



LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**SAJUKTU IEROSINĀTU STĀVOKĻU AUGSTAS
IZŠĶIRŠANAS SPĒJAS SPEKTROSKOPIJA CĒZIJU
UN RUBĪDIJU SATUROŠĀS DIVATOMU
MOLEKULĀS**

Promocijas darba kopsavilkums

Autors: **Artis Krūziņš**

Stud. apl. ak08444

Darba vadītājs: Dr. Habil. Phys. Māris Tamanis

RĪGA 2016

Anotācija

Promocijas darbs veltīts sārnu metālu heteronukleāro divatomu molekulu KCs un RbCs spēcīgi sajauktu ierosināto stāvokļu $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ ($A - b$) spektroskopiskiem pētījumiem. Šie stāvokļi tika pētīti reģistrējot un analizējot lāzeru inducētās fluorescences Furjē transformāciju spektrus ar augstu izšķiršanas spēju. Darba mērķis bija iegūt sistemātiskus datus par $A - b$ kompleksa svārstību-rotācijas līmeņu enerģijas vērtībām iespējami plašā kvantu skaitļu un enerģijas diapazonā. Iegūto spektru analīze ļāva detalizēti izpētīt spin-orbitāli samaisīto $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļu svārstību-rotācijas līmeņu struktūru plašā enerģiju diapazonā ar precizitāti labāku kā 0.01 cm^{-1} . Darbā pirmo reizi novērotas un analizētas $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_{0\pm}$ pārejas KCs molekulā, kā arī novērotas un analizētas $(3)^1\Pi \rightarrow A - b$ un $(5)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pārejas RbCs molekulā.

Iegūtie rezultāti atspoguļoti trīs publikācijās par KCs molekulas $A - b$ kompleksa izpēti un vienā publikācijā par RbCs molekulas $A - b$ kompleksa izpēti.

Abstract

This thesis is devoted to spectroscopic study of strongly mixed excited $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ ($A - b$) electronic states in KCs and RbCs heteronuclear alkali metal dimers. The study of both states was based on registration and analysis of high resolution laser induced fluorescence Fourier transform spectra. The goal of this study was to obtain systematic data about rovibronic levels energies of the $A - b$ complex in a wide range of quantum numbers and energy. Analysis of obtained spectra allowed to obtain detailed information of rotation-vibration level structure of spin-orbit coupled $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states in wide energy diapason with precision better than 0.01 cm^{-1} . In work $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_{0\pm}$ transitions in KCs molecule as well as $(3)^1\Pi \rightarrow A - b$ and $(5)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ transitions in RbCs were observed at the first time and analysed.

Results of this work are presented in three publications about the $A - b$ complex of KCs molecule and in one publication about RbCs $A - b$ complex study.

Saturs

Anotācija	1
1 Ievads	3
1.1 Tēmas aktualitāte	4
1.2 Darba mērķis	5
1.3 Darba uzdevumi	5
1.4 Darbā aizstāvamās tēzes	6
1.5 Darbā iekļautās publikācijas P1, P2, P3, P4	6
1.6 Darbā neiekļautās autora publikācijas	7
1.7 Ziņojumi starptautiskās konferencēs	7
2 Teorijas apskats	11
2.1 Hunda saites	12
2.2 Termu klasifikācija	14
2.3 Izvēles likumi	14
2.4 $A - b$ komplekss literatūrā	16
3 Pētījuma metodika	19
3.1 LIF metode	19
3.2 Pētījumu secība	20
3.3 Eksperimentālā iekārta	22
3.3.1 Molekulu iegūšana	23
3.3.2 Ierosmes avoti	24
3.3.3 LIF detektēšana	25
3.4 Iegūto LIF spektru apstrāde	26
3.5 Iegūto datu teorētiskā apstrāde	27
4 $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļi KCs molekulā	32
4.1 $A - b \rightarrow X$ LIF [P1]	33
4.2 “Tumšo” $b^3\Pi_\Omega$ līmeņu tiešā ierosme zem $A^1\Sigma^+$ [P2]	36
4.3 $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ [P3]	37
5 $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļi RbCs molekulā [P4]	42
5.1 $A - b \leftarrow X^1\Sigma^+$ ierosme	44
5.2 $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ uz zemiem v_b līmeņiem	46
5.3 $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ uz augstiem līmeņiem	48
5.4 $(5)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ un $(3)^1\Pi \rightarrow A - b$	52
6 Rezultāti	54
Izmantotā literatūra un avoti	56
Pielikumi	62

Darbā izmantotie apzīmējumi

- $A - b - A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$
- BO - Born-Oppenheimer
- DM - Deperturbācijas modelis
- FEP - Fotoelektronu pavairotājs
- FT - Furje transformācijas
- IF - Ietekmes faktors
- InGaAs - Indija gallija arsenīda
- LIF - Lāzeru inducētā fluorescences
- MOLPOL - Latvijas Universitātes, Fizikas un matemātikas fakultātes, Lāzeru centra, Molekulu Optiskās Polarizācijas Laboratorija
- PEL - Potenciālās enerģijas līkne
- PPPI - Pilnais platums pusē no līnijas intensitātes
- SK - Saistīto kanālu
- SK DM - Saistīto kanālu deperturbācijas modelis
- SO - Spin-orbitālā
- SPT - Signāls pret troksni
- STIRAP - Stimulated Raman Adiabatic Passage (Stimulētā Ramana adiabātiskā pāreja)
- TE-InGaAs - Elektriski dzesējama Indija gallija arsenīda

1 Ievads

Sārnu metālu divatomu molekulas pēdējos 20 gados izraisa lielu interesi, jo tieši šajās molekulās visaktīvāk tiek realizēti eksperimenti, kuru mērķis ir iegūt aukstas molekulas pie ļoti zemām temperatūrām (zemākām par mili-Kelvinu) [1]. Varētu pat teikt, ka ir notikusi sārnu metālu divatomu molekulu spektroskopisko pētījumu renesanse. Par to liecina lielais publikāciju skaits šajā jomā stat. piemēram, pārskatu [2]. Populārākās metodes ultra aukstu molekulu iegūšanā pašreiz ir, pamatstāvoklī atdzesētus atomus (šis process jau ir ļoti labi izstrādāts dažādiem sārnu metālu atomiem) saistīt molekulā, izmantojot vai nu fotoasociācijas mehānismu caur ierosinātiem stāvokļiem, vai pielietot ārējo magnētisko lauku, kas pie zināmiem nosacījumiem (Fešbaha rezonanses) izraisa atdzesētu atomu nonākšanu saistītā molekulārā stāvoklī (singleta pamatstāvoklī $X^1\Sigma^+$ vai zemākajā tripleta $a^3\Sigma^+$ stāvoklī). Lai palielinātu šo mehānismu produktivitāti, ir nepieciešami ļoti precīzi spektroskopiskie dati gan par molekulārajiem pamatstāvokļiem iespējami plašā starpkodolu attālumu diapazonā, gan par dažādiem elektroniski ierosinātiem stāvokļiem, kas ļautu piemeklēt optimālos pāreju (ierosme – emisija) ciklus. Turklāt ļoti nepieciešami dati par savstarpēji samaisītiem singlets-tripleta stāvokļiem. Tieši samaisītie stāvokļi var nodrošināt efektīvas manipulācijas ar iegūtajām ultra aukstām molekulām [3, 4, 5, 6, 7]. Viens no acīmredzamākajiem samaisīto stāvokļu piemēriem sārnu metālu molekulās ir divi pirmie zemākie ierosinātie $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļi [8], kuru asimptotiskā robeža pie lieliem starpkodolu attālumiem ir atomārie stāvokļi nS (pirmajam atomam) + nP (otrajam atomam), šeit ar n apzīmēts atomu ārējās čaulas kārtas skaitlis. Smagās, Rb un Cs atomus saturošās molekulās, tādās kā RbCs, KCs, NaRb, NaCs, KRb, LiCs, Rb₂ un Cs₂, ļoti spēcīgā spin – orbitālā (SO) mijiedarbība $5P$ stāvoklī Rb atomam un $6P$ stāvoklī Cs atomiem rada $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļu sajaukšanos tādā mērā, ka tos nav iespējams precīzi aprakstīt atsevišķi ar diabātiskiem potenciāliem neietverot arī SO mijiedarbību. Līdz ar to, tiek uzskatīts, ka šie stāvokļi veido $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ kompleksu (saīsināti $A - b$ komplekss), kura precīzam aprakstam virknē darbu dažādās molekulās (NaRb [9, 10], NaCs [11], KCs [P1], [P2], [P3], RbCs [12], [P4], Cs₂ [13], Rb₂ [14], LiCs [15], NaK [16]) izstrādāts un pilnveidots komplikēts saistīto kanālu (SK) deperturbācijas modelis (DM). Pastiprināta interese par $A - b$ kompleksu saistīta ar tā potenciālajiem pielietojumiem, piemēram, jau 2004. gadā W. Stwalley piedāvāja [17] ideju $A - b$ kompleksu izmantot, lai ultra aukstas sārnu metālu divatomu molekulas transformētu uz šo molekulu vizzemāko pamatstāvokļa $X^1\Sigma^+$ svārstību-rotācijas līmeni $v'' = 0, J'' = 0$, kas ir visstabilākais molekulārais stāvoklis. Šāds transformēšanas cikls ir ļoti būtisks, jo ultra aukstās divatomu molekulas to iegūšanas procesā, tipiski atrodas vāji saistītos svārstību stāvokļos tuvu elektroniskā pamatstāvokļa disociācijas robe-

žai. Kā vēl vienu interesi raisošu aspektu var minēt arī to, ka spēcīgi samaisītie $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļi ir efektīvi izmantojami kā "logs" dažādu ierosinātu tripleta stāvokļu sasniegšanai un pētīšanai pielietojot divpakāpju ierosmi no singleta pamatstāvokļa $X^1\Sigma^+$.

Latvijas Universitātes, Fizikas un matemātikas fakultātes, Lāzeru centra, Molekulu Optiskās Polarizācijas Laboratorijas (MOLPOL) pētniekiem ir uzkrāta liela pieredze spektroskopiskajos $A - b$ kompleksa pētījumos. Ilgstošā sadarbība ar Maskavas Universitātes pētniekiem Andreju Stoļarovu (A. V. Stolyarov) un Jelenu Pazjuku (E. A. Pazyuk) ir ļāvusi sekmīgi veikt $A - b$ kompleksa pētījumus NaRb, NaCs un Rb₂ molekulās. Balstoties uz šo pieredzi, tika pieņemts lēmums šajā promocijas darbā paplašināt izpētīto molekulu klāstu un veikt $A - b$ kompleksa spektroskopiskos pētījumus KCs un RbCs molekulās.

Šī pētījuma laikā visi eksperimentālie dati tika iegūti apstrādājot lāzeru inducētās fluorescences (LIF) spektrus, kas reģistrēti ar Furjē transformācijas (FT) spektrometru Bruker IFS-125 HR. Spektri ar augstu precizitāti tika reģistrēti pārejās $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ un $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$.

1.1 Tēmas aktualitāte

Konkrēto molekulu pētījuma aktualitāte lielā mērā saistīta, kā jau augstāk minēts, ar centieniem iegūt ultra aukstas molekulas to viszemākajā enerģētiskajā $v'' = 0, J'' = 0$ stāvoklī. Heteronukleārās sārnu metālu molekulas šādiem eksperimentiem ir īpaši piemērotas, jo tām piemīt pastāvīgais elektriskais dipola moments.

Eksperimenti pie ultra aukstu RbCs molekulu iegūšanas pašlaik tiek realizēti vairākās pasaules laboratorijās [1]. Šeit minēsim divas - Insbrukas Universitātes, Eksperimentālās fizikas institūts un Darhemas (Durham) Universitātes, Apvienotais Kvantu Centrs. Abās minētajās laboratorijās molekulas tiek iegūtas pielietojot magnetoasociāciju (Fešbaha rezonanses) un iegūtās ultra aukstās $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulas ar STIRAP metodi tiek stabilizētas $X^1\Sigma^+$ pamatstāvoklī $(0,0)$, kā starpstāvokli izmantojot $A - b$ kompleksu [6, 18]. Lai šo procesu optimizētu, ir vēlama detalizēta izpratne par RbCs molekulas $A - b$ kompleksa enerģētisko struktūru, kā arī iesaistīto elektronisko stāvokļu savstarpējo mijiedarbību. Jāatzīmē, ka RbCs molekulas $A - b$ komplekss ir jau iepriekš pētīts darbos [12, 19]. Lai gan darbā [12] sasniegts būtisks apraksta progress salīdzinot ar [19], precizitāte, it sevišķi lielāku enerģiju diapazonā, joprojām ir zemāka par eksperimentālo ($\approx 0,01 \text{ cm}^{-1}$). MOLPOL uzkrātā pieredze liecina, ka precizitāti iespējams uzlabot, sistemātiski un precīzi paplašinot eksperimentālo datu klāstu gan svārstību-rotācijas (v, J) kvantu skaitļu, gan enerģijas diapazonā.

