi$ , and  $c(2)^3\Sigma^+$  states provides a suitable optical route from the  $a$ -state to the  $X$ -state, it also makes it difficult to reduce term energy data to a set of parameters for the  $B$ -state if the influence of others is neglected. This situation also arises in other Cs containing diatomics, such as NaCs<sup>28,29</sup> and KCs.<sup>30</sup>

## II. EXPERIMENT

The experimental setup was the same as used in our previous RbCs studies.<sup>19,26</sup> In short, RbCs molecules were produced in a linear heat-pipe filled with 10 g of rubidium (natural mixture of <sup>87</sup>Rb and <sup>85</sup>Rb isotopologues) and 7 g of cesium at temperature about 290 °C and were excited in a  $B(1)^1\Pi(v', J') \leftarrow X(v'', J'' = J', J' \pm 1)$  transition ( $B \leftarrow X$  for short) by a diode laser radiation. Pierced mirror was used to send backward LIF onto the input aperture of Fourier-transform (FT) spectrometer Bruker IFS-125HR. Spectra were recorded at instrumental spectral resolution 0.03 cm<sup>-1</sup>. The instrumental uncertainty of line position is estimated as 0.003 cm<sup>-1</sup>, being 0.1 of the linewidth. For ex-

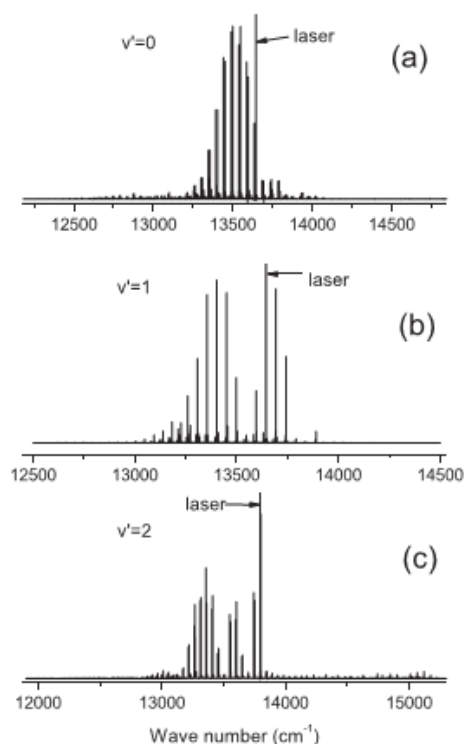


FIG. 2. Examples of RbCs  $B \rightarrow X$  LIF spectra from  $v' = 0, 1$ , and  $2$ , which contain one strong LIF progression. Laser excitation frequency for the  $B$ -state ( $v', J'$ -level are: (a) 13 644.754 cm<sup>-1</sup> for (0, 153); (b) 13 643.94 cm<sup>-1</sup> for (1, 127); (c) 13 795.015 cm<sup>-1</sup> for (2, 89). All three spectra contain also several much weaker progressions. No spin-forbidden transitions to the  $a^3\Sigma^+$  state are observed.

citation we used a diode laser with 705 nm or 730 nm laser diode installed in a home-made external resonator. The exciting laser frequency was measured by HighFinesse WS6 wavemeter with accuracy of 0.015 cm<sup>-1</sup>; it varied from 13 610 to 13 860 cm<sup>-1</sup> for 730 nm diode and from 14 063 to 14 223 cm<sup>-1</sup> for 705 nm diode. Laser output power before the heat-pipe entrance window varied from 20 to 30 mW. A photomultiplier (Hamamatsu) operated at room temperature was used as a detector for about 65% of spectra. For the levels giving LIF to the  $a^3\Sigma^+$  state an InGaAs or silicon photodiode operating at room temperature were used as detectors.

LIF progressions of either  $Q$  or  $PR$  type have been observed, as expected<sup>31</sup> for a  $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma^+$  transition. The energy range of the excited levels allowed us to suggest, basing on *ab initio* calculations (see Fig. 1), that the excited levels belong to the  $B(1)^1\Pi$  state. Examples of the obtained LIF spectra from the low-lying  $v'$ -levels of the  $B(1)^1\Pi$  state are presented in Fig. 2. In a number of spectra from  $v' \geq 3$  we have observed LIF progressions  $B \rightarrow a$  also to the ground triplet  $a(1)^3\Sigma^+$  state, see, for instance, Figs. 2 and 3 in Ref. 26.

## III. DATA ANALYSIS

The assignment of the excited  $B(1)^1\Pi(v', J')$  levels was accomplished as follows. First, a rotational assignment

was made basing on the ground state PEC from Ref. 26. The ground state vibrational quantum number  $v_i''$  was obtained from a  $B(1)^1\Pi(v', J') \rightarrow X^1\Sigma^+(v_i'', J'')$  LIF progression simulation. The excited state vibrational quantum number  $v'$  for low-lying  $v'$ -levels could be identified from a LIF intensity distribution, assuming that the number of LIF intensity minima is equal to  $v'$ .<sup>31</sup> Examples of LIF intensity distribution presented in Fig. 2 for three lowest observed  $v'$ -levels proves the  $v'$  identification. As soon as the transition  $B(1)^1\Pi(v', J') \rightarrow X^1\Sigma^+(v'', J'')$  was identified, the energy of the excited level  $E(v', J')$  was obtained by adding the respective frequencies  $\nu_{(v', J') \rightarrow (v'', J'')}$  of about 4 to 6 transitions from the FT LIF spectra to the corresponding ground  $X$ -state term value  $E(v'', J'')$ , which has been calculated from the PEC in Ref. 26. The uncertainty of the excited state energy consists of the instrumental uncertainty of line position measurements, the uncertainty of the ground state energy being about  $0.003 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>26</sup> and the  $0.008 \text{ cm}^{-1}$  uncertainty caused by excitation that is possibly shifted within the Doppler profile of absorbing transition, with its full width at half maximum being about  $0.016 \text{ cm}^{-1}$ . As a result, the overall uncertainty of an upper  $E(v', J')$  term value energies was conservatively estimated as  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

An admixture of argon as buffer gas in the heat-pipe allowed us to observe a rich pattern of rotational satellites as additional spectral lines in the vicinity of strong "parent" lines originating from a directly excited level, see Fig. 3 as an example. Such satellite lines, which are appearing due to collision induced population transfer to rotational levels adjacent to the excited rovibronic level, allowed us to considerably enrich the number of obtained term values. What is more, population transfer to the different (*eff*)-symmetry sublevels took place as well, thus leading to *P*, *R*, and *Q* transitions. Indeed, as can be seen in Fig. 3, besides collision satellites from the same symmetry *e*-levels (*P*- and *R*-branches), the satellites from the different symmetry *f*-levels (*Q*-branch) are observed. This made it possible to determine the  $\Lambda$ -splitting between

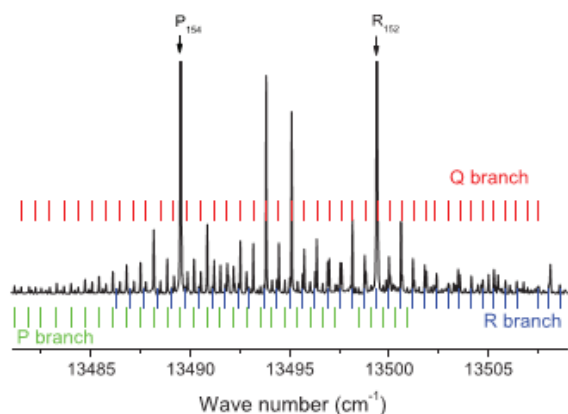


FIG. 3. A zoomed in fragment of the spectrum shown in Fig. 2(a) demonstrating rotational relaxation. The directly excited LIF lines (shown by arrows) correspond to the  $B(1, 153) \rightarrow X(4, 152; 154)$  transition. *Q*-, *P*-, and *R*-lines from the levels populated by collisions are marked by bars below the spectrum.

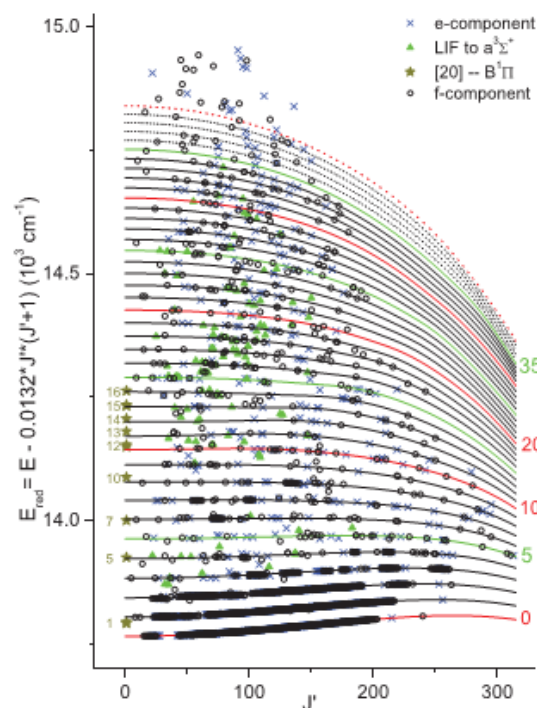


FIG. 4.  $J'$ -dependence of the experimental term values of  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  in the reduced energy scale  $E_{\text{red}} = E - 0.0132J'(J'+1)$  ( $v'$ -numbering is shown on the right side). Green triangles mark the levels from which LIF to the  $a(1)^3\Sigma^+$  state was observed. Stars above  $J' = 0$  presents the data from Ref. 25, which are identified as  $v'$ -levels of the  $B(1)^1\Pi$  state (their  $v'$  numbers are marked nearby). Lines are calculated from the present PEC. Dotted lines are extrapolation.

*e*- and *f*-sublevels. Here, due to the cancellation of Doppler shift in the energy differences of a particular rotational pattern originating from the same directly excited level, the uncertainty of  $\Lambda$ -splitting is estimated as about  $0.005 \text{ cm}^{-1}$ . On the contrary, if the energy of *e*- and *f*-sublevels for a particular ( $v', J'$ ) rovibronic level is determined from different spectra, the  $\Lambda$ -splitting uncertainty might reach up to  $0.015 \text{ cm}^{-1}$ .

Summarizing, about 160 FT spectra have been recorded. The identified spectra provided us 979 LIF progressions for the most abundant  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  isotopologue, including 558 *Q*-type progressions originating from *f*-symmetry sublevels and 421 *P*- and *R*-type progressions originating from *e*-symmetry levels. It is notable that the LIF spectra from 201 of the directly excited levels contained both  $B \rightarrow X$  and  $B \rightarrow a$  progressions, therefore the respective levels should be considered as perturbed by the SO interaction with a triplet state. In total, 2081 rovibronic ( $v', J'$ ) term values of the  $B(1)^1\Pi$  state of the  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  isotopologue have been obtained in the energy range from  $13770$  to  $15200 \text{ cm}^{-1}$ . Fig. 4 presents the obtained term values, which are plotted in a reduced scale as dependent on  $J'$ . Besides, we have observed 439 LIF progressions yielding 583 term values for the  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  isotopologue, see Ref. 32. Since they were, most often, weaker than the  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  progressions, the rotational relaxation was rarely observed. A list of all experimental  $B(1)^1\Pi$  state term



TABLE I. List of the grid points  $U(R)$  of the IPA potential for the  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$   $B(1)^1\Pi$  state. Energies are given with respect to the minimum of the ground state.

$R$ (Å)	$U$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
3.55	16 716.078
3.65	16 111.090
3.76	15 564.671
3.86	15 157.185
3.97	14 800.950
4.07	14 530.371
4.18	14 299.836
4.29	14 110.440
4.39	14 071.068
4.47	13 888.589
4.55	13 800.746
4.66	13 756.971
4.76	13 746.751
4.87	13 761.915
4.97	13 794.050
5.13	13 871.758
5.29	13 969.069
5.45	14 073.051
5.61	14 173.995
5.93	14 353.945
6.24	14 499.311
6.56	14 617.943
6.88	14 731.564
7.50	14 908.715
8.00	15 070.333
8.50	15 164.556
9.00	15 275.764

values is given in Table I for  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  and Table II for  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  of the supplementary material.<sup>32</sup> We should note here, that some  $(v', J')$  term values, especially for  $v' \in [0, 2]$  were obtained from more than one (sometimes up to 4) spectra, and for such levels the supplementary material contain an averaged term value.<sup>32</sup>

Figure 4 demonstrates that only three lowest rovibrational levels with  $v' \in [0, 2]$  contain systematic, mostly continuous  $J'$ -level data covering a wide range of  $J'$  up to about 220, while higher term values, especially above  $13\,900\text{ cm}^{-1}$  are fragmentary and not uniformly distributed over  $J'$ . Though LIF to the  $a(1)^3\Sigma^+$  state was detected only from the levels  $v' \geq 3$ , which are above ca.  $13\,850\text{ cm}^{-1}$ , the lowest vibrational levels  $v' \in [0, 2]$  exhibit numerous local perturbations as well.