Lai gan ultra aukstas KCs molekulas līdz šim vēl nav iegūtas, nav šaubu, ka pašreiz notiek sagatavošanās darbi un tuvākajā laikā šādi eksperimenti tiks uzsākti. Par to liecina trīs nesenās publikācijas, kurās teorētiski analizēts magnetoasociācijas mehānisms KCs, kā arī izvērtēta $A - b$ kompleksa iespējamā

izmantošana ultra aukstu KCs molekulu iegūšanai $X^1\Sigma^+$ pamatstāvoklī (0,0) [20, 21, 22]. Šajos teorētiskajos darbos analizētais KCs molekulas $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ elektronisko stāvokļu veidotais komplekss nekad agrāk nav ticis eksperimentāli pētīts līdz ar to zināšanas par to ir ļoti aktuālas un nozīmīgas, par ko liecina arī atsauces minētajos rakstos uz promocijas darbā iekļautajām publikācijām.

Promocijas darbā KCs molekulas $A - b$ kompleksa empīriskie deperturbētie potenciāli un to mijiedarbības parametri iegūti pirmo reizi, bet RbCs molekulas $A - b$ kompleksa deperturbētie potenciāli un to mijiedarbības parametri ir būtiski precizēti. Jāatzīmē, ka, paralēli pētījumam par KCs un RbCs molekulu $A - b$ kompleksu, Lāzeru centrā tika veikti arī šo molekulu pamatstāvokļa $X^1\Sigma^+$ [23, 24, 25, 26], un arī augstāk elektroniski ierosināta stāvokļa $4^1\Sigma^+$ pētījumi [27, 28, 29]. Iegūtās precīzās šo stāvokļu potenciālās enerģijas līknes (PEL) sekmēja arī promocijas darbā izvirzīto mērķu sasniegšanu.

1.2 Darba mērķis

Šī darba mērķis bija iegūt spektroskopisko informāciju par KCs un RbCs molekulu samaisīto $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ elektronisko stāvokļu svārstību-rotācijas līmeņu struktūru plašā enerģijas un kvantu skaitļu diapazonā. Šāds mērķis izvirzīts, lai, pielietojot SK deperturbāciju analīzi, ko veica Maskavas Universitātes pētnieki A. Stoļarovs un J. Pazjuka, varētu iegūt deperturbētu potenciālās enerģijas līkņu un spin- orbitālās mijiedarbības funkciju precīzus parametrus, kas modeļa ietvaros aprakstītu šo stāvokļu rovibronisko struktūru ar eksperimentālo precizitāti.

1.3 Darba uzdevumi

Tika izvirzīti sekojoši darba uzdevumi:

1. Reģistrēt un izanalizēt tiešās optiskās ierosmes $A - b \leftarrow X^1\Sigma^+$ lāzeru inducētās fluorescences spektrus $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejā KCs molekulā izmantojot Furjē transformāciju spektrometru.
2. Iegūt KCs molekulas $A - b$ kompleksa rovibronisko līmeņu termu vērtības ar precizitāti ne sliktāku par $0,01 \text{ cm}^{-1}$.
3. Reģistrēt un izanalizēt KCs molekulas $A - b$ kompleksa lāzeru inducētās fluorescences spektrus $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pārejā. Iegūt termu vērtību datus paplašinātā enerģijas diapazonā.
4. Reģistrēt un izanalizēt tiešās optiskās ierosmes $A - b \leftarrow X^1\Sigma^+$ lāzeru inducētās fluorescences spektrus $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejā RbCs molekulā, izmantojot Furjē transformāciju spektrometru.

5. Iegūt RbCs molekulas $A-b$ kompleksa rovibronisko līmeņu termu vērtības ar precizitāti ne sliktāku kā $0,01 \text{ cm}^{-1}$.
6. Reģistrēt un izanalizēt RbCs molekulas lāzeru inducētās fluorescences spektrus $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A-b$ pārejā. Iegūt $A-b$ kompleksa termu vērtību datus paplašinātā enerģijas diapazonā.
7. Iegūt KCs un RbCs molekulu apskatīto pāreju intensitāšu sadalījumus un salīdzināt tos ar deperturbāciju analīzes rezultātā iegūtajiem.

1.4 Darbā aizstāvamās tēzes

1. Kombinējot lāzeru inducētās fluorescences metodi ar Furje transformācijas spektroskopiju un pielietojot dažādas optiskās ierosmes-novērošanas shēmas iegūti detalizēti, sistemātiski augstas precizitātes dati par KCs molekulas ierosināto $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļu enerģētisko struktūru plašā rotācijas kvantu skaitļu un enerģijas diapazonā, kā rezultātā iegūts precīzs $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļu potenciālu un mijiedarbības starp tiem apraksts.
2. Reģistrējot KCs molekulas lāzeru inducētās fluorescences spektrus $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_{0+}/b^3\Pi_{0-}$ pārejās, novēroti zemie $b^3\Pi_{0\pm}$ stāvokļu svārstību līmeņi līdz pat $v_{b0\pm} = 0$, kā arī konstruēts $b^3\Pi_{0-}$ stāvokļa potenciāls un noteikta Ω -dubultošanās $b^3\Pi_{0\pm}$ stāvoklim.
3. Kombinējot lāzeru inducētās fluorescences metodi ar Furje transformācijas spektroskopiju un pielietojot dažādas optiskās ierosmes-novērošanas shēmas iegūti detalizēti, sistemātiski augstas precizitātes dati par RbCs molekulas ierosināto $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļu enerģētisko struktūru plašā rotācijas kvantu skaitļu un enerģijas diapazonā, kā rezultātā iegūts precīzs $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļu potenciālu un mijiedarbības starp tiem apraksts.
4. Sasniegtā RbCs molekulas $A-b$ kompleksa apraksta precizitāte nodrošina $(5)^1\Sigma^+$ un $(3)^1\Pi$ stāvokļu izpēti, novērojot lāzeru inducētās fluorescences pārejas $(3)^1\Pi \rightarrow A-b$ un $(5)^1\Sigma^+ \rightarrow A-b$.
5. Relatīvie intensitāšu sadalījumi elektronisko pāreju $A-b \rightarrow X^1\Sigma^+$ un $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A-b$ lāzeru inducētās fluorescences progresijās KCs un RbCs molekulās atspoguļo samaisīto neadiabātisko svārstību viļņu funkciju sarežģīto superpozīcijas raksturu un apstiprina pielietotā saistīto kanālu deperturbācijas modeļa korektumu.

1.5 Darbā iekļautās publikācijas P1, P2, P3, P4

[P1] 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 $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ complex of KCs, Physical Review A **81**, 042509 (2010).

(Ietekmes faktors (IF):2.808, klasifikators Q2)

[P2] M.Tamanis, I.Klincare, A.Kruzins, O.Nikolayeva, R.Ferber, E.A.Pazyuk, and A.V.Stolyarov, Direct excitation of "dark" $b^3\Pi$ state predicted by deperturbation analysis of $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex in KCs, Physical Review A **82**, 032506 (2010).

(IF:2.808, klasifikators Q2)

[P3] A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber E.A.Pazyuk, and A.V.Stolyarov, Fourier-transform spectroscopy of $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+; b^3\Pi$ and $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_0$ transitions in KCs and extended deperturbation treatment of $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states, Journal of Chemical Physics, **139**, 244301 (2013).

(IF:2.952, klasifikators Q1)

[P4] A. Kruzins, K. Alps, O. Docenko, I. Klincare, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, and A. V. Stolyarov, Extended Fourier-transform spectroscopy studies and deperturbation analysis of the spin-orbit coupled $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states in RbCs, Journal of Chemical Physics, **141**, 184309 (2014).

(IF:2.952, klasifikators Q1)

1.6 Darbā neiekļautās autora publikācijas

[P5] F. Güzeçimnen, Gö. Başar, M. Tamanis, A. Kruzins, R. Ferber, L. Windholz, and S. Kröger, High-resolution Fourier Transform spectroscopy of lanthanum in Ar discharge in the near-infrared, ApJS, **208**, 18, (2013).

(IF:11.215, klasifikators Q1)

[P6] Kalvis Alps, Artis Kruzins, Maris Tamanis, Ruvins Ferber, Elena Pazyuk, and Andrey Stolyarov, Fourier-transform spectroscopy and deperturbation analysis of the spin-orbit coupled $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states of KRb, Journal of Chemical Physics, Pieņemts publicēšanai, (2016).

(IF:2.952, klasifikators Q1)

1.7 Ziņojumi starptautiskās konferencēs

[C1] 21st Colloquium on high resolution molecular spectroscopy, Stabia, Itālija, 31.08-04.09.09. "High resolution study and deperturbation analysis of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex in KCs", A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva,

- M. Tamanis, R. Ferber, Book of Abstracts, Istituto Nazionale di Ottica Applicata, Stabia, 2009, 137 lpp.
- [C2] 43rd Conference of the European Group for Atomic Systems (EGAS), Fribourg, Šveice, 28.06-02.07.11. "Novel study of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex in KCs and refinement of deperturbation analysis", A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, Book of Abstracts, Imprimerie Saint Paul, Fribourg, 2011, 172 lpp.
- [C3] 44th Conference of the European Group for Atomic Systems (EGAS), Gēteborga, Zviedrija, 9.07 – 13.07.2012. "The KCs and RbCs $A - b$ complex revisited by means of extensive FT high resolution spectroscopy", A. Kruzins, K. Alps, O. Docenko, O. Nikolayeva, I. Klincare, M. Tamanis, R. Ferber, E. Pazyuk, A. Stolyarov, Book of Abstracts, Gothenburg, 2012, 168 lpp.
- [C4] The 23rd International Conference on Atomic Physics ICAP 2012, Parīze, Francija, 23.07-27.07.12. "High resolution spectroscopic study of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex in RbCs molecule", A. Kruzins, K. Alps, O. Docenko, I. Klincare, M. Tamanis, R. Ferber, A. V. Stolyarov, E. A. Pazyuk, Book of Abstracts, Impression & brochage sepec-France, 2012, 299 lpp.
- [C5] 11th European Conference on Atoms, Molecules and Photons (ECAMP11) Aarhus, Dānija 24.06-28.06.13. "New spectroscopic data and deperturbation analysis of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ states in KCs", A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, Book of Abstracts, Tu-T6-14, 2013.
- [C6] 11th European Conference on Atoms, Molecules and Photons (ECAMP11) Aarhus, Dānija 24.06-28.06.13. "Towards understanding of the spin-orbit interaction in the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex of KRb : spectroscopic observations and deperturbation analysis", E. A. Pazyuk, A.V.Stolyarov, A.Brasovs, A.Kruzins, M.Tamanis, R.Ferber, Book of Abstracts, We-T18-20, 2013.
- [C7] HRMS 2013. Budapešta, Ungārija, 25.08-30.08.2013. "Fourier transform spectroscopy of the $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states in RbCs: observation of "dark" $b^3\Pi_{0+}$ levels below the $A^1\Sigma^+$ state", M.Tamanis, A. Kruzins, K. Alps, O. Docenko, I. Klincare, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, Book of Abstracts, Budapest, 2013, 174.lpp.
- [C8] 47th Conference of the European Group for Atomic Systems (EGAS), Rīga, Latvija 14.07-17.07.15 "Study of $(3)^1\Pi$ and $(5)^1\Sigma^+$ states of RbCs based on $(3)^1\Pi \rightarrow (A - b)$ and $(5)^1\Sigma^+ \rightarrow (A - b)$ Fourier transform spectra analysis", K. Alps, A. Kruzins, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, Book of Abstracts, 2015, 135 lpp.

[C9] 47th Conference of the European Group for Atomic Systems (EGAS), Rīga, Latvija 14.07-17.07.15 "Fourier transform spectroscopy and deperturbation analysis of the spin-orbit coupled $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states in RbCs", A. Kruzins, K. Alps, O. Docenko, I. Klincare, M. Tamanis, R. Ferber, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, Book of Abstracts, 2015, 136 lpp.

Ziņojumi vietēja mēroga konferencēs

[C10] Advances in Atomic and Molecular Physics, Ratnieki, Latvija, 2008. 16-18 jūnijs. "Fourier Transform Spectroscopy Study of Fully Mixed $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states of KCs molecule", A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E.A. Pazyuk, A.V. Solyarov. Book of Abstracts, Riga, 2008.

[C11] Developments in optics and comonications 2011 (DOC 2011) "High Resolution Spectroscopic Study and Deperturbation Analysis of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex in KCs", A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, Book of Abstracts, Riga, 2011, 16 lpp.

[C12] Developments in optics and comonications 2012 (DOC 2012). Rīga, Latvija, 12.04-14.04.12. "High Resolution Spectroscopic Study of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ Complex in Rubidium Cesium molecule", A. Kruzins, K. Alps, O. Docenko, I. Klincare, M. Tamanis, R. Ferbers, Book of Abstracts, Riga, 2012, 26 lpp.

[C13] Developments in optics and comonications 2013 (DOC 2013). Rīga, Latvija, 10.04.-12.04.13. "High resolution spectroscopic study of the first singlet-triplet complex in the Potassium Cesium molecule", A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, A. V. Stolyarov, E. A. Pazyuk, Book of Abstracts, Riga, 2013, 102 lpp.

[C14] Developments in optics and comonications 2013 (DOC 2013). Rīga, Latvija, 10.04.-12.04.13. "New data on A and b states of the RbCs molecule obtained by Fourier-transform spectroscopy", K. Alps, O. Docenko, I. Klincare, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferbers E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, Book of Abstracts, Riga, 2013, 22 lpp.

[C15] Developments in optics and comonications 2013 (DOC 2013). Rīga, Latvija, 10.04.-12.04.13. "Fourier transform spectroscopy of the $A-b$ complex in KRb molecule", A. Brasovs, A. Krūziņš, M. Tamanis, R. Ferbers, Book of Abstracts, Riga, 2013, 24 lpp.

[C16] Developments in optics and comonications 2014 (DOC 2014). Rīga, Latvija, 09.04.-12.04.14. "Extended Fourier spectroscopy data for A and

- b states in KRb and their analysis”, K. Alps, A. Brasovs, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferbers, Book of Abstracts, Riga, 2014, 3 lpp.
- [C17] Developments in optics and comonications 2015 (DOC 2015). Rīga, Latvija, 08.04.-10.04.15. ”Fourier-transform spectroscopy studies and deperurbation analysis of $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states in RbCs, A. Kruzins, K. Alps, O. Docenko, I. Klincare, M. Tamanis, R. Ferbers, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, Book of Abstracts, Riga, 2015, 5 lpp.
- [C18] Latvijas Universitātes 69. konference, Rīga, Latvija, 03.02.2011, ”Sārnu metālu divatomu molekulu $A - b$ kompleksa spektroskopiskie pētījumi”.
- [C19] Latvijas Universitātes 70. konference, Rīga, Latvija, 02.02.2012, ”KCs molekulas $A - b$ kompleksa pētījumi reģistrējot lāzeru inducētās fluorescences Furjē spektrus $(4)E \rightarrow (A/b)$ joslā”.
- [C20] Latvijas Universitātes 71. konference, Rīga, Latvija, 31.01.2013, ”RbCs un Cs2 molekulu A/b kompleksa pētījumi, reģistrējot lāzeru inducētās fluorescences Furjē spektrus $(A/b) \rightarrow X$ joslā”, H. Ceriņš, K. Alps, O. Docenko, I. Klincāre, A. Krūziņš, O. Nikolajeva, M. Tamanis, R. Ferbers.
- [C21] Latvijas Universitātes 71. konference, 31.01.2013, ”KRb molekulas spektroskopiskie pētījumi ar Furjē transformāciju spektrometru”, A. Brasovs, A. Krūziņš, M. Tamanis, R. Ferbers.
- [C22] Latvijas Universitātes 72. konference, 30.01.2014, ” A/b kompleksa detalizētā izpēte KCs molekulā”, A. Krūziņš, R. Ferbers, I. Klincāre, O. Nikolajeva, M. Tamanis.
- [C23] Latvijas Universitātes 73. konference, 05.02.2015, ”Sajauktu ierosinātu stāvokļu augstas izšķiršanas spējas spektroskopija cēziju un rubīdiju saturošās divatomu molekulās”, A. Krūziņš.
- [C24] Latvijas Universitātes 74. konference, 05.02.2016, ”Sajaukto $A1\Sigma$ un $b3\Pi$ stāvokļu augstas izšķiršanas spējas spektroskopija un deperurbācija KRb molekulā”, K. Alps, A. Krūziņš, M. Tamanis, R. Ferbers.
- [C25] Latvijas Universitātes 74. konference, 05.02.2016, ” $(3)1\Pi$ un $(5)1\Sigma$ stāvokļu spektroskopija RbCs molekulā”, A. Krūziņš, K. Alps, O. Nikolajeva, M. Tamanis, R. Ferbers.

2 Teorijas apskats

Molekulu spektroskopijas mērķis ir no novērotajiem spektriem, kas rodas pārejās starp dažādiem kvantu stāvokļiem, sniegt eksperimentā bāzētu informāciju par molekulu struktūru, kodolu un elektronu kustības dabu. Kvantu mehānikā pāreja starp diviem kvantu stāvokļiem ar frekvenci ν izsakāma kā $h\nu = E' - E''$, kur h ir planka konstante un E kvantu stāvokļu enerģija, ko iegūst no laika neatkarīga Šredingera vienādojuma atrisinājuma:

$$H\Psi^t = E\Psi^t, \quad (2.0.1)$$

kurā H - pilnais molekulas Hamiltoniāns, kas atkarīgs no visu elektronu un kodolu koordinātēm, Ψ^t - molekulas pilnā viļņu funkcija un E - molekulas pilnā enerģija. Pilnais Hamiltoniāns apraksta kodolu un elektronu kustību [30].

$$H = T^k(R, \theta, \phi) + T^{el}(r) + V^{Col}(R, r) + H^{rel}(R, r), \quad (2.0.2)$$

kur T^k kodolu kinētiskās enerģijas operators, T^{el} elektronu kinētiskās enerģijas operators, V^{Col} apraksta elektronu-kodolu Kulona pievilkšanās spēku un elektronu-elektronu, kodolu-kodolu atgrūšanās spēkus, bet H^{rel} ir relativistiskais Hamiltoniāns, kas apraksta mijiedarbību starp kodola un elektronu, spinu un orbitālajiem leņķiskajiem momentiem, R - starpkodolu attālums, r -visu elektronu koordinātes fiksētā molekulu sistēmā.

Korekts vienādojuma 2.0.1 atrisinājums, izmantojot Hamiltoniānu 2.0.2, nav iespējams, tādēļ tiek pielietoti tuvinājumi. Vissvarīgākais ir Borna-Openheimera (BO), jeb adiabātiskais tuvinājums, kurš nosaka, ka elektronu kustību katrā laika momentā molekulā var apskatīt pieņemot, ka kodoli telpā ir fiksēti. Šis tuvinājuma pieņēmums tiek pamatots ar to, ka elektronu kustība, elektronu un kodolu lielās masu starpības dēļ, ir daudz ātrāka par kodolu kustību un elektronu mākonis momentāni pārkārtojas mainoties kodolu koordinātēm. BO tuvinājumā Ψ^t var izteikt, kā elektronu $\phi^{el}(R, r)$ un kodolu $\chi(R, \theta, \phi)$ viļņu funkciju reizinājumu. Sadalot tālāk kodolu svārstību un rotācijas kustības, gala rezultātā iegūstam radiālo Šredingera vienādojumu divatomu molekulas svārstībām vienā koordinātē, t.i. gar starpkodolu asi:

$$[T^k(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}[(J(J+1) - \Omega^2) + U^{el}(R)]]\chi^{v,J}(R) = E^{v,J}\chi^{v,J}(R). \quad (2.0.3)$$

Šeit $\chi^{v,J}(R)$ ir svārstību stāvokļa viļņu funkcija, $U^{el}(R)$ ir potenciālās enerģijas likne (PEL) nerotējošai molekulai, μ molekulas reducētā masa, Ω summārā momenta \vec{J} projekcija uz starpkodolu asi, v un J svārstību un rotācijas kvantu

skaitļi, $T^k(R)$ kodolu svārstību un rotācijas kinētiskās enerģijas operators. Šis vienādojums apraksta molekulas kustību viendimensionālā efektīvā potenciālā

$$U^{ef}(R) = U^{el}(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}[(J(J+1) - \Omega^2)], \quad (2.0.4)$$

Šeit otrais loceklis ir centrifugālais loceklis, ko rada molekulas rotācija. Jāpasvītro, ka PEL nav fizikāli novērojama. Tās forma ir atkarīga no dažādiem pieņēmumiem par dominējošām mijiedarbībām starp leņķiskiem momentiem un par atbilstošajām viļņu funkcijām, kas raksturo stāvokli [30]. Precīza PEL aprēķināšana ir ļoti sarežģīts kvantu ķīmijas uzdevums. Precīzu $U^{el}(R)$ formu iegūst no empīriskiem mērījumiem, risinot apgriezto uzdevumu un modificējot *ab initio* PEL līknes. Ja BO tuvinājums ir spēkā, vienādojuma (2.0.3) īpašvērtības ir elektroniskā stāvokļa rovibrono līmeņu enerģiju vērtības. Ja vienādojuma (2.0.3) īpašvērtības neapraksta eksperimentā noteiktās līmeņu enerģijas vērtības, tas nozīmē, ka pilnajā Hamiltoniānā ir būtiska, vērā ņemama nediagonālo locekļu loma.

2.1 Hunda saites

Lai varētu aprakstīt dažādu procesu savstarpējās mijiedarbības molekulās, tiek izdarīti idealizēti pieņēmumi par molekulu veidojošo elementu īpašībām un ieviesti dažādi kvantu skaitļi. Kvantu skaitlis Λ , saistīts ar elektronu rotāciju ap starpkodolu asi, un ir summārā orbitālā momenta \vec{L} projekcijas uz starpkodolu ass modulis $\Lambda = |\vec{L}|$. Spina kvantu skaitli Σ veido elektronu summārā spina \vec{S} projekcija uz starpkodolu ass - S . Atkarībā no elektronu skaita molekulā, S vērtība ir vesels (pāra skaits) vai pusvesels skaitlis (nepāra skaits). Spina kvantu skaitlis Σ var ieņemt vērtības $\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots, -S$. Pilnais elektronu kustības moments Ω un Λ ir spina kvantu skaitļa Σ summa, $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$.

Summāro momentu \vec{J} veido elektronu spina \vec{S} , elektronu orbitālā momenta \vec{L} un kodolu rotācijas momenta \vec{N} summa:

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} + \vec{N}$$

Visi leņķiskie momenti savstarpēji var saistīties dažādi, tādēļ tiek apskatīti dažādu saišu gadījumi. Visbiežāk tiek runāts par Hunda **a**, **b** un **c**, saitēm, bet pastāv arī Hunda **d** un **e** saišu tipi.

Hunda **a** saite

Hunda **a** saites gadījumā tiek izvirzīti sekojoši pieņēmumi:

- kodolu rotācija ar elektronu spinu un elektronu orbitālo kustību ir saistīta ļoti vāji,

- saite starp elektronu spinu un elektronu orbitālo kustību ir vāja,
- elektronu spinu un elektronu orbitālā kustība ir spēcīgi saistīta ar starpkodolu asi.

Hunda **a** saites gadījumā par labiem kvantu skaitļiem var uzskatīt Ω , Σ , S , J un Λ . Summārais moments \vec{J} pie dota Ω var ieņemt vērtības $J = \Omega, \Omega+1, \Omega+2$, u.t.t.. Hunda **a** saites gadījumā molekulu rotācijas enerģiju pieraksta kā $E_{rot} = B_v[J(J+1) - \Omega^2]$.

Hunda **b** saite

Hunda **b** saites gadījumā tiek izvirzīti sekojoši pieņēmumi:

- saite starp elektronu spinu un elektronu orbitālo kustību ir vāja,
- kodolu rotācija ar elektronu orbitālo kustību ir saistīta ļoti vāji,
- \vec{L} ir spēcīgi saistīts ar starpkodolu asi,
- spins \vec{S} ir ļoti vāji saistīts ar starpkodolu asi.