TABLE II. The  $q_0$  and  $q_1$  values (in  $\text{cm}^{-1}$ ) fitted for the  $v' \in [0, 2]$  levels of the  $B(1)^1\Pi$  state of  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ .

$v'$	$q_0$ ( $10^{-7}$ )	$q_1$ ( $10^{-12}$ )
0	$1.46 \pm 0.70$	$7.1 \pm 2.3$
1	$3.87 \pm 0.68$	$2.8 \pm 1.8$
2	$-5.91 \pm 1.43$	$3.9 \pm 0.5$

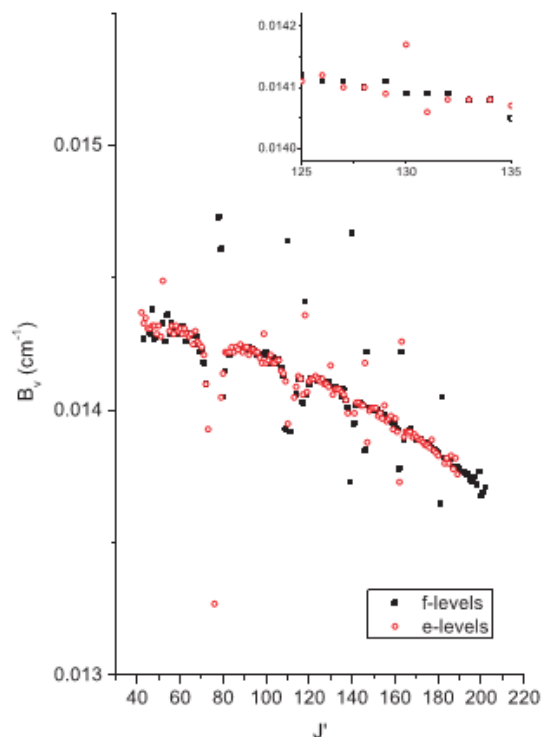


FIG. 5.  $J'$ -dependence of the rotational constant  $B_{v'}$  for  $v' = 0$ . Inset demonstrates a relatively weak perturbation of  $e$ -component centered at  $J' = 130$ .

In order to identify local perturbations, we checked  $J'$ -dependence of the effective rotational constant  $B_{v'}$ :

$$B_{v'}(J') \approx \frac{E(v', J'+1) - E(v', J')}{2(J'+1)}. \quad (1)$$

The respective  $B_{v'}(J')$  dependence for  $v' \in [0, 2]$  can be found in Ref. 32 and is presented for  $v' = 0$  in Fig. 5. As can be seen, pronounced perturbations around  $J'_p = 76, 110, 118, 140, 147,$  and  $162$  take place for both  $e$ - and  $f$ -components. At  $J' = 182$ , where it seems that only the  $f$ -component is perturbed, we just have no data for the  $e$ -component. At less pronounced perturbations (not clearly distinguishable in the figure due to the scaling) around  $J'_p = 99, 130, 155,$  and  $177$  only the  $e$ -component is perturbed. These perturbations are of interest since they are pointing to a local rotational interaction with a  $^1\Sigma^+$  state,<sup>33</sup> which in our case is the  $C^1\Sigma^+$  state (see Fig. 1, upper panel).

## IV. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Pointwise PEC construction

The “spline-pointwise” inverted perturbation approach (IPA) fitting procedure<sup>34,35</sup> was applied for obtaining an empirical  $B^1\Pi$  state PEC. We used the term values data for the more abundant  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  isotopologue. In the initial fit only the data for  $v' \in [0, 2]$  were included for which the abundant systematic over  $J'$  data allowed us to select the less perturbed levels. In doing so, the term values with  $B_{v'}(J')$  dropping

out from the smooth behavior (see, for instance, Fig. 5) were excluded from the fit. Only the  $f$ -components were included since they provide a sufficient amount of such data and are non-interacting with the  $C^1\Sigma^+$  state. As a result, 358 rovibrational level energies with  $v' \in [0, 2]$  were included in the initial fit, see Table III in Ref. 32, covering  $J' \in [24, 228]$ . It appeared, that the difference between observed and calculated from the PEC energy for the levels included in the fit does not exceed  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  for  $v' = 0$ ,  $0.15 \text{ cm}^{-1}$  for  $v' = 1$ , and  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  for  $v' = 2$ .

In order to construct an extended PEC, we added step by step to the fit the term values for  $v' \in [3, 35]$ . For each  $v'$  we excluded the term values for a particular  $J'$ , which were obviously dropping out by more than  $4 \text{ cm}^{-1}$  from the smooth behaviour mapped out by the majority of the points for this  $v'$ . Since for  $v' \in [3, 35]$  the expected  $\Lambda$ -splittings are substantially smaller than the dispersion of term values, both  $e$ - and  $f$ -components were included in the fit in order to extend the massive of fitted data. As a result, the final fit contains 1040 term values, which are presented in Table III in Ref. 32 along with the uncertainties for performing a weighted fit.

The resulted IPA PEC includes 27 grid points, which are presented in Table I and also in Table IV in Ref. 32. The  $R$ -range from  $3.55$  to  $9.00 \text{ \AA}$  of the grid points is minimal necessary to reproduce energies and wave functions of the levels used in the fit. The number of grid points was taken as minimal as possible to fulfill the condition that the cubic splines provide a “physical” behavior of the PEC. It reproduces the fitted term values with a standard deviation (sd)  $0.95 \text{ cm}^{-1}$ , which significantly exceeds the uncertainty of experimental term values. In particular, for  $v' \in [3, 35]$ , about 20% of the data are reproduced with the accuracy better than  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , whereas about 70% of the data are reproduced with the accuracy of about  $1 \text{ cm}^{-1}$ , see Table III in Ref. 32.

## B. Description of low vibrational levels $v' \in [0, 2]$

The obtained PEC reproduces the low vibrational levels  $v' \in [0, 2]$  with sd  $0.08 \text{ cm}^{-1}$ , which is closer to the experimental uncertainty of term values and is much smaller than the sd of the total fit. Moreover, for  $v' = 0$  the experimental term values included in the fit are described with better accuracy, yielding sd of  $0.015 \text{ cm}^{-1}$ . This can be explained by increasing the strength of perturbations when  $v'$  is growing from 0 to 2, as demonstrated in Fig. 6. Indeed, one can see that for  $v' = 0$  the absolute value of deviation of experimental term values  $E_{obs}$  from their predicted position  $E_{calc}$  at identified centers of perturbation does not exceed  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ , while reaching up to  $0.8 \text{ cm}^{-1}$  for  $v' = 1$  and  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  for  $v' = 2$ .

In order to demonstrate how the massive of observed  $e$ -components for  $v' \in [0, 2]$  is reproduced by the constructed PEC, we examined the  $J'$ -dependence of  $\Lambda$ -doubling constant, or  $q$ -factor  $q(v')J'(J' + 1) = E_e(v', J') - E_f(v', J')$ .<sup>31,33</sup> First we fitted the  $q$ -values for each  $v'$  by a function of  $J'$ :

$$q = q_0 + q_1 J'(J' + 1). \quad (2)$$

The  $q_0$  and  $q_1$  values obtained from the fit are given in Table II. They allowed us to calculate  $\Lambda$ -splittings, which

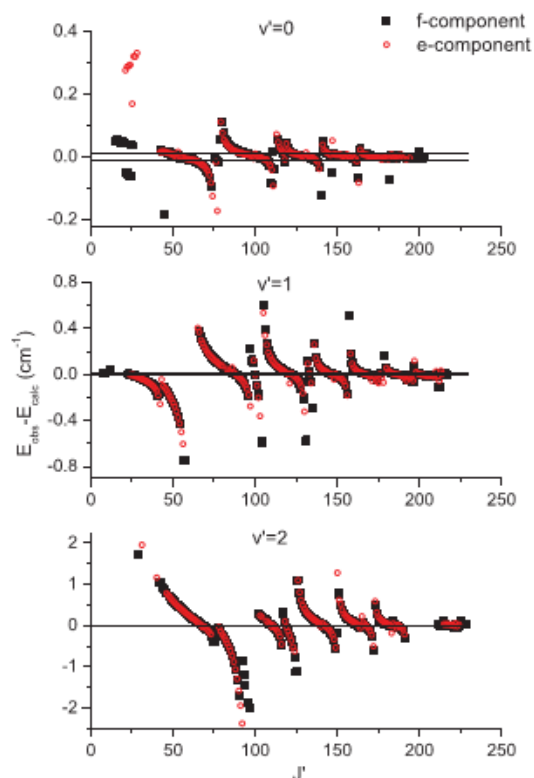


FIG. 6.  $J'$ -dependence of the differences between the measured  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  term values  $E_{obs}$  and their counterparts  $E_{calc}$  calculated using the data from Tables I and II. Horizontal lines indicate the experimental uncertainty  $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

were added to the respective  $f$ -level energies obtained from the PEC, yielding calculated  $e$ -level energies  $E_{calc}$ . The difference between  $E_{calc}$  and the respective experimental  $e$ -level energies  $E_{obs}$  for  $v' \in [0, 2]$  can be viewed in Fig. 6.

We have also derived, by fitting, the molecular constants for separate  $v'$ -levels (as it is done, for example, in Ref. 36 for the  $B(1)^1\Pi$  state of NaRb), which represent the rovibronic term energy in the following way:

$$E(v', J') = E_v + B_v[J'(J' + 1) - \Lambda^2] - D_v[J'(J' + 1) - \Lambda^2]^2 + H_v[J'(J' + 1) - \Lambda^2]^3 + L_v[J'(J' + 1) - \Lambda^2]^4, \quad (3)$$

where  $\Lambda = 1$ . The obtained molecular constants for a particular  $v'$  are presented in Table III. It can be seen that the uncertainty increases with  $v'$ , which can be explained by increasing of perturbation strength for higher  $v'$  (see Fig. 6). It is important to stress that, as follows from Table III, the energy spacing between vibrational levels  $E_1 - E_0$  is smaller than  $E_2 - E_1$ , while it should obviously be the opposite for PECs with a Morse-like shape.<sup>31</sup>



TABLE III. Molecular constants for low-lying  $v'$ -levels of the  $B(1^1\Pi)$  state of  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ . The  $J'$ -range, the number of term energies ( $N$ ) and the standard deviation ( $sd$ ) are also presented. All constants are given in  $\text{cm}^{-1}$ .

$v'$	$E_{v'}$	$B_{v'}$	$D_{v'}(10^6)$	$H_{v'}(10^{13})$	$L_{v'}(10^{19})$	$J'$ -range	$N$	$sd$
0	13766.112(5)	0.0144(1)	0.797(5)	-0.0325(85)	...	46–202	105	0.010
1	13804.868(15)	0.0143(5)	0.912(42)	0.3894(1400)	-0.46002(15000)	24–216	103	0.038
2	13844.102(46)	0.0141(8)	0.637(38)	-0.1870(490)	...	57–227	52	0.082

### C. Discussion

Figure 7 demonstrates a comparison between the present empirical PEC and its theoretical counterparts<sup>13,14</sup> for the  $B^1\Pi$  state in RbCs. Dotted lines represent difference-based PECs obtained by adding the respective difference between *ab initio*  $B^1\Pi$  and ground state PECs to the empirical ground state PEC from Ref. 26.

As can be seen the difference-based PEC better reproduce the empirical  $R_e$  value, while  $T_e$  from *ab initio* calculations is more consistent with the present study. For large  $R$  the present PEC does not contradict the behavior of the theoretical PEC<sup>14</sup> calculated in Hund's case "c", which converges to the  $\text{Rb}(5^2S_{1/2}) + \text{Cs}(6^2P_{3/2})$  asymptotic limit. In the Hund's case "a" the theoretical PEC converges to the center of gravity of the  $\text{Rb}(5^2S) + \text{Cs}(6^2P)$  asymptote. The inflection in the empirical PEC appears around  $R = 4.4 \text{ \AA}$  being in line with the unusual behaviour of  $E_{v'}$  in Table III. Increasing the number of the PEC grid points have almost no influence on the shape and position of the inflection. Such behaviour of PEC is additionally supported by a satisfactory description of the  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  data, which were not included in the fit (see Fig. 8). We believe that this peculiarity is caused by avoided crossing of two  $\Omega = 1$  ( $B$  and  $c$ ) PECs, see lower panel of Fig. 1. The present empirical PEC is an effective one. It reflects the  $B^1\Pi$  character in the vicinity of  $R_e = 4.75 \text{ \AA}$ , while the inner wall becomes more steep for smaller  $R_{in}$  thus reflecting the

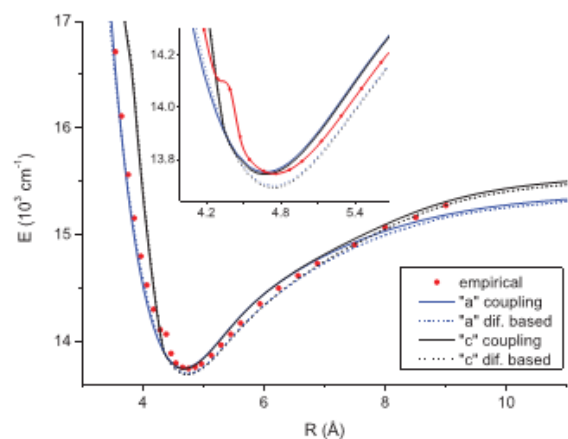


FIG. 7. Present empirical and *ab initio* PECs of the  $B^1\Pi$  state: red points – present empirical, black solid line – *ab initio* calculations<sup>14</sup> in Hund's "c" coupling case, solid blue line – *ab initio* calculations<sup>13</sup> in Hund's "a" coupling case. Dotted lines represent the respective difference-based PECs: black – for Hund's "c" coupling case,<sup>14</sup> blue – for Hund's "a" coupling case.<sup>13</sup> Inset shows PECs close to their minima.

influence of the  $c^3\Sigma^+$  state being the strongest in the avoided crossing region. At higher energies, when  $R_{in}$  is further diminishing, the SO interaction becomes weaker, and the behaviour of the empirical PEC again acquires the  $B^1\Pi$  character, thus leading to an inflection in the PEC. It seems from Figs. 7 and 1 that the position  $R_e$  of the respective avoided crossing point predicted by Ref. 14 supports this result, though it might be slightly underestimated. On the other hand, the  $R_e$  value at about  $4.6 \text{ \AA}$  predicted in Ref. 16 is slightly too large.

Table IV presents a comparison of the  $T_e$  and  $R_e$  of the  $B(1^1\Pi)$  state obtained in present study with the respective constants derived from the partially deperturbed empirical PEC<sup>25</sup> and from *ab initio* calculations.<sup>12–15,17</sup> The present empirical  $T_e$  value yields the dissociation energy  $D_e = 1822.03(8) \text{ cm}^{-1}$  when subtracted from the asymptotic atomic limit of  $\text{Cs}(6^2P_{3/2})$ , which is the sum of atomic resonance transition frequency  $11\,732.3071 \text{ cm}^{-1}$ <sup>17</sup> and the RbCs X-state dissociation energy  $3836.373(40) \text{ cm}^{-1}$ .<sup>26</sup>

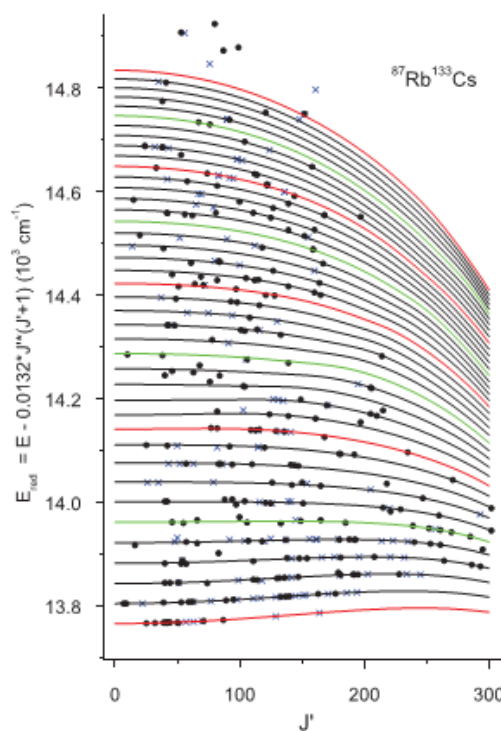


FIG. 8.  $J'$ -dependence of present experimental term values of  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  in the reduced energy scale  $E_{red} = E - 0.0132J'(J' + 1)$ . Lines are calculated from the present empirical PEC. Red lines mark vibrational levels  $v' = 0, 10, 20, 30, 40$ . The symbols are the same as in Fig. 4.

TABLE IV. Comparison of molecular constants of the  $B(1)^1\Pi$  state of  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  obtained in the present work with their counterparts obtained from perturbation analysis<sup>25</sup> and by *ab initio* calculations.<sup>12-15,17</sup>  $T_e$  and  $\omega_e$  in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $R_e$  in Å,  $a$  — the  $\omega_e$  value is roughly estimated by a fit of vibrational differences, though its meaning is ambiguous because of negative anharmonicity.

	Experiment			Theory			
	Present	Ref. 25	Ref. 13	Ref. 14	Ref. 12	Ref. 15	Ref. 17
$T_e$	13 746.65(4)	13 736.3(6)	13 753	13 743	14 152	13 814	13 750
$\omega_e$	(38–40) <sup>a</sup>	36.1	38.62	40.8	33.16	35.04	37.0
$R_e$	4.751	4.672	4.676	4.616	4.747	4.72	4.79

It should be pointed out that the present experimental  $T_e$  and  $\omega_e$  values in Table IV substantially exceed their empirical counterparts reported in Ref. 25, which were determined during a preliminary analysis based on multichannel deperturbation treatment of the  $c(2)^3\Sigma^+ - b(1)^3\Pi - B(1)^1\Pi$  system. It should be noted that the fitted in Ref. 25 term values were obtained using excitation spectra  $c(2)^3\Sigma^+ - b(1)^3\Pi - B(1)^1\Pi \leftarrow a(1)^3\Sigma^+$  of ultracold RbCs from near-dissociation  $a^3\Sigma^+$  rovibronic levels populated by photoassociation. The authors mention  $\pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$  inaccuracy due to the uncertainty of the  $a$ -state energy. As can be seen from Fig. 4 (see stars), the  $B$ -state  $v'$ -assignment suggested in Ref. 25 is incorrect. This proves the complexity of deperturbation task and the necessity of substantially extended and more uniform set of high accuracy experimental data including those for  $c(2)^3\Sigma^+$  and  $b(1)^3\Pi$  states.

To additionally test the obtained PEC, we added the term energies calculated from PEC to the data field of the  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  isotopologue, see Fig. 8. As can be seen from the figure, the description of term values of the  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  isotopologue for  $v' \in [0, 35]$  does not differ much from the description of the  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  isotopologue, see Fig. 4. Therefore, the description of the observed data for  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  by the present pointwise PEC (see Table I) can be considered as satisfactory.

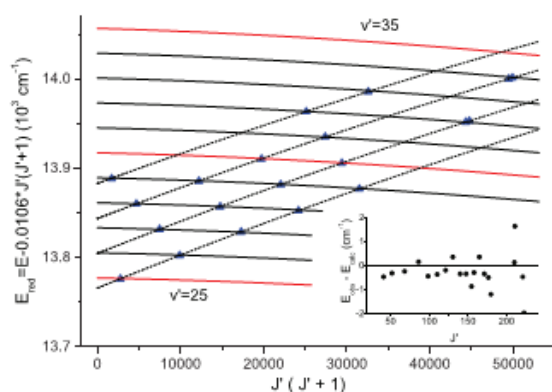


FIG. 9. The  $J'(J'+1)$ -dependence of local perturbation centers at  $J'_p$  of  $e$ -component only for  $v_B \in [0, 3]$  (triangles). Solid lines correspond to the calculations based on Ref. 20 for  $v'_C \in [25, 35]$ . Dashed lines are calculated from the present  $B(1)^1\Pi$  state PEC. Inset shows the difference between measured  $E_{obs}$  and calculated  $E_{calc}$  term values.

The weak local perturbations in which only  $e$ -component is perturbed allowed us to check the hypothesis of a manifestation of interaction with the  $C(3)^1\Sigma^+$  state (see Fig. 1). Such perturbations were distinguished for the  $B(1)^1\Pi$  state vibrational levels  $v'_B \in [0, 3]$ ; their centers are depicted in Fig. 9. Here, solid lines are the  $C(3)^1\Sigma^+$  state energies obtained for  $v'_C \in [25, 35]$  using the Dunham coefficients from Ref. 20. It should be noted that the data from Ref. 20 are based on measured term values for  $v'_C \leq 21$ . The inset in Fig. 9 shows the difference between measured ( $E_{obs}$ ) and calculated ( $E_{calc}$ ) term values. As can be seen, this difference is mainly within  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ , which confirms ascribing the perturbations to a local rotational  $B(1)^1\Pi - C(3)^1\Sigma^+$  interaction. Possibly, changing sign of the  $q_0$ -factor for  $v' = 2$ , see Table II, is connected with the crossing of  $B$ - and  $C$ -states.

## V. CONCLUDING REMARKS

The  $B(1)^1\Pi$  state of the RbCs molecule was studied by resolving the  $B(1)^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  LIF by high resolution FT spectrometer. The abundant data field, see Ref. 32, of 2664 rovibronic term values of  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  and  $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  belonging to the mixed  $B(1)^1\Pi - c(2)^3\Sigma^+ - b(1)^3\Pi$  system, within energy range 13 770–15 200  $\text{cm}^{-1}$ , was obtained with the average accuracy about  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ . It appeared possible to construct a pointwise PEC in the  $R$ -range from 3.55 to 9.00 Å by including in the fit the less perturbed data for vibrational levels  $v' \in [0, 35]$  of the  $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$  isotopologue; the fitted data are reproduced with sd of  $0.95 \text{ cm}^{-1}$ .

The term values of low-lying levels  $v' \in [0, 2]$  are described with much better accuracy yielding sd of  $0.08 \text{ cm}^{-1}$ . Local perturbations caused by the rotational interaction with the near-lying  $C(3)^1\Sigma^+$  state have been identified. The next step of the study would have to include a deperturbation of the strongly mixed  $B - c - b$  system, which demands more systematic spectroscopic data set, especially of the triplet  $c(2)^3\Sigma^+$  and  $b(1)^3\Pi$  states.

## ACKNOWLEDGMENTS

We want to thank A. V. Stolyarov and E. A. Pazyuk for numerous helpful advices. We are indebted to A. Pashov for providing his software for IPA PEC fitting and spectra analysis, and to E. Tiemann for his program for Dunham constants fit. We would like to thank A. Kruszins for his help in experiment and V. Zuters for

participating in data processing. The support from ERAF Grant No. 2010/0242/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/036 is gratefully acknowledged.

- <sup>1</sup>*Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications*, edited by R. Krems, W. C. Stwalley, and B. Friedrich (Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2009).
- <sup>2</sup>A. J. Kerman, J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 153001 (2004).
- <sup>3</sup>N. Bouloufa-Maafa, M. Aymar, O. Dulieu, and C. Gabbanini, *Laser Phys.* **22**, 1502 (2012).
- <sup>4</sup>Z. Ji, H. Zhang, J. Wu, J. Yuan, Y. Yang, Y. Zhao, J. Ma, L. Wang, L. Xiao, and S. Jia, *Phys. Rev. A* **85**, 013401 (2012).
- <sup>5</sup>E. R. Hudson, N. B. Gilfoy, S. Kotochigova, J. M. Sage, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 203201 (2008).
- <sup>6</sup>J. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 203001 (2005).
- <sup>7</sup>S. Ghosal, R. J. Doyle, C. P. Koch, and J. M. Hutson, *New J. Phys.* **11**, 055011 (2009).
- <sup>8</sup>B. E. Londoño, J. E. Mahecha, E. Luc-Koenig, and A. Crubellier, *Phys. Rev. A* **80**, 032511 (2009).
- <sup>9</sup>K. Pilch, A. D. Lange, A. Prantner, G. Kerner, F. Ferlaino, H.-C. Nagerl, and R. Grimm, *Phys. Rev. A* **79**, 042718 (2009).
- <sup>10</sup>H. W. Cho, D. J. McCarron, D. L. Jenkin, M. P. Koppinger, and S. L. Cornish, *Eur. Phys. J. D* **65**, 125 (2011).
- <sup>11</sup>T. Takekoshi, M. Debatin, R. Rameshan, F. Ferlaino, R. Grimm, H.-C. Nagerl, C. R. Le Sueur, J. M. Hutson, P. S. Julienne, S. Kotochigova, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **85**, 032506 (2012).
- <sup>12</sup>D. Pavolini, T. Gustavsson, F. Spiegelmann, and J. P. Daudey, *J. Phys. B* **22**, 1721 (1989).
- <sup>13</sup>A. R. Allouche, M. Korek, K. Fakherddin, A. Chaaan, M. Dagher, F. Taher, and M. Aubert-Frécon, *J. Phys. B* **33**, 2307 (2000).
- <sup>14</sup>H. Fahs, A. R. Allouche, M. Korek, and M. Aubert-Frécon, *J. Phys. B* **35**, 1501 (2002).
- <sup>15</sup>A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, O. Docenko, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Auzinsh, M. Tamanis, and R. Ferber, *Phys. Rev. A* **71**, 012510 (2005).
- <sup>16</sup>S. Kotochigova and E. Tiesinga, *J. Chem. Phys.* **123**, 174304 (2005).
- <sup>17</sup>I. S. Lim, W. C. Lee, Y. S. Lee, and G.-H. Jeung, *J. Chem. Phys.* **124**, 234307 (2006).
- <sup>18</sup>T. Bergeman, C. E. Fellows, R. F. Gutterres, and C. Amiot, *Phys. Rev. A* **67**, 050501 (2003).
- <sup>19</sup>O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, T. Bergeman, S. Kotochigova, A. V. Stolyarov, A. de Faria Nogueira, and C. E. Fellows, *Phys. Rev. A* **81**, 042511 (2010).
- <sup>20</sup>T. Gustavsson, C. Amiot, and J. Vergès, *Mol. Phys.* **64**, 293 (1988).
- <sup>21</sup>Y. Yoon, Y. Lee, T. Kim, J. Ahn, Y. Jung, B. Kim, and S. Lee, *J. Chem. Phys.* **114**, 8926 (2001).
- <sup>22</sup>B. Kim and K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 271 (1993).
- <sup>23</sup>B. Kim and K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **100**, 1849 (1994).
- <sup>24</sup>A. F. Nogueira, C. E. Fellows, and T. Bergeman, *J. Chem. Phys.* **129**, 136101 (2008).
- <sup>25</sup>T. Bergeman, A. J. Kerman, J. Sage, S. Sainis, and D. DeMille, *Eur. Phys. J. D* **31**, 179 (2004).
- <sup>26</sup>O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **83**, 052519 (2011).
- <sup>27</sup>C. E. Fellows, R. F. Gutterres, A. P. C. Campos, J. Vergès, and C. Amiot, *J. Mol. Spectrosc.* **197**, 19 (1999).
- <sup>28</sup>A. Grochola, P. Kowalczyk, and W. Jastrzebski, *Chem. Phys. Lett.* **497**, 22 (2010).
- <sup>29</sup>J. Zaharova, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *J. Chem. Phys.* **127**, 224302 (2007).
- <sup>30</sup>I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, and R. Ferber, *J. Chem. Phys.* **136**, 064304 (2012).
- <sup>31</sup>G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules* (D. Van Nostrand, Princeton, 1957).
- <sup>32</sup>See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4801323> for the list of the  $B(1)^1\Pi$  state energies of  $f$ -sublevels used in the fit, for the full list of experimentally obtained energies of  $B(1)^1\Pi$  state, for empirical PEC, as well as for plots of  $B_v(J')$  for  $v' \in [0, 2]$ .
- <sup>33</sup>H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules* (Academic Press, New York, 2004).
- <sup>34</sup>A. Pashov, W. Jastrzebski, and P. Kowalczyk, *Comput. Phys. Commun.* **128**, 622 (2000).
- <sup>35</sup>A. Pashov, W. Jastrzebski, and P. Kowalczyk, *J. Chem. Phys.* **113**, 6624 (2000).
- <sup>36</sup>Y.-C. Wang, M. Kajitani, S. Kasahara, M. Baba, K. Ishikawa, and H. Katō, *J. Chem. Phys.* **95**, 6229 (1991).
- <sup>37</sup>Th. Udem, J. Reichert, T. W. Hänsch, and M. Kourogi, *Phys. Rev. A* **62**, 031801 (2000).