Šī vājā \vec{S} saite ar starpkodolu asi arī ir **b** saites atšķirība no **a** tipa saites. Līdzīgi kā **a** saites gadījumā J veido Ω un N summa, tā **b** saites gadījumā summāro orbitālo kustības daudzuma momentu K veido N un Λ . Pilnais leņķiskais moments bez spina, kvantu skaitlis K var ieņemt vērtības

$$K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (2.1.1)$$

Ja $\Lambda = 0$, tad kvantu skaitlis $K = N$ līdz ar to ir perpendikulārs starpkodolu asij. Molekulas summārais moments $\vec{J} = \vec{K} + \vec{S} = \vec{N} + \vec{\Lambda} + \vec{S}$ un J iespējamās vērtības $J = (K + S), (K + S - 1), \dots, |K - S|$. Ja $K < S$, tad katrs līmenis sastāv no $2S + 1$ komponentēm un ir vienāds ar multiplicitāti.

Hunda **c** saite

Hunda **c** saites gadījums darbojas molekulās, kas sastāv no smagiem kodoliem. Šajā gadījumā mijiedarbība starp S un L ir spēcīgāka kā mijiedarbība starp attiecīgajām komponentēm un starpkodolu ass, S un L pārstāj būt labi kvantu skaitļi. \vec{S} un \vec{L} summa dod \vec{J}_a , kas ir spēcīgi saistīts ar starpkodolu asi. \vec{J}_a projekcija uz šīs ass ir elektronu moments Ω , kas kopā ar rotācijas leņķisko momentu N veido summāro momentu J [31].

2.2 Termu klasifikācija

Elektroniskos stāvokļus var klasificēt, par pamata kvantu skaitli izvēloties $\Lambda = |\vec{L}|$. Kā atomos orbitālā leņķiskā momenta kvantu skaitlis l piešķir apzīmējumus konkrētā atoma elektronu čaulām (1 - s, 2 - p, 3 - d...) tā $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ apzīmē atbilstošos molekulu termus ar lielajiem grieķu alfabēta burtiem $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

Terma apzīmējuma augšējā kreisajā stūrī ar indeksu norāda multiplicitāti, piemēram, $^1\Sigma, ^3\Sigma, ^1\Pi$. Multiplicitāte ir atkarīga no molekulas summārā spina un to aprēķina pēc formulas $(2S + 1) = 1$. Ja multiplicitāte ir 1, tad molekula atrodas singleta stāvoklī ($S = 0$), $S = 1/2$ norāda uz dubleta stāvokli, bet $S = 1$ nozīmē, ka molekula atrodas tripleta stāvoklī.

Termus var klasificēt arī pēc viļņu funkcijas simetrijas īpašībām. Ja pārkārtojot daļiņas molekulā Hamiltoniāns ir invariants, tad šādu procesu sauc par simetrijas operāciju. Izpildot simetrijas operāciju, kopējā viļņa funkcija Ψ^t savu zīmi var saglabāt, vai mainīt. Ja Ψ_{el} saglabā zīmi atspoguļojoties bezgalīgi daudzajās plaknēs, kas atrodas uz molekulu veidojošo atomu starpkodolu ass, $^1\Sigma$ ($\Lambda = 0$) stāvokli apzīmē kā $^1\Sigma^+$ un sauc par simetrisku. Stāvoklis ir antisimetrisks ($^1\Sigma^-$), ja Ψ_{el} zīmi maina. Gadījumos, kad $\Lambda > 0$, elektrona viļņu funkcija satur gan simetrisko, gan antisimetrisko stāvokli, ko apzīmē ar "±" ($^1\Delta^\pm, ^3\Pi^\pm$), bet šo apzīmējumu parasti nelieto.

Pieminētās simetrijas īpašības raksturo elektronu termus, bet molekulas iespējams raksturot arī izmantojot to izturēšanos attiecībā pret inversijas operāciju. Ja vienlaicīgi kodolu un elektronu koordinātu zīmes nomainot uz pretējām kopējā viļņa funkcija savu zīmi maina, tad šādu termu sauc par negatīvu "-". Ja viļņa funkcija zīmi nemaina, tad terms ir pozitīvs "+".

Molekulu spektroskopijā tiek pieņemti sekojoši apzīmējumi: singleta stāvokli (piemēram $^1\Sigma^+, ^1\Pi$) tiek apzīmēti ar lielajiem alfabēta burtiem sākot no pamatstāvokļa, X, A, B, C, \dots , turpretī tripleta stāvokli (piemēram $^3\Sigma^+, ^3\Pi$) tiek apzīmēti ar mazajiem latīņu alfabēta burtiem a, b, c, \dots , kur a ir zemākais tripleta stāvoklis. Pēdējos gados arvien vairāk elektronisko stāvokļu numerācijai izmanto skaitļus, piemēram $(1)^1\Sigma, (2)^1\Sigma, (3)^1\Sigma \dots$. Šāda pieeja novērš divdomību vienas simetrijas stāvokļu numerācijā.

Kā tradīcija apzīmējumos ir ieviesusies ierosinātā stāvokļa kvantu skaitļiem pievienot ', piemēram, ierosināta līmeņa rotācijas kvantu skaitli apzīmē ar J' , bet pamatstāvokļa lielumiem izmanto ''.

Apskatot molekulas no rotācijas stāvokļu simetrijas puses, var redzēt, ka stāvokļiem ar $\Lambda \neq 0$ (Π, Δ, \dots) J vērtībām atbilst divi līmeņi. Šādu gadījumu sauc par Λ dubultošanos [31].

2.3 Izvēles likumi

Pārejas iespējamību starp diviem elektroniskajiem stāvokļiem nosaka izvēles likumi. Ir virkne šādu likumu, kas, lai arī kopumā strikti, elektronisko stāvokļu

sajaukšanās dēļ reizēm var tikt pārkāpti un šādā gadījumā kļūst iespējamās pārejas, kas formāli ir aizliegtas. Tiek nodalīti vispārīgi izvēles likumi no izvēles likumiem, kas darbojas tikai atsevišķu Hunda saišu gadījumā.

Vispārīgi izvēles likumi ir sekojoši. $\Delta J = 0, \pm 1$, kas nozīmē, ka iespējamās trīs veidu pārejas, P pāreja ($J' - J'' = -1$), Q pāreja ($J' - J'' = 0$) un R pāreja ($J' - J'' = +1$). Šim izvēles likumam ir izņēmums, proti, pārejas starp $J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0$ nav atļautas. Balstoties uz molekulu simetriju, tiek ieviests vēl viens izvēles likums, kas nosaka, ka pāreja var notikt tikai starp līmeņiem ar pretējo pāriību, t.i., starp $+$ \leftrightarrow $-$. No tā izriet, ka $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ pāreju gadījumā rotācijas kvantu skaitļa maiņa var būt tikai $\Delta J = \pm 1$, kas nozīmē, ka spektros varēs novērot tikai P un R līnijas, proti dubletus. Pārejās $\Pi \leftrightarrow \Sigma$ savukārt iespējamās visas trīs, Q , P un R pārejas.

Hunda **a** un **b** saišu gadījumā orbitālā momenta projekcija Λ ievieš izvēles likumu $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$, kas nozīmē, ka pārejas

$$\Sigma \leftrightarrow \Sigma, \Sigma \leftrightarrow \Pi, \Pi \leftrightarrow \Delta \quad (2.3.1)$$

ir atļautas, bet piemēram, pāreja $\Sigma \leftrightarrow \Delta$ ir aizliegta.

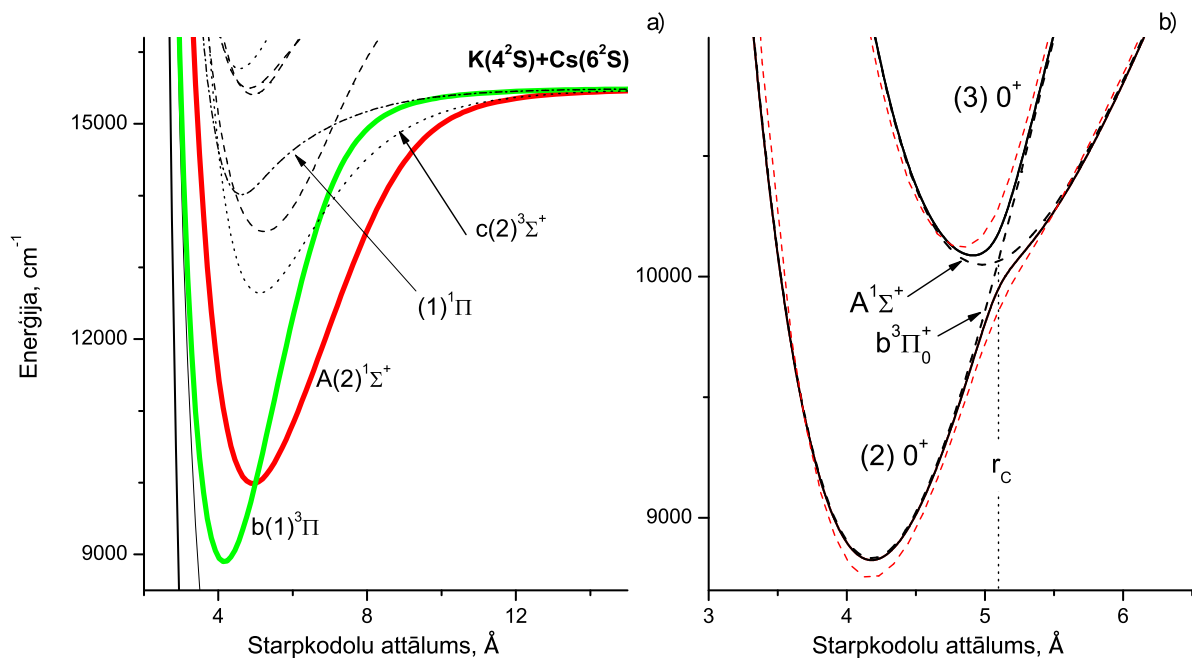
Ar spinu saistīts izvēles likums nosaka, ka $\Delta S = 0$, no kā izriet, ka pārejas starp singleta un tripleta stāvokļiem ir aizliegtas. Atomos un molekulās, ko veido atomi ar lielu kodolu lādiņu šis izvēles likums ir mazāk stingrs, jo pieaugot lādiņam, dažādie elektroniskie stāvokļi tajā savstarpēji samaisās un zūd iespēja runāt par pilnīgi tīriem singleta un tripleta stāvokļiem. Tā notiek arī KCs un RbCs molekulu gadījumā, kurās $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļi ir samaisīti spēcīgās SO mijiedarbības dēļ.

Hunda **c** saites gadījumā izvēles likumi nedaudz mainās, jo kā labi definēts kvantu skaitlis bez J ir tikai pilnais elektronu moments Ω . Ω izvēles likums ir sekojošs:

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1. \quad (2.3.2)$$

Analogiski kā 2.3.1 gadījumā, šeit Λ aizvietojo ar Ω iegūst, ka pārejas $0^+ \leftrightarrow 0^+, 0^- \leftrightarrow 0^-$ ir atļautas, bet pārejas $0^+ \leftrightarrow 0^-$ ir aizliegtas. Paliek spēkā arī noteikums, ka $\Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0$ gadījumā, ΔJ nedrīkst būt 0 [31].

2.4 $A - b$ komplekss literatūrā



Att. 2.1: Zemāko ierosināto KCs elektronisko stāvokļu $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ potenciālās enerģijas līknes. a) *ab initio* PEL Hunda a saites gadījumā [8]. b) Darbā [P2] iegūto diabātisko (melnās raustītās līnijas) un adiabatisko (melnās nepārtrauktās līnijas) empīrisko PEL salīdzinājums ar atbilstošajām *ab initio* (sarknās raustītās līnijas) PEL no [32] tīras Hunda c saites gadījumā.

$A - b$ kompleksa pētījumos galvenais izpētes mērķis ir iegūt empīriskus $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļu potenciālus, kā arī spin-orbitālās mijiedarbības funkcijas. Lielākoties šādu pētījumu uzsākšanai kalpo teorētiskie elektronisko stāvokļu pētījumi un tajos iegūtie *ab initio* potenciāli (att. 2.1a), no kuriem iespējams iegūt priekšstatu par pielietojamajām ierosmes frekvencēm un pārejas varbūtībām. Šāda veida potenciāli ir idealizācija un to forma katrā no gadījumiem ir atkarīga no pieņēmumiem par saišu tipu. $A - b$ kompleksa potenciālu atšķirības Hunda a un c saišu gadījumā redzamas attēlos 2.1a un 2.1b. Lai gan spēcīgās SO mijiedarbības dēļ šajos stāvokļos drīzāk realizējas "samaisīto" saišu tips ($a - b - c$), līdz šim literatūrā $A - b$ kompleksa aprakstam izmanto a saites gadījumam atbilstošās bāzes funkcijas, bet SO mijiedarbību iekļauj, kā nediagonālos elementus potenciālās enerģijas matricā. Visus $b^3\Pi$ stāvokļa svārstību-rotācijas līmeņus, kas atrodas zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa, var uzskatīt par "tumšiem", jo pārejās no/uz $^1\Sigma$ stāvokļiem tos nevajadzētu novērot izvēles likuma singlets \leftrightarrow triplets dēļ.