Contents lists available at ScienceDirect

# Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jqsrt](http://www.elsevier.com/locate/jqsrt)

Journal of  
Quantitative  
Spectroscopy &  
Radiative  
Transfer

## Potential construction of the $B(1)^1\Pi$ state in KCs based on Fourier-Transform spectroscopy data



I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber\*

Laser Center, Department of Physics, University of Latvia, 19 Rainis blvd, Riga LV-1586, Latvia

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 3 June 2014

Received in revised form

2 September 2014

Accepted 5 September 2014

Available online 16 September 2014

#### Keywords:

Spin-orbit perturbations

Potential energy curve

Spectroscopy

Diatomic molecules

### ABSTRACT

The paper presents an empirical pointwise potential energy curve (PEC) of the extensively perturbed  $B(1)^1\Pi$  state of the KCs molecule constructed by applying an Inverted Perturbation Approach routine. The experimental term values in the energy range  $E(v',J') \in [14071; 15502] \text{ cm}^{-1}$  involved in the fit were based on Fourier-Transform spectroscopy data obtained with  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  accuracy from laser-induced  $B(1)^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  fluorescence spectra in the present work (654 term values) combined with 520 term values from Birzniece et al. (2012). The data set included vibrational  $v' \in [0, 35]$  and rotational  $J' \in [7, 233]$  quantum numbers covering about 85% of the potential well. The present fit reproduces the data included in the fit with a standard deviation  $0.94 \text{ cm}^{-1}$ . The empirical PEC contains an inflection at about  $R=4.1 \text{ \AA}$  that reflects the avoided crossing of two  $\Omega = 1$  states corresponding to  $B(1)^1\Pi$  and  $c(2)^3\Sigma^+$  states as predicted by *ab initio* calculations.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Creation and investigation of ultracold (below 1 mK) polar diatomic molecules have attracted a considerable interest primarily because of their usage in experiments based on strong long-range spatially anisotropic dipole-dipole interaction, see [1–3] for a review. Among most popular species are heteronuclear alkali diatomics containing a heavier Cs or Rb atom. One of the still challenging issues is to convert the weakly bound ultracold molecules produced from ultracold atoms by photoassociation (PA) or magnetoassociation, to their deeply bound rovibrational levels of the ground electronic state, presumably into the  $X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$  state. To perform this task, the efficient optical routes have to be exploited, in particular, via an intermediate excited state, which has sufficient transition

probabilities both to high-lying triplet  $a^3\Sigma^+$  state levels and to low-lying  $X^1\Sigma^+$  state levels. The  $B(1)^1\Pi$  state, due to its pronounced spin-orbit (SO) coupling to the neighboring triplet states, proved to be among appropriate candidates for realizing both the PA and the conversion steps. In particular, the authors of Ref. [4] converted ultracold RbCs from  $a^3\Sigma^+$  state into the  $X^1\Sigma^+(v=0, J)$  ground state via the  $B(1)^1\Pi$  state mixed with  $c^3\Sigma^+$  and  $b^3\Pi$  states. Ultracold LiCs  $X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$  molecules were produced using PA via the  $B(1)^1\Pi$  state [5]. More recently, NaCs molecules were produced in a deeply bound rovibrational  $X^1\Sigma^+$  state level by near-dissociation PA via the  $B(1)^1\Pi$  state [6].

These considerations motivate a need for the experiment-based information on the  $B(1)^1\Pi$  states of the heavier polar alkali diatomics, which has long been a challenging task first of all due to its numerous extensive perturbations caused by SO interaction with  $c^3\Sigma^+$  and  $b^3\Pi$  states, see Fig. 1. Such interaction is the strongest for Cs-containing alkali diatomics in which  $B(1)^1\Pi$ ,  $c^3\Sigma^+$  and

\*Corresponding author. Tel.: +371 67033754; fax: +371 67033751.  
E-mail address: [ferber@latnet.lv](mailto:ferber@latnet.lv) (R. Ferber).

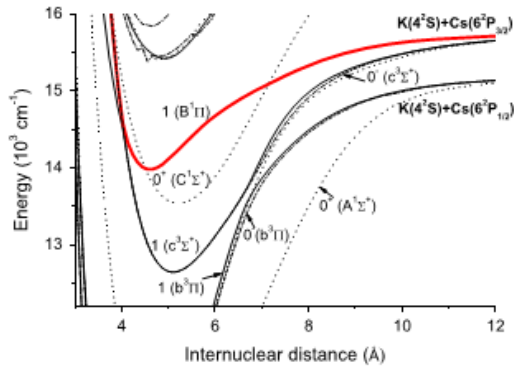


Fig. 1. Scheme of potential energy curves of the low-lying electronic states of the KCs molecule based on Hund's case "c" calculations in Ref. [12]. Symbols in brackets refer to Hund's "a" case.

$b^3\Pi$  states are converging to the  $n^2S_{1/2} + 6^2P_j$  atomic asymptote due to a very large SO interaction parameter of Cs( $6^2P_j$ ) atom, yielding the value of the atomic  $6^2P_{3/2} - 6^2P_{1/2}$  splitting as large as  $554.0382 \text{ cm}^{-1}$  [7]. The  $B(1)^1\Pi$  state was studied in NaCs [8,9], KCs [10] and RbCs [11]. The insufficient spectroscopic data on the "dark" triplet  $c$ - and  $b$ -states still prevents one from applying a deperturbation routine; thus the conventional approach is to include in potential construction a restricted amount of term values which are selected as less perturbed from the whole mass of data.

The present work is a continuation of our previous study of the  $B(1)^1\Pi$  state in KCs performed in Ref. [10]. In Ref. [10] we applied  $B(1)^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$  transitions to excite laser-induced fluorescence (LIF) spectra which were dispersed by a Fourier-transform (FT) spectrometer yielding a systematic data set of term values for rovibrational levels  $v' \in [0, 5]$  and  $J' \in [7, 233]$ . However, only a very restricted set of data for less perturbed term values with low  $v' \in [0, 3]$  has been processed. It was possible to select them by careful analysis of rotational constant  $B_v$  and  $\Lambda$ -doubling factor  $q_v$  dependences on  $v'$  and  $J'$ . As a result, the empirical pointwise potential energy curve (PEC) was constructed in [10] by applying the Inverted Perturbation Approach (IPA). This approach, as well as the fitted Dunham expansion parameters allowed us to reproduce most of the data included in the fit with the  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  standard deviation which was close to the experimental accuracy of about  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ . Though such an approach yielded rather accurate  $T_e$  and  $R_e$  values, it has been based on empirical data in a narrow energy range and leaving unprocessed the vast majority of data. Therefore the constructed PEC [10] is reliable over a very limited range of internuclear distances, approximately for  $4.2\text{--}5.4 \text{ \AA}$ .

The goal of the present study is to supplement the previous data field obtained in [10] focusing on the higher energy data and to include into a pointwise PEC construction the present and previous term values with energies corresponding up to  $v'$  of about 35. For this purpose, we reanalysed the data field obtained in [10] and performed additional measurements mostly for high  $v'$  levels. Though such a potential is expected to be of rather moderate

accuracy, it is expected to provide a valuable physical insight into the actual shape of the potential curve and to allow one to test the theoretical predictions.

## 2. Experiment

Similar to our previous experiment [10], we recorded the back-scattered  $B(1)^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  LIF of KCs molecules, which were formed in a linear heat-pipe filled with 10 g potassium and 7 g of cesium. The heat-pipe operating temperature was about  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ . For excitation we used a diode laser with 685 nm laser diode placed in a homemade resonator cavity operated in the  $14550\text{--}14730 \text{ cm}^{-1}$  frequency range. The LIF spectra were recorded with a resolution  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  using Fourier-Transform spectrometer Bruker IFS 125HR. A Hamamatsu R928 photomultiplier operated at room temperature was used as a detector. The instrumental uncertainty of line positions was estimated as 0.1 of resolution, i.e.  $0.003 \text{ cm}^{-1}$ , for lines with signal to noise ratio not less than four.

## 3. Data analysis and fitting procedure

Assignment of quantum numbers  $v', J'$  and  $J''$  for each LIF progression originating from a specific  $v', J'$  level of the  $B(1)^1\Pi$  state was exactly the same as in [10], that is, based on the high accuracy ground state PEC from [13,14]. A particular term energy  $E(v', J')$  of the excited state was obtained from an assigned progression by adding the term energy  $E(v'', J'')$  of the ground state to the frequency  $\nu_{v', J' \rightarrow v'', J''}$  of the respective LIF transition:  $E(v', J') = E(v'', J'') + \nu_{v', J' \rightarrow v'', J''}$ . In order to get rid of possible noise influence on the obtained upper state energy we used from 4 to 6 most intense lines of each progression to obtain an averaged term value of the excited state. Fig. 2 presents the entire set of term values obtained in the present study and in Ref. [10]; they can be found in Table I of Supplementary Materials [15]. The previous data from [10] are marked by grey points, while the new data are marked by red and blue points for the  $e$ - and  $f$ -sublevels, respectively. The experimental uncertainty of the term energy caused by Doppler shift and instrumental uncertainty was about  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

The construction of the  $E_v(J')$ -dependences by means of the previous PEC [10] allowed us to assign the  $v'$ -values of the  $B(1)^1\Pi$  state up to  $v' = 10$ . The assigned term values were fitted by the IPA routine [16,17] in order to get a new pointwise PEC, which was expected to be valid up to  $v' = 10$ . Using this fitted PEC we were able to assign next the levels  $v' = 11$  and 12. For a particular  $v'$  the term values  $E_v(J')$  which departed from the smooth  $J'$ -behavior by more than  $4 \text{ cm}^{-1}$  have been excluded from the further fitting. Then the fitting procedure was repeated, and in such step by step routine we managed to construct the PEC up to  $v' = 35$ .