Pirmie pētījumi par $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ stāvokļu veidoto $A - b$ kompleksu tika realizēti 1999. gadā Rb_2 molekulā. Eksperimentā tika pielietota divpakāpju ierosme $(2)^1\Pi_g \leftarrow A^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ un tika reģistrēti LIF Furjē transformāciju spektri pārejā $(2)^1\Pi_g \rightarrow A - b$, relatīvi augstu $A - b$ kompleksa enerģiju rajonā. Darbs [33] faktiski bija mēģinājums kvalitatīvi izskaidrot, ņemot vērā spēcīgo SO mijiedarbību, komplicētos spektrus, kas tika interpretēti kā pārejas uz kompleksa līmeņiem ar oscilējošām svārstību-rotācijas līmeņu enerģiju starpībām. Būtisks

progress tika sasniegts darbā [34], kurā izmantots saistīto kanālu deperturbāciju modelis (SK DM). Kā atzīmēts šajā darbā, tad korektai parametru piemeklēšanai kritiska bija detalizēta informācija par zemākajiem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa svārstību līmeņiem, kas ļāva stabilizēt parametrus, kas apraksta potenciāla zemāko daļu. Tomēr, šajā darbā sasniegtā apraksta precizitāte bija būtiski sliktāka par eksperimentālo. Tikai nesena darbā [14], apvienojot vairāku grupu eksperimentālos rezultātus, tai skaitā arī MOLPOL iegūtos, tika nozīmīgi paplašināts termu vērtību datu klāsts. Izmantojot praktiski identisku ar šajā promocijas darbā izmantoto SK DM, darbā [14] iegūti PEL un SO funkciju parametri, kas modeļa ietvaros ļauj reproducēt datus ar eksperimentālo precizitāti.

NaRb molekulas $A - b$ komplekss pētīts vairākos darbos. Darbā [9] ar lāzeru piesātinājuma zemdoplera spektroskopiju tika iegūti precīzi, bet fragmentāri dati, pavisam 167 termu vērtības, kuras četru SK ($A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi_{0,1,2}$) DM ietvaros tika iekļautas parametru piemeklēšanas procedūrā. Šis darbs bija svarīgs solis SK DM attīstīšanā, tomēr datu fragmentārais raksturs neļāva veikt detalizētu $A - b$ kompleksa aprakstu. Būtisks progress tika panākts darbā [10], kurā $A - b$ kompleksa pētīšanai tika pielietota metodika līdzīga promocijas darbā izmantotajai. Tika pielietota gan $A - b$ kompleksa tiešā optiskā ierosme, gan arī reģistrētas optiskās pārejas no $C^1\Sigma^+$ un $D^1\Pi$ stāvokļiem uz $A - b$ kompleksu. Kopumā tika iegūtas 1950 enerģijas vērtības, kas nosedza J' diapazonu no 4 līdz 163 un v' diapazonu no 4 līdz 49 [9, 10]. SK deperturbācijas rezultātā tika iegūtas PEL un SO funkcijas, kuru parametri varēja aprakstīt novēroto termu vērtības ar precizitāti tuvu eksperimentālajai.

Ar līdzīgu metodiku pētīts arī NaCs molekulas $A - b$ komplekss. Šeit sākumā izmantoja tiešo $A - b \leftarrow X^1\Sigma^+$ ierosmi un tai sekojošu LIF spektru reģistrāciju uz pamatstāvokli. Vēlāk izmantota arī LIF novērošana uz $A - b$ kompleksu no augstāka ierosinātā stāvokļa $(3)^1\Sigma^+$. Kopumā tika iegūtas 1160 enerģijas vērtības kvantu skaitļu $J' \in [5; 151]$ un enerģiju $E' \in [10577; 13668]$ diapazonā [11]. Arī šī darba teorētiskajā analīzē iegūto PEL un SO funkciju parametri ļāva reproducēt novēroto līmeņu termu vērtības ar precizitāti tuvu eksperimentālajai.

Iespējas novērot "tumšos" tripleta $b^3\Pi$ stāvokļa līmeņus, kas atrodas zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa tika nodemonstrēta darbā [35]. Šeit divpakāpju ierosmē $(2)^3\Delta_{1g} \leftarrow A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ tika ierosināts $(2)^3\Delta_{1g}$ stāvoklis Cs_2 molekulā, un reģistrēta LIF uz $b^3\Pi_{0\pm}$ stāvokļiem plašā svārstību līmeņu diapazonā. Šie spektri tika reģistrēti ar monohromatoru un relatīvi zemu izšķiršanu, tomēr eksperiments deva vērtīgu informāciju par $b^3\Pi$ stāvokli. Šie dati, kopā ar vairāku grupu, tai skaitā ar MOLPOL veiktajiem mērījumiem, tika iekļauti SK deperturbācijas analīzē [13], kuras rezultātā Cs_2 molekulas $A - b$ komplekss tika aprakstīts ar precizitāti tuvu eksperimentālajai.

Pirmais mēģinājums aprakstīt RbCs $A - b$ kompleksu veikts darbā [19], kurā SK deperturbācijas analīzē tika izmantotas darbā [36] ar LIF metodi un FT spektrometru iegūtās 427 $A - b$ kompleksa termu vērtības. Darbā [19] tika iegūtas pirmās empīriskās $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļu PEL, kā arī SO funkcijas.

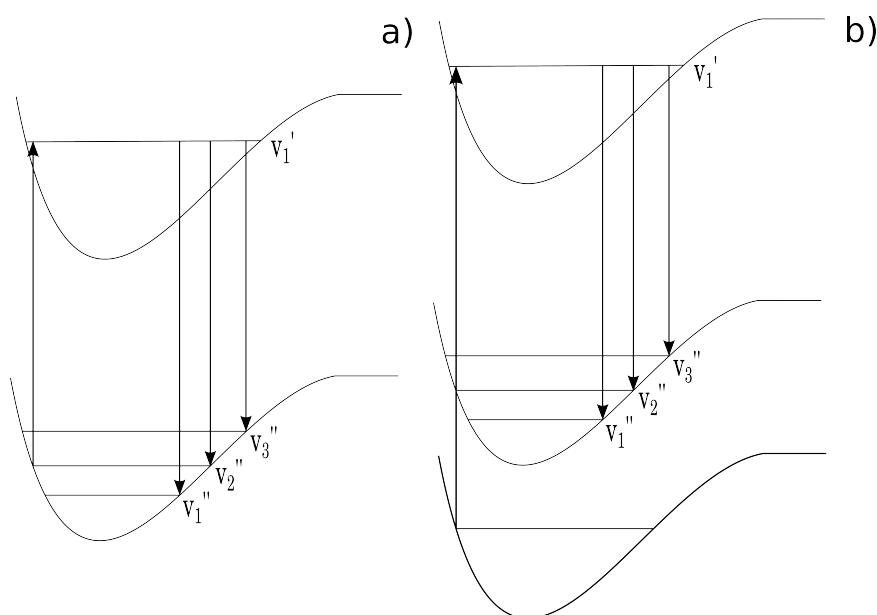
Sasniegtā termu vērtību reprodukcijas precizitāte, apmēram $0,25 \text{ cm}^{-1}$, bija ievērojami sliktāka par eksperimentālo $0,02 \text{ cm}^{-1}$. Arī iegūtie potenciāli un SO funkcijas tikai tuvināti salīdzināmas ar visprecīzākajām, šajā promocijas darbā noteiktajām. Šīs dienas acīm skatoties, šķiet, ka tieši ierobežoti izpētītais enerģijas diapazons un fragmentārais datu lauks bija galvenais iemesls gala rezultātu neapmierinošajai kvalitātei. Būtisks progress tika sasniegts pētījumā [12], kurā piedalījās arī MOLPOL pētnieki. Pateicoties Lāzeru centrā veiktajiem mērījumiem, tai skaitā intensitāšu sadalījumu LIF progresijās noteikšanai, tika koriģēta zemāko $A^1\Sigma^+$ stāvokļa v' numerācija, kas ļāva sasniegt būtisku uzlabojumu kompleksa aprakstā. Pētījumā [12] bija iekļauti divi FT spektroskopijas datu masīvi. Pirmais saturēja 2195 $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ un $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ izotopologu termu vērtības, kas nosedz enerģijas apgabalu no 10066 līdz 11784 cm^{-1} ar eksperimentālo kļūdu apmēram $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Otrs datu masīvs saturēja 1480 termu vērtības no Brazīlijas (Laboratório de Espectroscopia e Laser, Universidade Federal Fluminense), kas nosedza enerģijas diapazonu no 10132 līdz 12411 cm^{-1} un bija mazāk precīzs, skatīt komentārus atsaucē [12]. Arī iegūto datu blīvums apskatītajā apgabalā nebija pietiekošs. Deperturbāciju analīzes rezultātā reproducēto enerģiju standartnovirze no eksperimentālajām termu vērtībām zemo enerģiju apgabalā sasniedza $0,05 \text{ cm}^{-1}$, kas jūtami pārsniedza mērījumu precizitāti $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Darbā [12] parādījās arī pretruna starp ar atšķirīgu metodiku iegūtām *ab initio* SO funkcijām, kuras izmanto kā sākotnējos ievaddatus parametru piemeklēšanas procedūrā, konkrēti starp A.Stoļarova un S. Kotočigovas (S. Kotochigova) veiktajiem *ab initio* aprēķiniem.

Kā pēdējo šajā īsajā apskatā minēsim $A-b$ kompleksa analīzi LiCs molekulā. Eksperimentālie dati (termu vērtības) tika iegūti ar "iezīmēto" līmeņu polarizācijas spektroskopijas metodi. Pielietojot vienkāršotu DM [37] šo kompleksu izdevās aprakstīt tikai kvalitatīvi. Reproducētās vērtības atšķirās no eksperimentā iegūtajām, dodot vidējo kvadrātisko kļūdu $0,9 \text{ cm}^{-1}$, kas ir gandrīz 10 reizes lielāka par eksperimentālo kļūdu [37]. Darbā [15] šie paši dati tika pakļauti SK DM analīzei, kas būtiski uzlaboja kompleksa apraksta kvalitāti. Rezultātā 95% termu vērtības tika reproducētas ar standartnovirzi $0,05 \text{ cm}^{-1}$, kas salīdzināma ar eksperimentālo precizitāti.

3 Pētījuma metodika

Eksperimentu laikā sārņu metālu molekulas tika apstarotas ar lāzera starojumu un to LIF spektri tika reģistrēti ar FT spektrometru IFS-125HR (Bruker). Pateicoties spektrometra augstajai spektrālo līniju izšķiršanas spējai un precizitātei, bija iespējams iegūt precīzu informāciju par KCs un RbCs molekulu $A - b$ kompleksa enerģētisko struktūru.

3.1 LIF metode



Att. 3.1: LIF metodes vienkāršots attēlojums. a) No viena ierosinātā svārstību stāvokļa v' notiek pārejas uz vairākiem blakus esošiem pamatstāvokļa svārstību stāvokļiem v''_1, v''_2 un v''_3 . b) No kāda elektroniskā pamatstāvokļa svārstību līmeņa tiek ierosināts augstāka elektroniskā stāvokļa svārstību līmenis v' un no tā notiek pārejas uz vairākiem blakus esošiem zemāka ierosinātā elektroniskā stāvokļa svārstību stāvokļiem v''_1, v''_2 un v''_3

Metodes pamatā ir selektīva, izmantojot monohromatisku lāzera starojumu, dažādu ierosinātu svārstību-rotācijas līmeņu, ar kvantu skaitļiem (v', J') , apdzīvošana un sekojoša spektrāli izšķirta fluorescences signāla reģistrēšana. Fluorescences spektros novērojamas līnijas, kas rodas elektroniskajās pārejās ar atbilstošām pāreju varbūtībām uz visiem iespējamiem, pēc izvēles likumiem atļautajiem, zemāko elektronisko stāvokļu svārstību-rotācijas līmeņiem (v'', J'') . Tas ir, no viena noteikta ierosinātā svārstību līmeņa v' un rotācijas līmeņa J' notiek pārejas uz daudziem pamatstāvokļa svārstību līmeņiem v'' (skat. att.3.1a) ar atbilstošajiem, izvēles likumu atļautiem, rotācijas līmeņiem J'' . No viena ierosinātā līmeņa (v', J') radušās fluorescences līnijas sauc par šīs elektroniskās pārejas progresiju jeb sēriju. Attālums starp līnijām katrā no progresijām tiešā

veidā raksturo enerģētisko attālumu starp līmeņiem, uz kuriem notiek pārejas. Balstoties uz precīzi zināmu zemākā elektroniskā stāvokļa enerģētiku un spektros novērotās progresijas līniju savstarpējo attālumu, novērotajām progresijām ir iespējams piekārtot augšējā līmeņa kvantu skaitli J' , kā arī noteikt ierosinātā stāvokļa enerģiju.

Jāatzīmē, ka LIF metodi var pielietot, kas arī tika darīts KCs un RbCs izpētes gadījumā darbos [P3] un [P4], lai pētītu zemākos ierosinātos elektroniskos stāvokļus, novērojot fluorescenci uz tiem (att. 3.1b) no augstāka ierosinātā stāvokļa, kura enerģija un kvantu skaitļi ir zināmi.

3.2 Pētījumu secība

Šajā darbā aprakstītie KCs un RbCs pētījumi tika sadalīti vairākos posmos. Sākotnēji tika iegūti un analizēti $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ LIF augstas izšķirtspējas Furje transformāciju spektri pielietojot tiešo optisko ierosmi $A - b \leftarrow X^1\Sigma^+$. Šāda veida eksperiments ir relatīvi vienkāršs. Skenējot lāzera frekvenci un paralēli izmantojot spektrometra vadības programmas OPUS funkciju "Priekšapskates režīms" (Preview Mode), iespējams novērot LIF spektru reāla laika režīmā, bet ar zemu izšķirtspēju (apmēram 10 cm^{-1} , skat. att. 3.2). Sasniedzot maksimālo LIF signālu ierosmes frekvence tika fiksēta.

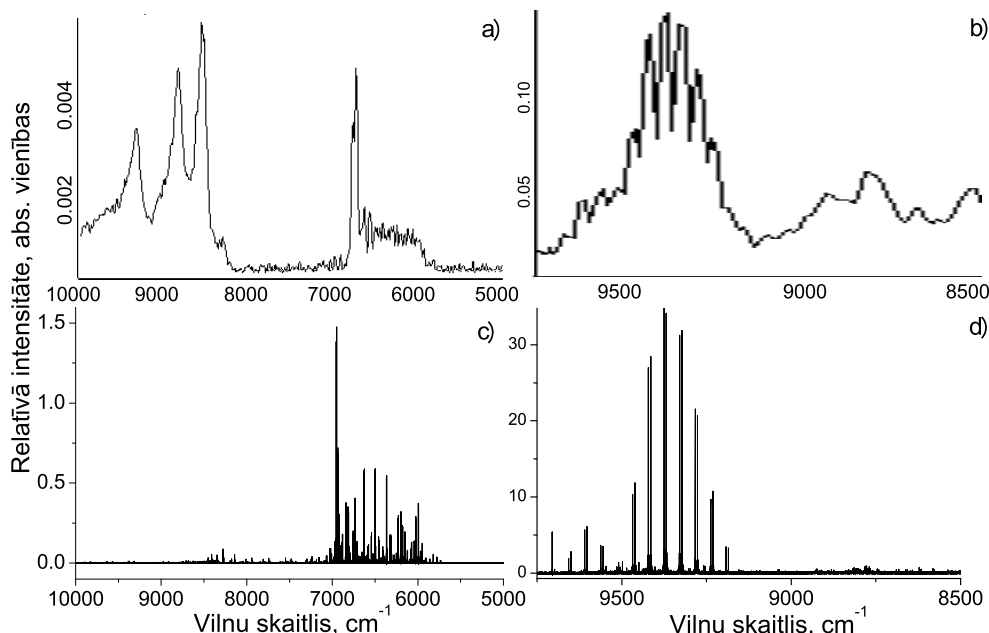
Pēc tam, pie fiksētās lāzera frekvences tiek reģistrēts LIF spektrs ar augstu izšķiršanas spēju. Tipiski izšķiršanas spēja tika uzstādīta $0,03$ vai $0,05 \text{ cm}^{-1}$. Pielietojot tiešo optisko ierosmi tika novērotas LIF progresijas $A - b(v', J') \rightarrow X^1\Sigma^+(v'', J'' = J' \pm 1)$, kuru atšifrēšana, jeb pāreju kvantu skaitļu noteikšana, ir relatīvi vienkārša, pateicoties ļoti precīzām pamatstāvokļa $X^1\Sigma^+$ PEL [23, 25, 26]. $A - b$ kompleksa termu enerģijas tika noteiktas pēc sekojošas formulas

$$E' = E''_{X^1\Sigma^+} + \nu,$$

kur $E''_{X^1\Sigma^+}$ pamatstāvokļa $X^1\Sigma^+$ svārstību-rotācijas līmeņa enerģija uz kuru notikusi pāreja un ν ir atbilstošās pārejas enerģija. Pamatstāvokļa svārstību-rotācijas līmeņu enerģijas tika aprēķinātas no PEL. Katrai spektrā novērotajai LIF progresijai tika noteikts ierosinātā līmeņa rotācijas kvantu skaitlis J' un līmeņa enerģija E' .

Pateicoties bufergāzes (Ar) klātbūtnei, siltuma caurulē molekulas ierosinātā stāvoklī saduras ar bufergāzes atomiem un ierosinātā līmeņa apdzīvotība tiek pārdalīta starp daudziem blakus esošiem rotācijas līmeņiem. Šo efektu turpmāk sauksim par rotācijas relaksāciju. Tās rezultātā spektros intensīvu spektrālīniju apkārtne paveras iespēja novērot daudzas vājas līnijas, kuru atšifrēšana ļauj ievērojami palielināt novēroto līmeņu skaitu tiešās ierosmes eksperimentā.

Balstoties uz tiešajā optiskajā ierosmē iegūtajiem datiem (J', E'), tika veikta sākotnēja deperturbāciju analīze un noteikti pirmā tuvinājuma adiabatiskie $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi_{\Omega=0,1,2}$ stāvokļu potenciāli un SO mijiedarbības parametri, kas esošā datu lauka ietvaros precīzi aprakstīja $A - b$ kompleksu.



Att. 3.2: Furjē transformāciju spektrometra IFS-125HR (Bruker) vadības programmas OPUS 6.5 funkcijas "Preview Mode" režīma piemēri. Šajā režīmā spektru iespējams apskatīt zemā izšķirtspējā (apmēram 10 cm^{-1}) ar atjaunošanas frekvenci \approx attēls/1s. a) reģistrējot KCs LIF spektru pārejā $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$, b) reģistrējot RbCs LIF spektru pārejā $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$. c) un d) redzami attiecīgi attēlu a) un b) atbilstošie spektri, reģistrēti ar augstu izšķiršanas spēju. Spektrālajos rajonos $800\text{--}10000 \text{ cm}^{-1}$ attēlā a) un $8500\text{--}9000 \text{ cm}^{-1}$ attēlā b) redzamās ainas skaidrojamas ar nepārtraukta starojuma vai daudzu, cieši kopā esošu mazintensīvu spektrālo līniju novērošanu, kuru intensitāte, sliktās izšķiršanas dēļ, summējas.

Nākamajā eksperimentu sērijā tika ierosināts enerģētiski augstāk atrodošais $(4)^1\Sigma^+$ stāvoklis un reģistrēti LIF spektri $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pārejā. Šo spektru apstrāde notika balstoties uz iepriekš deperturbāciju analīzē iegūtajiem parametriem. Pēc iegūtā datu lauka papildināšanas tika veikta galīgā deperturbāciju analīze un precizēti iepriekš iegūtie stāvokļu potenciāli un mijiedarbības funkcijas.

Visos šajā darbā aprakstītajos pētījumos uzdotā $A - b$ kompleksa termu enerģiju vērtību mērījumu kļūda bija apmēram $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

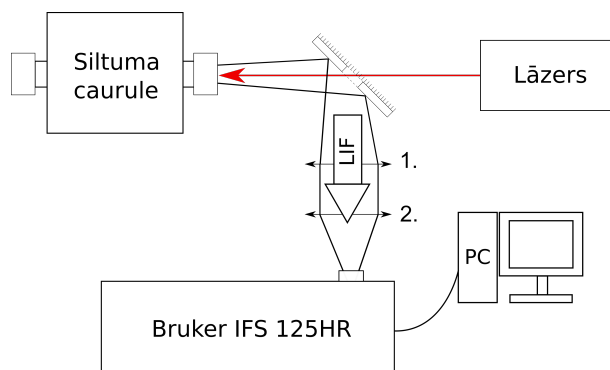
Iespējamie kļūdu avoti ir sekojoši:

1. Statistiskā kļūda nosakot spektrālīniju pozīcijas Furjē spektros. Pie signāls pret troksni (SPT) attiecības lielākas kā 10, līnijas pozīcijas noteikšanas kļūda nepārsniedz 10% no līnijas platumā. Veicot mērījumus ar $0,03 \text{ cm}^{-1}$ izšķiršanu spektrālīnijas platums (pilnais platums pusē no līnijas intensitātes (PPPI)) bija $0,03 - 0,04 \text{ cm}^{-1}$, tātad tipiskā līnijas pozīcijas noteikšanas kļūda bija $\pm 0,003 \text{ cm}^{-1}$. Trokšņa ietekmes dēļ, vājākām līnijām kļūda var pieaugt pat līdz $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Ņemot vērā to, ka ierosinātā stāvokļa enerģija tika noteikta no ne mazāk kā četrām līnijām, vidējā enerģijas kļūda nepārsniedz $0,002 \text{ cm}^{-1}$.
2. Statistiskā pamatstāvokļa svārstību-rotācijas līmeņu enerģijas kļūda. Pamatstāvokļa potenciāli šiem pētījumiem tika ņemti no [23, 25] KCs molekulas pētīšanai un [26] RbCs gadījumā. Visos šajos pētījumos dotās

PEL kļūdas un līdz ar to arī $X^1\Sigma^+$ stāvokļa enerģijas kļūdas nepārsniedz $0,003\text{ cm}^{-1}$.

3. Statistiskā kļūda, kas rodas absorbcijas pārejās Doplera paplašinājuma dēļ. Šī kļūda rodas, jo molekulas var tikt ierosinātas arī tad, ja lāzera frekvence nav precīzā rezonansē ar absorbcijas pāreju. Lāzera frekvences nobīde izraisa atbilstošas nobīdes arī LIF pārejās. Doplera paplašinājums PPPI tiešajā ierosmē KCs molekulai pie eksperimenta temperatūras 300°C un pārejas frekvences 10000 cm^{-1} ir apmēram $0,013\text{ cm}^{-1}$, bet RbCs molekulai apmēram $0,012\text{ cm}^{-1}$. Ņemot vērā to, ka lāzera frekvence tiek fiksēta pie maksimālā LIF signāla, t.i. tuvu rezonansei, reāli šī kļūda nav lielāka par $0,005\text{ cm}^{-1}$, ar iespējamiem izņēmumiem pie vāju progresiju ierosmes.
4. Uzdotā summārā kļūda $0,01\text{ cm}^{-1}$ neietver iespējamo FT spektrometra kalibrācijas sistemātisko kļūdu. Spektrometra kalibrācija tika regulāri pārbaudīta, veicot eksperimentus dobā katoda izlādē citas tematikas ietvaros skat, piemēram [P5]. Izlādē novēroto Argona spektrālo līniju pozīcijas tika salīdzinātas ar NIST [38] datubāzē esošajām, kā arī ar darbā [39] norādītajām Ar jonu līnijām. Tika konstatēts, ka nobīdes infrasarkanajā spektra daļā nepārsniedza vidēji $0,003\text{ cm}^{-1}$ un šajā darbā sistemātiska korekcija netika pielietota.