The experimental uncertainty  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  was set as a weight of the fitted term values for  $v' \in [0, 3]$ . For  $v' > 3$  we do not have long enough  $E(J')$  dependencies and therefore we were not able to straightforwardly identify the less perturbed term values. Due to this issue, for  $v' = 4$  the uncertainty was set as  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , and for  $v' = 5$  it was set as

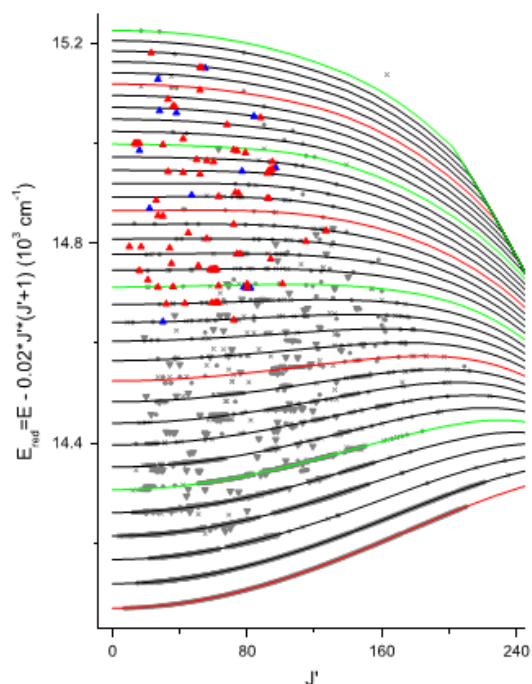


Fig. 2.  $J'$ -dependence of experimental term values in the reduced energy scale  $E_{red} = E - 0.02J'(J'+1)$ . Grey points denote data from [10], red points show term values of  $e$  levels of new data, blue points –  $f$  levels. Lines are calculated from present PEC. (For interpretation of the references to color in this figure caption, the reader is referred to the web version of this article.)

$0.2 \text{ cm}^{-1}$ , so that the weight of term values for these  $\nu'$  is by an order of magnitude less than for  $\nu \leq 3$ . Starting from  $\nu' = 6$  we have set the weight of fitted terms as corresponding to the uncertainty of  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Note that for  $\nu' \in [0, 6]$  only  $f$ -components were used [15] whereas for  $\nu' > 6$  we used both  $e$  and  $f$  components, since the expected  $\Lambda$ -splitting of the order of  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  for high  $J'$  is smaller than possible influence of perturbations. In total we fitted 1174 term values of  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ , which included 520 term values for  $\nu \in [0, 3]$  used in the fit of Ref. [10], as well as 654 term values selected in the course of present analysis; they are presented in Table II of Supplementary Materials [15].

#### 4. Results and discussion

The resulted pointwise IPA PEC consists of 30 grid points in  $R$ -range from  $3.5$  to  $9.0 \text{ \AA}$  and is presented in Table 1, as well as in Table III of Supplementary Materials [15]. It should be noted that the grid point for the shortest  $R = 3.5 \text{ \AA}$  is not justified by the experiment and does not vary much in the fitting procedure. It was, however, necessary to include it in the fit in order to reproduce numerically the experimental term values up to  $\nu' = 35$  level. The standard deviation of the fit is  $0.94 \text{ cm}^{-1}$ , which significantly exceeds the experimental uncertainty. A comparison of term values calculated using the present PEC with their experimental counterparts is given in Tables I and II of

Table 1

List of the grid points of the IPA potential for the KCs  $B(1)^3\Pi$  state. Energies are given with respect to the minimum of the ground state.

$R$ ( $\text{\AA}$ )	$U$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
3.5	17728.2199
3.6	16998.5432
3.7	16178.4182
3.8	15444.0558
3.9	15124.0701
4.0	14827.4953
4.1	14714.2890
4.2	14383.8645
4.3	14208.2512
4.4	14119.3584
4.5	14067.7416
4.6	14046.5289
4.7	14049.1573
4.8	14070.9917
5.0	14154.7952
5.1	14209.2236
5.3	14328.0559
5.5	14446.3214
5.7	14557.3530
5.9	14653.8716
6.1	14744.6955
6.3	14828.2562
6.5	14903.3106
6.7	14976.4468
7.0	15071.4230
7.2	15119.5029
7.5	15218.1251
8.0	15341.4226
8.5	15449.9782
9.0	15530.1356

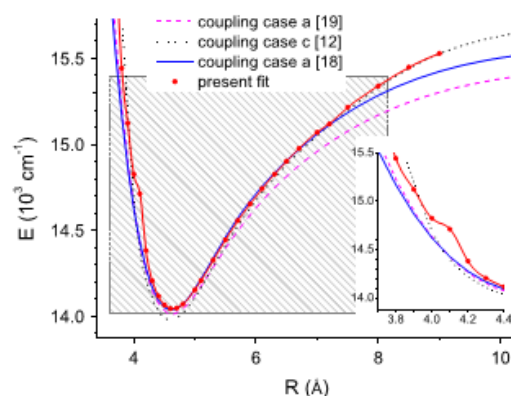


Fig. 3. Empirical and *ab initio* PECs. The shaded area depicts the energy range covered by data included in the present fit.

Supplementary Materials [15]. The obtained PEC describes 85% of its well depth (see shaded area in Fig. 3) and reproduces the term values used in the fit as follows: about 35% of the data – with  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  accuracy or better, about 77% – with  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  accuracy or better, and about 90% – with  $1 \text{ cm}^{-1}$  accuracy or better. The  $E_{\nu}(J')$  dependences calculated with the present PEC are depicted in Fig. 2 (lines).



**Table 2**

Molecular constants of the  $B(1)^1\Pi$  state obtained in the present work compared with their counterparts from our previous work [10] and *ab initio* calculations [12,18,19].

	$T_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$R_e$ (Å)
Present	14044.982	50.18	4.637
[10]	14044.922	49.89	4.637
[18]	14038	49.56	4.611
[19]	14014.6	48.49	4.622
[12]	13797	50.00	4.602

The  $B(1)^1\Pi$  state's pointwise PEC obtained in this work is presented in Fig. 3 along with *ab initio* potentials calculated in [18,19,12]. As can be seen from the figure, the present empirical PEC has a pronounced inflection around  $R=4.1$  Å. This  $R$  value is consistent with the internuclear distance range of the avoided crossing of two PECs with  $\Omega=1$  (in Hund's case "c"), which correspond to  $B(1)^1\Pi$  and  $c(2)^3\Sigma^+$  states (in Hund's case "a"), see Fig. 1. A very similar irregularity was obtained in the empirical PEC of the  $B(1)^1\Pi$  state of RbCs in [11]. Therefore we may suppose that, similar to the RbCs case, the inflection in the empirical effective PEC of the  $B(1)^1\Pi$  state of KCs is caused by irregularities in vibrational spacings due to the spin-orbit mixing between the respective components of the  $c(2)^3\Sigma^+$  and  $B(1)^1\Pi$  states.

The main molecular constants obtained from the PECs depicted in Fig. 3 are presented in Table 2. It should be noted that, as could be expected, the  $R_e$  value of the present empirical PEC remained the same as the one obtained in [10] by fitting the first four  $\nu$ -levels, and the  $T_e$  value has changed only by 0.06 cm<sup>-1</sup>. At the same time the changes in  $\omega_e$  reached 0.3 cm<sup>-1</sup>.

To conclude, it may be noted that the obtained empirical PEC of the  $B(1)^1\Pi$  state of <sup>39</sup>K<sup>133</sup>Cs, in spite of its moderate accuracy, allows one to check the validity of existing all-electron calculations and may serve as the first step in further studies that should be based on deperturbation models similar to the one used in [20]. This approach, however, will need detailed spectroscopic information on the interacting states belonging to the  $B-c-b$  system (see Fig. 1), in particular, in the wide range of vibrational levels of the "dark"  $c(2)^3\Sigma^+$  and  $b(1)^3\Pi$  states, which is still a challenging task.

### Acknowledgments

We are indebted to Dr. A. V. Stolyarov and Dr. E. A. Pazyuk for numerous helpful advice. The support from the Latvian Science Council grant Nr 119/2012 as well as from Latvian Education and Science ministry grant Nr 11-13/IZM14-12 is gratefully acknowledged.

### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.09.006>.

### References

- [1] Krens R, Stwalley WC, Friedrich B. Cold molecules: theory, experiment, applications. Boca Raton: Taylor and Francis; 2009.
- [2] Dulieu O, Gabbanini C. The formation and interactions of cold and ultracold molecules: new challenges for interdisciplinary physics. Rep Prog Phys 2009;72:086401.
- [3] Carr LD, DeMille D, Krens RV, Ye J. Cold and ultracold molecules: science, technology and applications. New J Phys 2009;11:055049.
- [4] Kerman AJ, Sage JM, Sainis S, Bergeman T, DeMille D. Production and state-selective detection of ultracold RbCs molecules. Phys Rev Lett 2004;92:133004.
- [5] Deiglmaier J, Grochola A, Repp M, Mörtlbauer K, Glück C, Lange J, et al. Formation of ultracold polar molecules in the rovibrational ground state. Phys Rev Lett 2008;101:133004.
- [6] Zabawa P, Walkim A, Neukirch A, Haimberger C, Bigelow NP, Stolyarov AV, et al. Near-dissociation photoassociative production of deeply bound NaCs molecules. Phys Rev A 2010;82:040501(R).
- [7] Eriksson KBS, Wenåker I. New wavelength measurements in Cs I. Phys Scr 1970;1:21–4.
- [8] Zaharova J, Docenko O, Tamanis M, Ferber R, Pashov A, Knöckel H, et al. The  $B^1\Pi$  state of NaCs: high resolution laser induced fluorescence spectroscopy and potential construction. J Chem Phys 2007;127:224302.
- [9] Grochola A, Kowalczyk P, Jastrzębski W. Investigation of the  $B^1\Pi$  state in NaCs by polarisation labelling spectroscopy. Chem Phys Lett 2010;497:22–5.
- [10] Birzniece I, Nikolayeva O, Tamanis M, Ferber R.  $B(1)^1\Pi$  state of KCs: high-resolution spectroscopy and description of low-lying energy levels. J Chem Phys 2012;136:064304.
- [11] Birzniece I, Docenko O, Nikolayeva O, Tamanis M, Ferber R.  $B(1)^1\Pi$  state of KCs: high-resolution spectroscopy and description of low-lying energy levels. J Chem Phys 2013;138:154304.
- [12] Korek M, Moghrabi YA, Allouche AR. Theoretical calculation of the excited states of the KCs molecule including the spin-orbit interaction. J Chem Phys 2006;124:094309.
- [13] Ferber R, Klincare I, Nikolayeva O, Tamanis M, Knöckel H, Tiemann E, et al. The ground electronic state of KCs studied by Fourier transform spectroscopy. J Chem Phys 2008;128:244316.
- [14] Ferber R, Klincare I, Nikolayeva O, Tamanis M, Knöckel H, Tiemann E, et al.  $X^1\Sigma^+$  and  $a^3\Sigma^+$  states of the atom pair K+Cs studied by Fourier-transform spectroscopy. Phys Rev A 2009;80:062501.
- [15] See supplementary data for the full list or measured  $B(1)^1\Pi$  state term values, for the list of the  $B(1)^1\Pi$  state energies used in the fit, and for empirical PEC, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.09.006>.
- [16] Pashov A, Jastrzębski W, Kowalczyk P. Construction of potential curves for diatomic molecular states by the IPA method. Comput Phys Commun 2000;128:622–34.
- [17] Pashov A, Jastrzębski W, Kowalczyk P. The  $Li_2 F^1\Sigma_g^+$  "shell" state: accurate potential energy curve based on the inverted perturbation approach. J Chem Phys 2000;113:6624.
- [18] Kim JT, Lee Y, Stolyarov AV. Quasi-relativistic treatment of the low-lying KCs states. J Mol Spectrosc 2009;256:57–67.
- [19] Korek M, Allouche AR, Fakhreddine K, Chaalan A. Theoretical study of the electronic structure of LiCs, NaCs, and KCs molecules. Can J Phys 2000;78:977–88.
- [20] Kruzins A, Klincare I, Nikolayeva O, Tamanis M, Ferber R, Pazyuk EA, et al. Fourier-transform spectroscopy and coupled-channels deperturbation treatment of the  $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$  complex of KCs. Phys Rev A 2010;81:042509 arXiv:0912.0644v1.