3.3 Eksperimentālā iekārta

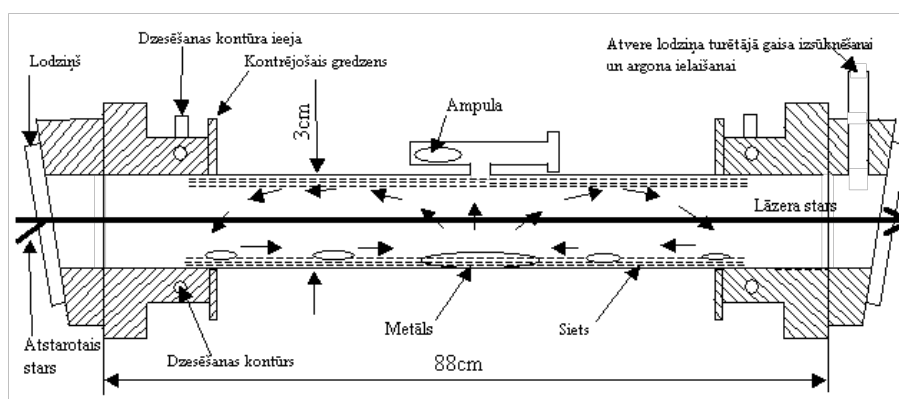


Att. 3.3: Eksperimenta principiālā shēma. Lāzera stars ierosina molekulas siltuma caurulē. Atpakaļ izstarotais LIF signāls ar spoguļi tiek pagriezts FT spektrometra IFS-125HR (Bruker) virzienā un ar divām lēcām fokusēts uz spektrometra ieejas apertūru.

Eksperimenta shēma (att.3.3) būtiski nemainījās visu veikto pētījumu laikā un bija identiska citos MOLPOL laboratorijā veiktajos FT spektroskopiskajos pētījumos [12, 26, 29, 40] u.c. izmantotajai. Siltuma caurulē karsēšanas rezultātā radušais molekulu maisījums tika apstarots ar lāzera starojumu. Atpakaļ nākošais LIF signāls ar spoguļa ar caurumu palīdzību tika pagriezts lēcas 1 virzienā un virzīts caur to. Lēcas 1 fokusa attālums ir 70 cm , kas atbilst attālumam no lēcas līdz siltuma caurules centram, kurā noris molekulu veidošanās

un kur paredzama visintensīvākā fluorescence. Pēc iziešanas caur 1. lēcu LIF radītais starojums ir vairāk vai mazāk paralēls. Pēc iziešanas caur 2. lēcu, LIF signāls tiek fokusēts uz spektrometrā esošo apertūru, tālāk veicot ceļu caur spektrometra interferometra bloku un nonākot uz detektora. Darbā tika izmantoti trīs detektori: fotoelektronu pavairotājs (FEP), indija gallija arsenīda (InGaAs) fotodiode un elektriski (ar Peltjē elementu) dzesējama indija gallija arsenīda (TE-InGaAs) fotodiode. Sīkāk par detektoriem aprakstīts nodaļā 3.3.3. Vienīgā būtiskā atšķirība starp dažādām eksperimentu sērijām bija LIF virzienu mainošā spoguļa nomaiņa, pielāgojot centrālā cauruma izmēru konkrētam eksperimentu posmam.

3.3.1 Molekulu iegūšana



Att. 3.4: Siltuma caurules shematiskais attēls [41]. Metāls caurules centrā iztvaiko, tuvojoties caurules galiem kondensējas un pateicoties kapilāro spēku iedarbībai sietā atgriežas caurules centrālajā daļā.

Eksperimentu laikā KCs un RbCs molekulas ieguva siltuma caurulēs, kurās ievietoti atbilstoši metāli. Siltuma caurules shēma redzama attēlā 3.4. Siltumcaurules konstrukcija ir identiska Hanoveras universitātē izstrādātajai [?]. Katra no eksperimentos izmantotajām siltuma caurulēm sastāv no aptuveni 90 cm garas tērauda caurules, kuras abos galos ir uzgrieztas vītņnes. Caurules iekšpusē atrodas trijās kārtās izklāts smalks metāla siets ar acs izmēru apmēram 0,26 mm. Uz vītņēm uzskrūvēti dzesētāji, tā, lai to malas būtu vienā līmenī ar caurules galu. Pie dzesētājiem pieskrūvēts lodziņa turētājs un pie lodziņa turētāja piespiests lodziņš. Starp lodziņa turētāju un dzesētāju/cauruli, kā arī starp lodziņu un lodziņa turētāju ir ievietoti gumijas gredzeni, kas sistēmā nodrošina vakuumu. Lodziņa turētāju viena mala attiecībā pret cauruli un dzesētājiem ir novietota nelielā leņķī, lai noliektu atstaroto lāzera staru. Vienā no lodziņa turētājiem ir izveidots ventil-atvērums, caur kuru caurule savienota ar vakuumsistēmu, lai izsūknētu no tās gaisu vai caurulē ielaistu bufergāzi (šajos eksperimentos argona gāzi).

Caurules centrālajā daļā ir izveidots papildus atzars, kurā, iepildot metālus, caurules sagatavošanas procesā, iespējams ievietot ampulu ar aktīvāko metālu (mūsu gadījumā Cs). Tas tiek darīts ar mērķi pēc iespējas samazināt aktīvo

metālu saskari ar gaisu. Kad no caurules izsūknēts gaiss un pārbaudīta caurules vakuum noturība, tajā tiek ielaista argona gāze, lielajā caurulē ievietots mazāk aktīvais metāls (K vai Rb) un ampula, kas atrodas papildus atzarā, tiek sasista.

Siltuma caurules centrālā daļa ievietota firmas Carbolite krāsni, kura tiek uzkaršēta. Sildot cauruli (darba temperatūras $540 - 573\text{ K}$), metāli, kas atrodas caurules vidū, sāk iztvaikot un veidojas molekulāro tvaiku maisījums, kas satur ievietoto metālu atomus, homnukleārās molekulas un arī "vajadzīgās", pētāmās, heteronukleārās molekulas, proti, KCs vai RbCs. Tvaiki virzās uz caurules aukstajiem galiem. Caurulē iepildītā bufergāze šo procesu kavē un liek metālam kondensēties uz sieta tuvāk caurules centrālajai daļai, tādējādi neļaujot metālu tvaiku mākonim aizkļūt līdz siltuma caurules galiem un kondensēties uz lodziņiem. Pateicoties kapilārajiem spēkiem, šķidrās metāls, kas kondensējies uz sieta, pārvietojas uz siltuma caurules centrālo daļu, kur atkal pastiprināti iztvaiko. Šāda tipa cauruļu lielais tilpums, kurā veidojas pētāmās molekulas, nodrošina spēcīgu LIF signālu, turklāt ir iespēja strādāt pie augstām darba temperatūrām un caurules izmantot atkārtoti.

Siltuma caurulē ievietotā metāla daudzums abos pētījumos atšķīrās. KCs eksperimentos siltuma caurulē tika ievietoti 10 g K (dabisks maisījums) un 7 g Cs, bet RbCs siltuma caurule tika uzpildīta ar 10 g Rb (dabisks maisījums) un 6 g Cs. Pēc ilgstošu eksperimentu veikšanas tika secināts, ka RbCs siltuma caurulē LIF signāli, salīdzinot ar sākotnējiem, ir ievērojami samazinājušies, tāpēc tika pieņemts lēmums siltuma caurulē ievietot papildus 3 gramus Rb un 3 gramus Cs. Šīs darbības rezultātā LIF signāla intensitāte jūtami pieauga.

3.3.2 Ierosmes avoti

Eksperimentu laikā siltuma caurulē esošās molekulas tika ierosinātas, apstarojot tās ar dažādu viļņa garumu un dažādas jaudas lāzera starojumu atkarībā no konkrētajā brīdī plānotā uzdevuma.

Lāzerdiodes

Šī pētījuma sākuma stadijā KCs molekulu un mazākā mērā arī RbCs ierosināšanai $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ pārejā tika izmantotas dažādas skanējamas lāzerdiodes (centrālās frekvences 830nm , 850nm , 980nm , 1020nm un 1060nm , kas tika ievietotas paštaisītos Littrova konfigurācijas rezonatoros. Šāda rezonatora uzbūve ir samērā vienkārša. Tas sastāv no lāzerdiodes, lēcas un difrakcijas režģa, kas nodrošina lāzera darbību vienmodas režīmā un atļauj skanēt lāzera frekvenci dažu nanometru apgabalā ap centrālo frekvenci. Lāzerdiodes un rezonatora korpusu temperatūras stabilitāte tika nodrošināta ar firmas Thorlabs kontrolieriem. Lai arī shēma ir vienkārša, eksperimentu laikā nodrošināt lāzera frekvences stabilitāti un lāzera stara kvalitāti dēļ lāzerdiožu individuālām īpatnībām, reizēm bija ļoti sarežģīti. Diodes tika izmantotas šādos diapazonos:

- 830 nm diodei $11913 - 12103\text{ cm}^{-1}$ (Thorlabs DL8142-201)

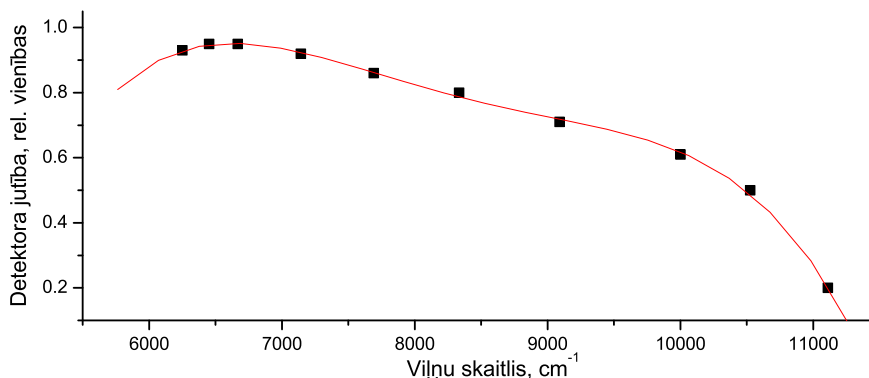
- 850 nm diodei 11560 - 11930 cm^{-1} (Toptica LD-0850-0100-1)
- 980 nm diodei 10209 - 10515 cm^{-1} (Thorlabs L980P200J)
- 1020 nm diodei 9700 - 9860 cm^{-1} (Toptica LD-1020-0400-1)
- 1060 nm diodei 9360 - 9510 cm^{-1} (Thorlabs L1060P100J)

Lāzerdiožu starojuma jauda pirms siltuma caurules ieejas lodziņa bija robežās no 15 līdz 50 mW atkarībā no diodes un tai uzliktās strāvas.

Krāsvielu lāzers

Pētījumu otrajā posmā, $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa ierosināšana $(4)^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ pārejā, kā ierosmes avots tika izmantots Coherent 699-21 krāsvielu lāzers ar Rodamīns 6G krāsvielu. Lietotais lāzera diapazons bija no 17000 cm^{-1} līdz 17690 cm^{-1} .

3.3.3 LIF detektēšana



Att. 3.5: InGaAs detektora jutības līkne. Melnie punkti apzīmē ražotāja dotās vērtības, sarkanā līnija ir šo datu punktu aprakstošs polinoms $I = -38,4367 + 0,0194X - 3,5352E - 6X^2 + 2,8293E - 10X^3 - 8,43709E - 15X^4$

Šajā pētījumā tika lietoti divi FT spektrometra IFS-125HR (Bruker) komplektācijā ietilpstošie stara dalītāji, CaF un Quartz/Vis (attiecīgi infrasarkanajai un redzamajai spektra daļai), kā arī trīs detektori (FEP, InGaAs, TE-InGaAs). Katrs no tiem tika lietots konkrētā spektrālā apgabalā.

Ar InGaAs diodi iespējams reģistrēt gaismu spektra diapazonā no $\approx 12000 \text{ cm}^{-1}$ līdz $\approx 6000 \text{ cm}^{-1}$ un šis detektors tika izmantots, lai detektētu LIF $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ pārejā, kā arī $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF detektēšanai. Šī detektora jutības līkne redzama attēlā 3.5. InGaAs detektoram spektrālā jutība apgabalā, kas pārsniedz 10000 cm^{-1} strauji krīt, tādēļ veicot intensitāšu sadalījumu salīdzināšanu eksperimentālās līniju intensitātes tika nedaudz koriģētas. Tika uzskatīts, ka spektrālajā apgabalā 6000 - 8000 cm^{-1} jutība nemainās vairāk kā 10 līdz 15% un korekcija netika veikta.

FEP tika izmantots $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ LIF detektēšanai spektra redzamajā daļā ($12000\text{ cm}^{-1} - 30000\text{ cm}^{-1}$). $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ pāreju detektēšana bija nepieciešama, lai noskaidrotu par $A - b$ kompleksu augstāk ierosinātā, $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa, termu vērtības un kvantu skaitļus.