## Fourier-transform spectroscopy and potential construction of the $(2)^1\Pi$ state in KCs

I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, and R. Ferber<sup>a</sup>

*Laser Center, Department of Physics, University of Latvia, 19 Rainis Blvd., Riga LV-1586, Latvia*

(Received 15 January 2015; accepted 22 March 2015; published online 7 April 2015)

The paper presents an empirical pointwise potential energy curve (PEC) of the  $(2)^1\Pi$  state of the KCs molecule constructed by applying the Inverted Perturbation Approach routine. The experimental term values in the energy range  $E(v', J') \in [15407; 16579]$   $\text{cm}^{-1}$  involved in the fit were based on Fourier-Transform spectroscopy data obtained with  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  accuracy from the laser-induced  $(2)^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  fluorescence spectra. Buffer gas Ar was used to facilitate the appearance of rotation relaxation lines in the spectra, thus enlarging the  $(2)^1\Pi$  data set and allowing determination of the  $\Lambda$ -splitting constants. The data set included vibrational  $v' \in [0, 28]$  and rotational  $J' \in [7, 274]$  quantum numbers covering about 67% of the potential well. The present PEC reproduces the overall set of data included in the fit with a standard deviation of  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . The obtained value of the  $\Lambda$ -doubling constant  $q = +1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  for  $J' > 50$  and  $v' \in [0, 6]$  is in an excellent agreement with  $q = +1.84 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  reported in Kim, Lee, and Stolyarov [J. Mol. Spectrosc. **256**, 57-67 (2009)]. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/jl.4916906>]

### I. INTRODUCTION

The goal of the present study is to perform the first spectroscopic study of the second excited  $(2)^1\Pi$  state of the KCs molecule and to construct the pointwise potential energy curve (PEC). In accordance with *ab initio* calculations<sup>1,2</sup> this state dissociates to the  $K(4^2P) + Cs(6^2S)$  limit of separated atoms in Hund's coupling case "a," see Fig. 1. In Hund's coupling case "c," the dissociation limit for the state in question is  $K(4^2P_{1/2}) + Cs(6^2S_{1/2})$ .<sup>3</sup> The spectroscopic interest in the polar alkali diatomics possessing a permanent electric dipole moment had grown considerably, mainly due to the possibility to produce such species at cold and ultracold conditions. This would allow one a subsequent manipulation of those molecules by a controlled electric field, which suggests numerous fundamental and applied applications.<sup>4</sup>

The necessity of spectroscopic information on the perturbed excited states, in many cases possessing considerable transition probabilities both to singlet and triplet states, is connected with their applicability as an intermediate state to transfer, by all-optical cycles, a cold molecule, which is usually produced in a weakly coupled level, to a deeply bound state, preferably to the lowest vibronic levels of the  $X^1\Sigma^+$  state. Though KCs molecules have not been produced in ultracold conditions yet, they are considered among prospective candidates, see, for instance, Ref. 5. Regarding the RbCs molecule, which is the closest analogue to KCs, the  $(2)^1\Pi$  states that dissociate to the  $Rb(5^2P) + Cs(6^2S)$  dissociation limit, were involved by the authors of Refs. 6–8 in photoassociation (PA) of ultracold atoms at short internuclear distance, with subsequent radiative stabilization into the metastable  $a(1)^3\Sigma^+$  state. The authors made use of the proximity of the bottom of the  $(2)^1\Pi$  states to the lower lying  $Rb(5^2S) + Cs(6^2P)$  dissociation

limit. Substantial progress was achieved recently in the work,<sup>9</sup> in which an efficient direct formation of ultracold RbCs in its "absolute" vibrational ground  $X^1\Sigma^+$  state with  $v = 0$  was demonstrated by PA of ultracold atoms via the  $(2)\Pi_0^+$  state followed by spontaneous decay. The  $(2)\Pi_0^+$  state has been chosen as most suitable based on detailed spectroscopic data from Ref. 10. The authors of Ref. 9 are optimistic to note that their results show a pathway to form large samples of ultracold  $X^1\Sigma^+(v = 0, J = 0)$  RbCs molecules.

As is obvious, detailed spectroscopic information on the  $(2)^1\Pi$  state would be necessary. Regarding heterogeneous alkali diatomics, which contain a heavier Rb or Cs atom, empirical data on the second excited  $(2)^1\Pi$  state (also denoted as  $D^1\Pi$  state) obtained by conventional spectroscopy can be found in literature. This state is converging to the asymptotic limit of separated atoms where the lighter atom is in its first excited  $^2P$  state while the heavier one is in its ground  $^2S$  state. High resolution spectroscopy studies have been performed mainly by Fourier-transform spectroscopy (FTS) or by polarization labeling spectroscopy (PLS). For RbCs, the first FTS data on the  $(2)^1\Pi$  state are presented in Ref. 11, the more detailed data are contained in Ref. 10. The FTS data on  $(2)^1\Pi$  LiRb can be found in Ref. 12, and on  $(2)^1\Pi$  LiCs in Ref. 13. The  $(2)^1\Pi$  state of NaRb was studied by FTS in Ref. 14, while the permanent electric dipole moment values were determined in Ref. 15. The  $(2)^1\Pi$  state of KRb was studied by Doppler-free optical-optical double resonance polarization spectroscopy in Ref. 16 and by FTS in Ref. 17. The data on  $(2)^1\Pi$  NaCs can be found in Ref. 18. Note, however, that for NaCs, this state is converging to the  $Na(3S) + Cs(5D)$  atomic limit, the next excited  $(3)^1\Pi$  state converging to the  $Na(3P) + Cs(6S)$  limit was studied in Ref. 19 by FTS. It has to be mentioned that the derived molecular constants and PECs in the cited papers should be, as a rule, understood only as an approximate model for describing the energy levels of the  $(2)^1\Pi$  state because a

<sup>a</sup>ferber@latnet.lv



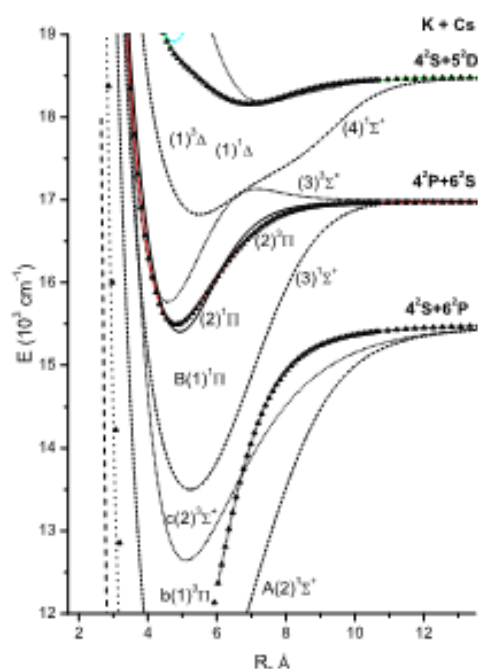


FIG. 1. Scheme of potential energy curves of the low-lying electronic states of the KCs molecule based on Hund's case "a" calculations in Ref. 2.

single channel treatment of this state is not appropriate due to pronounced perturbations of both local and regular character.

It can be added that the spectroscopic data on the  $(2)^1\Pi$  state exist also for the lighter heterogeneous alkali diatomics composed from Li, K, and Na, see, for instance, PLS based studies for NaLi in Ref. 20, for KLi in Ref. 21, and for NaK in Ref. 22.

So, to our best knowledge, the  $(2)^1\Pi$  state of KCs remains the last unexplored case for heterogeneous alkali diatomics. The above considerations justify our motivation to perform a high-resolution FTS study of the  $(2)^1\Pi$  state in KCs. The term values were determined from the recorded  $(2)^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  spectra of laser-induced fluorescence (LIF). The data were involved into a fitting procedure in order to construct a point-wise potential energy curve by applying the inverted perturbation approach (IPA), and to compare the results with the existing *ab initio* calculations. It should be noted that, as can be seen from Fig. 1, the pronounced influence of the very close lying  $(2)^3\Pi$  state, as well as of the  $(3)^3\Sigma^+$  state is to be expected due to the spin-orbit interaction.

## II. EXPERIMENT

Similarly to our previous experiments on KCs,<sup>23–25</sup> we recorded the back-scattered LIF of KCs molecules, which were formed in a linear heat-pipe filled with 10 g of potassium and 7 g of cesium. The heat-pipe operating temperature was about 280 °C. For excitation, we used either a diode laser, or Coherent CR 699 ring dye laser. A diode laser with a 658 or 685 nm laser diode placed in a homemade resonator cavity

operated in the 15 174–15 274  $\text{cm}^{-1}$  (658 nm diode) or in the 14 543–14 728  $\text{cm}^{-1}$  (685 nm diode) frequency range. The dye laser operated in 15 986–16 230  $\text{cm}^{-1}$  range with Rh6G dye, as well as in 15 279–15 439  $\text{cm}^{-1}$  and 15 909–16 072  $\text{cm}^{-1}$  range with DCM dye. The LIF spectra were recorded with a resolution 0.03  $\text{cm}^{-1}$  using Fourier-transform spectrometer Bruker IFS 125HR. A Hamamatsu R928 photomultiplier operating at room temperature was used as a detector. The instrumental uncertainty of line positions was estimated as 0.1 of resolution, i.e., 0.003  $\text{cm}^{-1}$ , for lines with signal to noise ratio not less than four. In most cases a long-pass edge filter was used to eliminate the scattered laser light or the  $\text{K}_2$  LIF. In some cases filters were not used in order to obtain a correct relative intensity distribution within a complete LIF progression. Examples of the recorded spectra are presented in Figs. 2 and 3 and will be discussed later.

## III. SPECTRA ANALYSIS AND FITTING PROCEDURE

Assignment of quantum numbers  $v''$ ,  $J''$ , and  $J'$  for each LIF progression  $(2)^1\Pi(v'', J'') \rightarrow X(1)^1\Sigma^+(v', J')$  originating from a specific  $v'', J''$  level of the  $(2)^1\Pi$  state excited in a  $(2)^1\Pi(v'', J'') \leftarrow X(1)^1\Sigma^+(v', J')$  transition was based on the high accuracy ground state PEC from Refs. 26 and 27. A particular term energy  $E(v'', J'')$  of the excited state was obtained

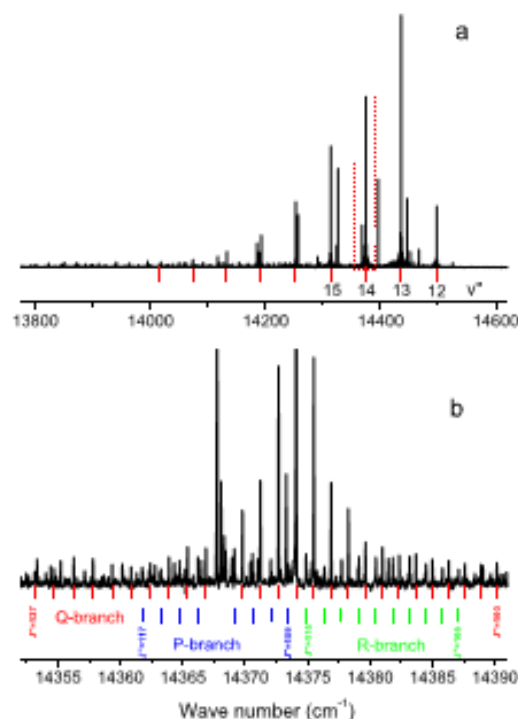


FIG. 2. (a) KCs LIF spectrum excited by laser frequency 14 685.41  $\text{cm}^{-1}$  and recorded using a long-pass edge filter, which cuts off LIF above 14 450  $\text{cm}^{-1}$ . The dominant Q-progression is induced by  $(2)^1\Pi(0, 112) \leftarrow X(9, 112)$  transition (line positions are marked below the spectrum). (b) A zoomed fragment demonstrating rotational relaxation lines around the  $(2)^1\Pi(0, 112) \rightarrow X(14, 112)$  transition. Q, P, and R satellite lines are marked by bars below the spectrum.

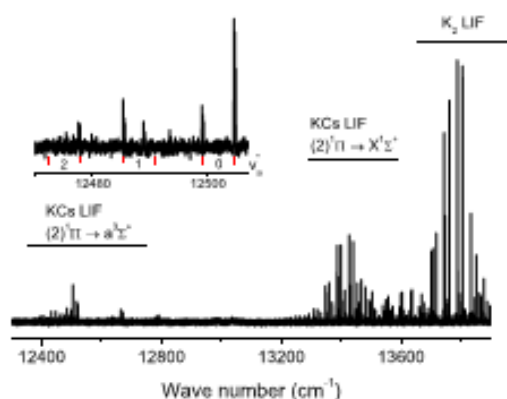


FIG. 3. Part of the KCs LIF spectrum excited by laser frequency  $16\,054.166\text{ cm}^{-1}$  and recorded using a long-pass edge filter. The presence of strong  $K_2$  LIF can be also observed. The KCs spectrum contains progressions both to singlet  $X(1)^1\Sigma^+$  and triplet  $a(1)^3\Sigma^+$  states. The inset zooms in on transitions to the triplet  $a(1)^3\Sigma^+$  state.

from an assigned LIF progression by adding the term energy  $E(v'', J'')$  of the ground state to the frequency  $\nu_{v'', J'' \rightarrow v', J'}$  of the respective LIF transition:  $E(v', J') = E(v'', J'') + \nu_{v'', J'' \rightarrow v', J'}$ . In order to get rid of possible noise influence on the obtained upper state energy we used from 4 to 6 most intense lines of each LIF progression to obtain an averaged term value of the excited state. The experimental uncertainty of the term energy caused by Doppler shift and instrumental uncertainty was estimated as  $0.01\text{ cm}^{-1}$ .

In Fig. 2(a), the most intense progression (marked by the red bars below the spectrum) originates from vibrational level  $v' = 0, J' = 112$  excited in a  $(2)^1\Pi(0, 112) \leftarrow X^1\Sigma^+(9, 112)$  transition. A zoomed portion of the spectrum shown in Fig. 2(b) demonstrates that around a strong fluorescence line one can observe satellite lines, which appear due to collision induced population transfer to the neighbouring rotational levels of both  $e$  and  $f$  parity. This allowed us to obtain term energies for both  $e$  and  $f$  sublevels and to extend the data set significantly, particularly for lower vibrational levels with  $v'' \in [0, 9]$ .

We should mention that in some spectra, along with LIF to the  $X(1)^1\Sigma^+$  state we have observed transitions to the  $a(1)^3\Sigma^+$  state as well. A fragment of such a spectrum is presented in Fig. 3. It contains  $K_2$  LIF, which is dominating in the range over  $13\,600\text{ cm}^{-1}$ . In the range  $13\,200\text{--}13\,600\text{ cm}^{-1}$  the strongest lines belong to the  $(2)^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  transition of KCs, while below  $12\,800\text{ cm}^{-1}$  several weak progressions of the  $(2)^1\Pi \rightarrow a(1)^3\Sigma^+$  transition can be observed. The assignment of the latter was possible basing on the accurate empirical PEC of the  $a(1)^3\Sigma^+$  state from Ref. 27. The inset shows that the stronger  $(2)^1\Pi \rightarrow a(1)^3\Sigma^+$  progression includes the transition to  $v'' = 0$ .

Fig. 4 presents the entire set of 2121 term values obtained in the present study. The data are marked by red and blue points for the  $f$  and  $e$  sublevels of different parity, respectively. It can be seen that the observed transitions to the  $a(1)^3\Sigma^+$  state occur from rather high vibrational levels (marked by asterisks). All observed term values for  $(2)^1\Pi$   $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  can be found in Tables I and II of supplementary material<sup>28</sup> (Table II contains a list of

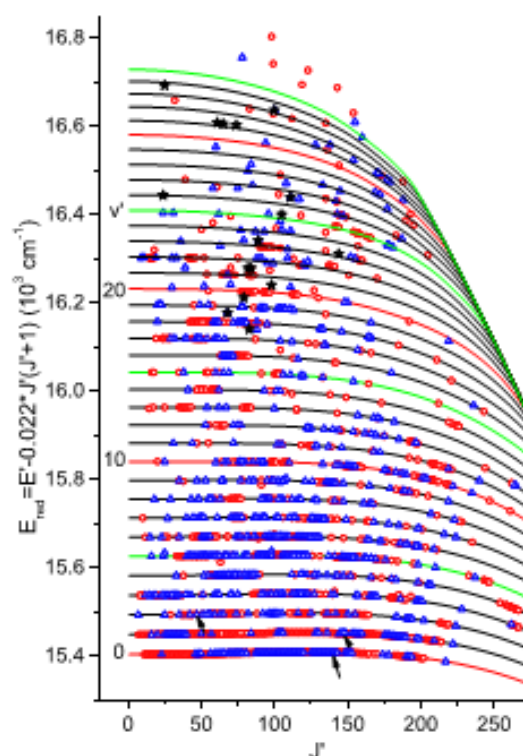


FIG. 4.  $J'$ -dependence of experimental term values of  $(2)^1\Pi$   $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  in the reduced energy scale  $E_{\text{red}} = E - 0.022J'(J'+1)$ . Red circles denote term values of  $f$  levels, blue triangles denote those of  $e$  levels. Asterisks mark the levels from which LIF to the  $a^3\Sigma^+$  state was observed. Solid lines are calculated from present empirical PEC. The arrows mark the levels from which LIF intensity distributions are presented in Fig. 5.

the  $v', J'$  levels, for which the LIF was observed to the  $a(1)^3\Sigma^+$  state).

It should be noted that we have observed LIF from 67 levels of the  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  isotopologue. The respective term values can be found in Table III of supplementary material.<sup>28</sup>

Vibrational assignment of the excited state was based on the observation of the LIF intensity distribution in a progression over  $v''$ . Fig. 5 presents such distributions for three lowest observed vibrational levels  $v'$  from 0 to 2, which unambiguously prove  $v' = 0$  for Fig. 5(a),  $v' = 1$  for Fig. 5(b), and  $v' = 2$  for Fig. 5(c). The observed number of LIF intensity minima confirms the assumed assignment. Fig. 5 presents also the relative LIF intensity  $v''$ -dependence calculated as  $I \sim \nu \left| \langle v''_{\Pi} | d(R) | v''_{\Sigma} \rangle \right|^2$ ,  $\nu$  being transition frequency,  $\langle v''_{\Pi} | \cdot | v''_{\Sigma} \rangle$  are the respective vibrational wave functions obtained from the present fitted  $(2)^1\Pi$  state PEC, see below, and the  $X^1\Sigma^+$  state.<sup>27</sup> respectively. The transition dipole moment function  $d(R)$  for  $(2)^1\Pi - X^1\Sigma^+$  transition was taken from *ab initio* calculations in Ref. 1, it exhibits a sharp  $R$ -dependence around  $R_e$ . This is verified by a comparison between observed and calculated intensity distributions. Indeed, as shown by Fig. 5(c) for  $v' = 2$ , ignoring of the  $d(R)$  dependence leads to a substantial disagreement with the experimental intensity distribution. Due to the rich data set for the lower energies (see

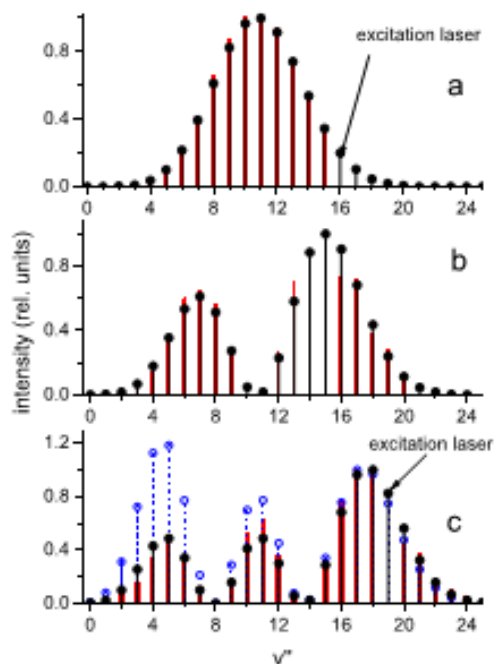


FIG. 5. Three examples of LIF intensity distributions over  $v''$  in  $(2)^1\Pi \rightarrow X$  transition recorded without a filter. The LIF progressions were excited at a laser frequency: (a) 14208.30  $\text{cm}^{-1}$  for  $(2)^1\Pi(0,141) \leftarrow X(16,141)$ ; (b) 14233.98  $\text{cm}^{-1}$  for  $(2)^1\Pi(1,147) \leftarrow X(16,148)$ ; (c) 14223.18  $\text{cm}^{-1}$  for  $(2)^1\Pi(2,47) \leftarrow X(19,47)$ . Full circles denote the calculated intensity distributions accounting for  $d(R)$  dependence,<sup>1</sup> while open circles in (c) layer denote the calculation assuming  $d(R) = \text{const}$ .

Fig. 4), assignment of next vibrational levels up to  $v'' = 10$  was straightforward.

Since, for  $v' \leq 10$ , we have obtained a significant number of data for both  $e$  and  $f$  sublevels, it was possible to determine the  $\Lambda$ -doubling constant, or  $q$ -factor

$$q(v') = \frac{E_e(v', J') - E_f(v', J')}{J'(J' + 1)}. \quad (1)$$

The results are presented in Fig. 6. For  $v' \in [0, 6]$  and  $J' > 50$ , the obtained  $q$ -factor values have not revealed pronounced perturbations and dependence on  $v'$  and  $J'$  within the estimated uncertainty, therefore, we averaged these values to  $\bar{q} = (1.8 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ , see horizontal line in Fig. 6 (the given uncertainty is statistical). It is worth mentioning that this value is in excellent agreement with its theoretical counterpart calculated in Ref. 1. In this work, the predicted  $q$  value slightly varies from 1.84 to  $1.88 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  for  $v' \in [0, 6]$ .

In order to include in the fit both  $e$  and  $f$  components, we applied a correction to the energy of  $e$  components in a following way:

$$E_e^{\text{cor}}(v', J') = E_e(v', J') - \bar{q} \times J'(J' + 1). \quad (2)$$

It may seem that for  $v' \geq 7$  this procedure is not valid because of increased dispersion of  $q$ -factors, see Fig. 6. However, as it will be shown later, the corresponding  $\Lambda$ -splittings are still much less than the residuals for  $e$  components, which makes this approach still applicable.

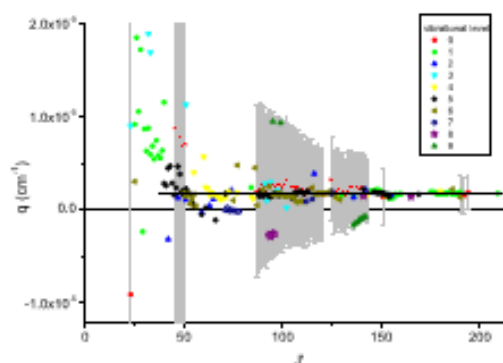


FIG. 6.  $q$ -factors measured for 10 lowest vibrational levels. Full symbols are used for  $v' \in [0, 6]$ , while open symbols are used for  $v' = 7, 8$ , and 9. Grey bars indicate the errors of a  $q$ -factor caused by 0.005  $\text{cm}^{-1}$  uncertainty of both  $e$  and  $f$  levels. Horizontal line indicates the mean value of  $q$  determined from the data for  $v' \in [0, 6]$ .

The assigned term values were fitted by the IPA routine.<sup>29,30</sup> As zero-order approximation, we used the *ab initio* PEC given in Ref. 3 for Hund's "c"-coupling case, which converges to the dissociation limit  $K(4^2P_{1/2}) + \text{Cs}(6^2S_{1/2})$  of separated atoms. Note that the *ab initio* PEC was shifted to the correct dissociation energy  $T_{d0} = 17054.39 \text{ cm}^{-1}$ , obtained as the sum of the  $X^1\Sigma^+$  dissociation energy  $D_e = 4069.2 \text{ cm}^{-1}$  Ref. 27 and the energy difference between  $(4)^2P_{1/2}$  and  $(4)^2S_{1/2}$  atomic states of  $^{39}\text{K}$  being 12985.185724  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>31</sup> In the first step, we obtained a pointwise PEC by fitting term values up to  $v' = 10$ . Using the fitted PEC, we assigned the next levels with  $v' = 11$  and 12. For a particular  $v'$ , the term values  $E_e(J')$  which dropped out from the smooth  $J'$ -behavior by more than 5  $\text{cm}^{-1}$  have been excluded from the further fitting. Then, the fitting procedure was repeated, and in such step by step routine we managed to construct the PEC up to  $v' = 28$ .

The parameter  $w$  was used instead of the experimental uncertainty in a weighted fit for each point, where  $w = \sqrt{w_{\text{expt}}^2 + 0.3(E_{\text{expt}} - E_{\text{calc}})^2}$ ,  $w_{\text{expt}}$  is the experimental uncertainty 0.01  $\text{cm}^{-1}$ , and  $E_{\text{expt}} - E_{\text{calc}}$  is the difference between the experimental term value and its counterpart calculated from the previous iteration of PEC; a coefficient 0.3 was taken as recommended by Watson.<sup>31</sup>

In total, we fitted 2006 term values of  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ , which are presented in Table IV of supplementary material.<sup>28</sup>

#### IV. RESULTS AND DISCUSSION

The resulted pointwise IPA PEC consists of 29 grid points in  $R$ -range from 3.6 to 8.6  $\text{\AA}$  and is presented in Table I, as well as in Table V of supplementary material.<sup>28</sup> It was necessary to include in the fit the grid points for  $R = 3.6$  and 3.8  $\text{\AA}$ , as well as for  $R > 7.5 \text{ \AA}$ , though these points are not fully justified by the experiment and do not vary much in the fitting procedure. They were needed in order to reproduce numerically the experimental term values up to  $v' = 28$  level.

The  $E_e(J')$  dependences calculated with the present PEC are depicted by lines in Fig. 4. The standard deviation of the fit is 0.5  $\text{cm}^{-1}$ , which significantly exceeds the experimental



TABLE I. List of the grid points of the IPA potential for the KCs  $(2)^1\Pi$  state. Energies are given with respect to the minimum of the ground state.

$R_e$ (Å)	$U_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
3.6	18255.102
3.8	17233.772
4.0	16385.450
4.2	16002.208
4.4	15714.755
4.5	15603.169
4.6	15514.897
4.7	15450.116
4.8	15407.415
4.9	15385.544
5.0	15382.843
5.1	15397.869
5.2	15428.992
5.3	15474.446
5.5	15600.795
5.7	15759.730
5.9	15933.942
6.1	16108.448
6.3	16270.462
6.5	16414.050
6.7	16560.141
6.9	16659.778
7.1	16734.304
7.3	16785.834
7.5	16845.589
7.7	16884.386
8.0	16942.507
8.3	16984.662
8.6	17014.211

uncertainty. At the same time for the lowest vibrational levels  $v' \in [0, 7]$ , the standard deviation is  $0.008 \text{ cm}^{-1}$ , which is well within the experimental uncertainty. The obtained PEC describes 67% of its well depth (see shaded area in Fig. 8) and reproduces the term values used in the fit as follows: about 60% of the data—with  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  accuracy or better, about 80%—with  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  accuracy or better, and about 96%—with  $1 \text{ cm}^{-1}$  accuracy or better. In general, we believe that the present empirical PEC can be considered as reliable in the  $R$ -range from 4.2 to 6.7 Å.

The description quality of the fitted term values is illustrated in Fig. 7. Here, the upper part presents the residuals for  $v' = 0$ , the middle part for  $v' = 8$ , and the lower part for  $v' = 9$ . It can be seen that for  $v' = 0$  the obtained PEC reproduces the fitted term values of  $f$  parity (black points) within

TABLE II. Molecular constants of the  $(2)^1\Pi$  state of  $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$  obtained from present empirical PEC in comparison with their *ab initio* counterparts.  $T_e$ ,  $D_e$  and  $\omega_e$  in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $R_e$  in Å.

	Empirical	Theory		
		2	3	1
$T_e$	15381.68	15406.58	15421	15409
$\omega_e$	45.18	45.99	44.4	44.41
$R_e$	4.964	4.926	4.92	4.961
$D_e$	1672.7	1566.9	1600	1684

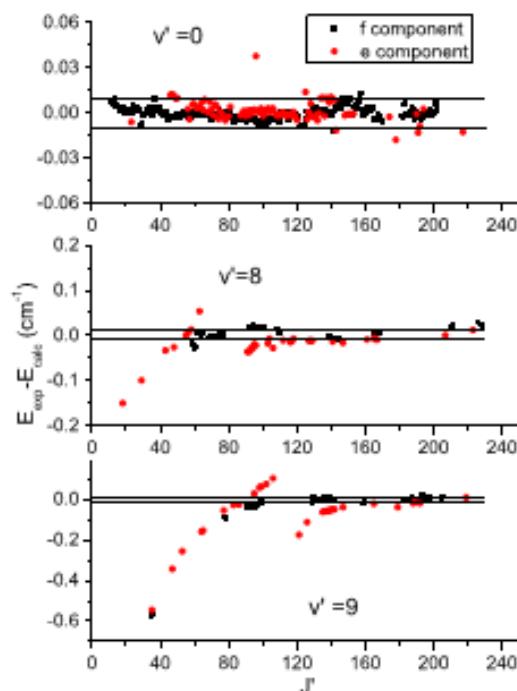


FIG. 7. Residuals of the fitted term values for  $v' = 0, 8$ , and  $9$ . Horizontal lines mark the experimental uncertainty  $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ . Black points denote  $f$  component, red points denote  $e$  component.

experimental uncertainty. It looks like a somewhat larger scattering of  $e$  parity levels (red points) may be connected with the respective variations with  $J$  of  $\Lambda$ -splitting. A rather satisfactory correspondence between residuals and experimental uncertainties for both  $e$  and  $f$  components is observed up to  $v' = 7$ , see figures in supplementary material.<sup>28</sup> Indeed, as follows from the term scheme (see Fig. 1) the triplet  $(2)^3\Pi$  state is close to the  $(2)^1\Pi$  state, possessing similar shape and almost equal  $R_e$  value. In such a case, as a rule, the effect of the  $(2)^3\Pi$  state is exposed as a regular perturbation,<sup>32</sup> which is incorporated in the effective  $(2)^1\Pi$  PEC.

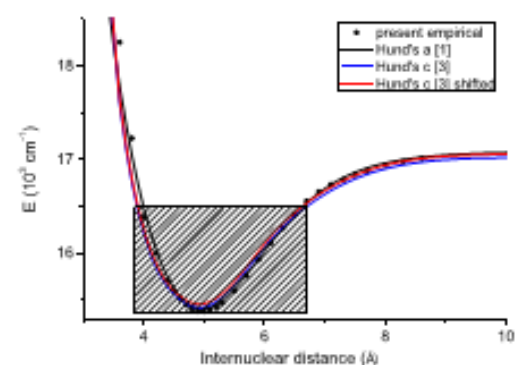


FIG. 8. Present empirical and *ab initio* PECs of the KCs  $(2)^1\Pi$  state. The shaded area depicts the energy range covered by data included in the present fit.

The variations of level energies increase substantially starting from  $v' = 8$  (see middle and lower panel of Fig. 7), that points to the evidence of increased perturbation. The switching on of these perturbations is most likely caused by the spin-orbit interaction with the  $(3)^3\Sigma^+$  state, see Fig. 1. In this case, the  $f$  levels should be affected to somewhat less extent, though it is difficult to judge because the range of observed  $f$  levels is too fragmentary.

We should note that the term values of the  $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$  isotopologue are reproduced by the obtained PEC with the same quality, see Table III in supplementary material.<sup>28</sup> Namely, for  $v' \leq 7$  the residuals are within  $\pm 0.015 \text{ cm}^{-1}$ , while with increasing  $v'$  the residuals can reach up to a few wave numbers.

The  $(2)^1\Pi$  state's pointwise PEC obtained in this work is presented in Fig. 8 along with *ab initio* potentials calculated in Refs. 1 and 3. Besides the original PEC from Ref. 3 (see blue line), we present the latter also as shifted (see red line). As can be seen from Fig. 8, the PECs calculated in Refs. 1 and 3 demonstrate a reasonable agreement with the present empirical PEC.

The main molecular constants of the  $(2)^1\Pi$  state obtained from the present empirical and *ab initio* PECs are presented in Table II. Overall, the *ab initio* calculations provide a satisfactory agreement with parameters derived from the empirical PEC. In particular, one may notice a very good agreement of the empirical  $D_e$  and  $R_e$  values with their *ab initio* counterparts obtained in Ref. 1.

To conclude, the present PEC obtained in a one-state model may be used as the first step in further analysis, such as the coupled-channel treatment (see, for instance, Ref. 34). The latter should be based on deperturbation models, which require a detailed spectroscopic information on the perturbing  $(3)^3\Sigma^+$  and  $(2)^3\Pi$  states (see Fig. 1).

## ACKNOWLEDGMENTS

We are indebted to A. V. Stoloyarov and E. A. Pazyuk for numerous helpful pieces of advice, and to A. Pashov for providing the software for IPA PEC fitting. We thank A. A. Minko, G. A. Pitsevich, and M. B. Shundalau for useful discussions. The support from the Latvian Science Council Grant No. 119/2012 as well as from Latvian Ministry of Education and Science Grant No. 11-13/IZM14-12 is gratefully acknowledged.

<sup>1</sup>J. T. Kim, Y. Lee, and A. V. Stoloyarov, *J. Mol. Spectrosc.* **256**, 57-67 (2009).

<sup>2</sup>M. Korek, A. R. Allouche, K. Fakhreddine, and A. Chouai, *Can. J. Phys.* **78**, 977-988 (2000).

<sup>3</sup>M. Korek, Y. A. Moghrabi, and A. R. Allouche, *J. Chem. Phys.* **124**, 094309 (2006).

<sup>4</sup>*Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications*, edited by R. Krems, W. C. Stwalley, and B. Friedrich (Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2009).

<sup>5</sup>W. C. Stwalley, J. Banerjee, M. Bellos, R. Carollo, M. Recore, and M. Mastroianni, *J. Phys. Chem.* **114**, 81-86 (2010).

<sup>6</sup>C. Gabbanini and O. Dulieu, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **13**, 18905-18909 (2011).

<sup>7</sup>N. Bouloufa-Maafa, M. Aymar, O. Dulieu, and C. Gabbanini, *Laser Phys.* **22**, 1502-1512 (2012).

<sup>8</sup>Z. Ji, H. Zhang, J. Wu, J. Yuan, Y. Yang, Y. Zhao, J. Ma, L. Wang, L. Xiao, and S. Jiu, *Phys. Rev. A* **85**, 013401 (2012).

<sup>9</sup>C. D. Bruzewicz, M. Gustavsson, T. Shimazaki, and D. DeMille, *New J. Phys.* **16**, 023018 (2014).

<sup>10</sup>Y. Lee, Y. Yoon, S. Lee, J. T. Kim, and B. Kim, *J. Phys. Chem. A* **112**, 7214-7221 (2008).

<sup>11</sup>T. Gustavsson, C. Amiot, and J. Vergès, *Mol. Phys.* **64**, 293-313 (1988).

<sup>12</sup>M. Ivanova, A. Stein, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *J. Chem. Phys.* **138**, 094315 (2013).

<sup>13</sup>A. Stein, A. Pashov, P. E. Staunum, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Eur. Phys. J. D* **48**, 177-185 (2008).

<sup>14</sup>O. Docenko, M. Tamaniš, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Eur. Phys. J. D* **36**, 49-55 (2005).

<sup>15</sup>O. Nikolayeva, I. Klincare, M. Auzinsh, M. Tamaniš, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. V. Stoloyarov, A. Zaitsevskii, and R. Cimingliu, *J. Chem. Phys.* **113**, 4896-4900 (2000).

<sup>16</sup>S. Kasahara, C. Fujiwara, N. Okada, H. Kato, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **111**, 8857-8866 (1999).

<sup>17</sup>C. Amiot, J. Vergès, C. Effantin, and J. d'Incan, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 21-24 (2000).

<sup>18</sup>U. Diemer, H. Weickenmeier, M. Wahl, and W. Demtröder, *Chem. Phys. Lett.* **104**, 489-495 (1984).

<sup>19</sup>O. Docenko, M. Tamaniš, J. Zaharova, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *J. Chem. Phys.* **124**, 174310 (2006).

<sup>20</sup>N. H. Bang, D. X. Kou, N. T. Dang, J. Szczepkowski, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, and A. Pashov, *Chem. Phys. Lett.* **586**, 16-20 (2013).

<sup>21</sup>A. Gacchola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, P. Crozet, and A. J. Ross, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 173-178 (2003).

<sup>22</sup>E. A. Pazyuk, A. V. Stoloyarov, A. Zaitsevskii, R. Ferber, P. Kowalczyk, and C. Techtel, *Mol. Phys.* **96**, 955-961 (1999).

<sup>23</sup>L. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamaniš, and R. Ferber, *J. Chem. Phys.* **136**, 064304 (2012).

<sup>24</sup>A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamaniš, R. Ferber, E. A. Pazyuk, and A. V. Stoloyarov, *Phys. Rev. A* **81**, 042509 (2010); e-print arXiv:0912.0644v1.

<sup>25</sup>L. Busevica, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamaniš, R. Ferber, V. V. Meshkov, E. A. Pazyuk, and A. V. Stoloyarov, *J. Chem. Phys.* **134**, 104307 (2011).

<sup>26</sup>R. Ferber, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamaniš, H. Knöckel, E. Tiemann, and A. Pashov, *J. Chem. Phys.* **128**, 244316 (2008).

<sup>27</sup>R. Ferber, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamaniš, H. Knöckel, E. Tiemann, and A. Pashov, *Phys. Rev. A* **80**, 062501 (2009).

<sup>28</sup>See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4916906> for the full list of measured  $(2)^1\Pi$  state term values, for the list of the  $(2)^1\Pi$  state energies used in the fit, and for empirical PEC.

<sup>29</sup>A. Pashov, W. Jastrzebski, and P. Kowalczyk, *Comput. Phys. Commun.* **128**, 622-634 (2000).

<sup>30</sup>A. Pashov, W. Jastrzebski, and P. Kowalczyk, *J. Chem. Phys.* **113**, 6624-6628 (2000).

<sup>31</sup>J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **219**, 326-328 (2003).

<sup>32</sup>H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules* (Academic Press, New York, 2004).

<sup>33</sup>S. Falke, E. Tiemann, C. Lisdat, H. Schantz, and G. Grosche, *Phys. Rev. A* **74**, 032503 (2006).

<sup>34</sup>A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamaniš, R. Ferber, E. A. Pazyuk, and A. V. Stoloyarov, *J. Chem. Phys.* **139**, 244301 (2013).

## PATEICĪBAS

Es vēlos pateikties savam darba vadītājam, profesoram Ruvinam Ferberam, par sniegto iespēju strādāt lāzeru spektroskopijas nozarē Latvijas Universitātes Lāzeru centrā, kā arī par noderīgiem ieteikumiem promocijas darba izstrādāšanas laikā. Tāpat vēlos pateikties publikāciju līdzautoriem – O. Docenko, O. Nikolajevai un M. Tamanim, par padomiem un palīdzību iegūto eksperimentālo rezultātu apkopošanā. Vēlos pateikties arī pārējiem LU Lāzeru centra kolēģiem par neatsveramo atbalstu promocijas darba izstrādāšanas laikā.

Par sapratni un atbalstu vēlos pateikt paldies savai ģimenei un draugiem. Īpašs paldies Līgai un Artūram Ūezberiem ne tikai par morālo atbalstu, bet arī par noderīgiem padomiem un diskusijām.