TE-InGaAs diode tika lietota, lai detektētu spektrus, kas saturēja $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ pārejas uz pēc iespējas augstākiem $A - b$ kompleksa līmeņiem. Lietojot šo diodi spektrālajā apgabalā $4000 - 4300\text{ cm}^{-1}$, datu apstrādi apgrūtināja spēcīgs nepārtraukts signāls, kura avots bija siltuma caurules termālais starojums.

Spektrometrs tika vadīts ar datorprogrammu OPUS, kura veica arī detektētās interferogrammas transformāciju spektrā un visi spektri tika saglabāti digitālā formā. Darba veikšanai tipiski tika iestatīti sekojoši spektrometra parametri - izšķiršanas spēja $0,03\text{ cm}^{-1}$ un apertūra $1,7\text{ mm}$. Veicot mērījumus, viena spektra iegūšanai tika vidējoti uzkrātie dati no aptuveni $20 - 40$ skanēšanas reizēm (skaniem) ($20 - 30$ minūtes), bet atsevišķos gadījumos pat 1200 skaniem (≈ 10 stundas).

3.4 Iegūto LIF spektru apstrāde

Pirms apstrādes visiem spektriem ar specializētas datorprogrammas palīdzību tika veikta priekšapstrāde un visām spektrālajām līnijām ar pieņemamu SPT attiecību tika piekārtots papildus datu punkts, kurš precizēja spektrālīnijas pozīcijas (katra līnija tika aproksimēta ar parabolu), kuras tika izmantotas tālākajā spektru apstrādē. Sākotnēji spektri tika analizēti pa atsevišķām progresijām pēc kārtas, izmantojot A. Pašova (A. Pashov) izstrādātās datorprogrammas "Ident" un, "find". Šīs programmas izmantoja datu bāzes, kas ģenerētas izmantojot precīzi zināmus pamatstāvokļu $X^1\Sigma^+$ potenciālus. Katra datu bāze saturēja informāciju par kādas molekulas pamatstāvokļa $X^1\Sigma^+$, rovibronisko līmeņu enerģijām. Šādā veidā spektros esošo progresiju identifikācija bija samērā lēns un darbietilpīgs process.

Pētījuma beigu posmā šis process tika daļēji automatizēts pateicoties K. Alpa izstrādātajai datorprogrammai "Velns". Šī programma izmantoja modificētas, kā arī no jauna ģenerētas iepriekš aprakstītās meklējamo molekulu $X^1\Sigma^+$ stāvokļu datu bāzes, kā arī citu spektrā iespējamo molekulu pamatstāvokļu datu bāzes. Līdz ar to, tā vienlaicīgi analizējot visu spektrā esošo līniju masīvu, spēja automātiski piekārtot pāreju kvantu skaitļus lielākajai daļai no reģistrētajām līnijām, noteikt kādā molekulā šī pāreja ir notikusi un aprēķināt ierosinātā līmeņa enerģiju. Iegūtās termu vērtības tika apkopotas un nosūtītas tālākai teorētiskai apstrādei.

3.5 Iegūto datu teorētiskā apstrāde

Datu teorētiskā apstrāde tika veikta Maskavas Valsts Universitātē profesora Andreja Stoļarova grupā. Deperturbāciju analīze bija balstīta uz SK DM metodi. Neadiabātiskās rovibronisko līmeņu enerģijas E^{SK} un atbilstošo komponentu svārstību viļņu funkcijas tika iegūtas risinot radiālo Šrēdingera vienādojumu četriem kanāliem ($A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi_0$, $b^3\Pi_1$, $b^3\Pi_2$) [10, 11, 30, 9]

$$\left(-\mathbf{I} \frac{\hbar^2 d^2}{2\mu dr^2} + \mathbf{V}(r; \mu, J) - \mathbf{I} E_j^{SK} \right) \Phi_j(r) = 0. \quad (3.5.1)$$

Tādejādi tika noteiktas pilnās $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi_\Omega$ kompleksa atbilstošās neadiabātiskās enerģijas E_j^{SK} un svārstību viļņu funkcijas $\Phi_j \equiv \|\phi_A, \phi_{b0}, \phi_{b1}, \phi_{b2}\|$. Vienādojums tika risināts ar robežnosacījumiem $\phi_i(0) = \phi_i(\infty) = 0$ un normētiem $\sum_i P_i = 1$, kur $P_i = \langle \phi_i | \phi_i \rangle$ raksturo diabātisko stāvokļu $i \in [A^1\Sigma^+, b^3\Pi_{b0}, b^3\Pi_{b1}, b^3\Pi_{b2}]$ parciālo daļu neadiabātiskajā viļņu funkcijā. Šeit \mathbf{I} ir vienības matrica, μ reducētā molekulu masa un \mathbf{V} simetriska potenciālās enerģijas (4×4) matrica, kas sastāv no diagonāliem

$$\begin{aligned} V_{1\Sigma^+} &= U_A + B[X + 2] \\ V_{3\Pi_0} &= U_{b0}^e + B[X + 2] \\ V_{3\Pi_1} &= U_{b0}^e + A_-^{so} + B[X + 2] \\ V_{3\Pi_2} &= U_{b0}^e + A_-^{so} + A_+^{so} + B[X - 2] \end{aligned} \quad (3.5.2)$$

un neizzūdošiem nediagonāliem

$$\begin{aligned} V_{1\Sigma^+ - 3\Pi_0} &= -\sqrt{2}\zeta_{Ab0}^{so} \\ V_{3\Pi_0 - 3\Pi_1} &= -B(1 - \gamma_b)\sqrt{2X} \\ V_{3\Pi_1 - 3\Pi_2} &= -B(1 - \gamma_b)\sqrt{2(X - 2)} \\ V_{1\Sigma^+ - 3\Pi_1} &= -B\zeta_{Ab1}\sqrt{2X} \end{aligned} \quad (3.5.3)$$

matricas elementiem.

$$B \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}; \quad X \equiv J(J + 1). \quad (3.5.4)$$

Šeit $U_A(r)$, $U_{b0}^e(r)$ ir diabātiskās singleta $A^1\Sigma^+$ un tripleta $b^3\Pi_{\Omega=0}^e$ apakšlīmeņu PEL un $\xi_{Ab0}^{so}(r)$ - spin-orbitālās mijiedarbības matricas elementi, A_-^{so} un A_+^{so} ir diagonālie SO sašķelšanās funkcijas starp $b^3\Pi_\Omega$ stāvokļa komponentēm 0,1,2 matricas elementi. Sašķelšanās parametrs γ_b un netiešās $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi_1$ mijiedarbības parametrs ζ_{Ab1} ieviesti, lai ņemtu vērā attālu $^1\Pi$ un $^3\Sigma^+$ stāvokļu izraisītas

vājas regulārās perturbācijas, kas izpaužas kā vienmērīga līmeņu nobīde. Bez spēcīgiem nediagonāliem $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi_0$ mijiedarbības locekļiem DM satur arī locekļus, kas apraksta spina-rotācijas mijiedarbību starp dažādām $b^3\Pi$ stāvokļa Ω komponentēm.

Matricas elementu analītiskā forma

Parametru piemeklēšanas laikā empīriskās visu stāvokļu PEL un spin-orbitālās mijiedarbības funkcijas tika noteiktas, kā funkcijas no starpatomu attāluma.

Šajā pētījumā $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi_0$ stāvokļu $U_A(r)$ un $U_{b0}(r)$ PEL noteikšanai tika pielietotas divu veidu analītiskās funkcijas. KCs molekulas $A - b$ kompleksa pētīšanā [P1], [P2], kā arī RbCs molekulām [P4] tika izmantota ‘‘Paplašinātā Morzes oscilatora’’ (EMO) forma [42, 43], bet [P3] Morse-Long-Range (MLR) forma.

EMO forma izskatījās sekojoši:

$$U^{EMO}(r) = T_e + \mathfrak{D}_e \left[1 - e^{-\beta^{EMO}(r-r_e)} \right]^2, \quad (3.5.5)$$

$$\beta^{EMO}(r) = \sum_{i=0}^{N_\beta} \beta_i y^i,$$

Šeit \mathfrak{D}_e potenciāla bedres dziļums, r_e līdzsvara starpkodolu attālums un β^{EMO} eksponentes kāpinātājs, kas ir reducēta mainīgā

$$y(r) = \frac{r^p - r_{\text{ref}}^p}{r^p + r_{\text{ref}}^p} \quad (3.5.6)$$

polinoma funkcija, definēta slēgtā intervālā $y \in [-1; +1]$ ar fiksētiem parametriem p un r_{ref} .

Ne diagonālie ξ_{Ab0}^{emp} un abi pirmās kārtas SO matricas elementi A^{emp} un A_{01}^{emp} tika definēti ar piecu Hulburt-Hirschfelder (HH) funkcijas [44] parametru (D_e^{so} , r_e^{so} , β^{so} , b , c) palīdzību [P4]. Jāpiemin, ka SO parametri [P1] un [P2] tika noteikti no EMO funkcijām [42], bet [P3] darbā tika izmantotas ‘‘morfētas’’ *ab initio* SO funkcijas no (r) atkarīgā formā,

$$\xi_{so}^{emp}(r) = \xi_{C_s}^{so} + \tilde{a} \left[\xi_{so}^{ab}(\tilde{b}r) - \xi_{C_s}^{so} \right], \quad (3.5.7)$$

kur \tilde{a} un \tilde{b}

$$\tilde{a}(r) = \sum_{i=0}^n a_i [y_q^{\text{ref}}(r)]^i; \quad \tilde{b}(r) = \sum_{i=0}^m b_i [y_q^{\text{ref}}(r)]^i. \quad (3.5.8)$$

HH funkcija uzrakstāma, kā:

$$\zeta_{HH}^{emp}(r) = \xi_{Cs}^{so} - D_e^{so} [2e^{-x} - e^{-2x}[1 + cx^3(1 + bx)]] \quad (3.5.9)$$

$$x = \beta^{so} (r - r_e^{so}),$$

Otrās kārtas matricas elementi ξ_{Ab1} un γ_b vienādojumā 3.5.3 tika iegūti no polinomiem

$$\xi_{Ab1}^{emp}(r) = \alpha_1 y_A [1 - y_A], \quad (3.5.10)$$

$$\gamma_b^{emp}(r) = (\alpha_0 + \alpha_2 y_b^2) [1 - y_b],$$

kuros reducētās vērtības y_A un y_b definētas vienādojumā 3.5.6 un fiksētie parametri (p , r_{ref}) izvēlēti atbilstoši $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi_0$ stāvokļiem, proti, $A^1\Sigma^+$ stāvoklim $p=3$, $r_{ref}=5,1$, bet $b^3\Pi_0$ stāvoklim $p=4$, $r_{ref}=4,3$.

Elektroniskās A un b_0 stāvokļu enerģijas šeit tiek definētas attiecīgi kā $T_e^A = T_{dis} - \mathfrak{D}_e^A$ and $T_e^{b_0} = T_{dis} - \xi_{Cs}^{so} - \mathfrak{D}_e^{b_0}$

Visām SO funkcijām, to konstantes Cs 6^2P stāvoklim $\xi_{Cs}^{so} = [E_{6^2P_{3/2}} - E_{6^2P_{1/2}}]/3$ [45, 46, 47].

$T_{dis} = \mathfrak{D}_e^X + E_{6^2P} - E_{6^2S}$ ir Cs(6^2P) (neņemot vērā hipersīkstruktūru) dubleta gravitācijas centra enerģija relatīvi pret pamatstāvokļa $X^1\Sigma^+$ potenciāla minimumu. Pamatstāvokļa disociācijas enerģija KCs [P1], [P2] gadījumā bija $\mathfrak{D}_e^X = 4069,3 \text{ cm}^{-1}$ iegūta [23], bet [P3] gadījumā kā vērtība tika izmantota [25] precizētā $\mathfrak{D}_e^X = 4069,21 \text{ cm}^{-1}$. RbCs [P4] gadījumā X stāvokļa $\mathfrak{D}_e^X = 3836,365 \text{ cm}^{-1}$ tika ņemta no avota [48].

No šīm vērtībām izrietošās T_{dis} [P1] un [P2] gadījumā KCs molekulai bija attiecīgi $15615,95 \text{ cm}^{-1}$, $15616,86 \text{ cm}^{-1}$ [P3] gadījumā un RbCs molekulai $T_{dis} = 15383,9926 \text{ cm}^{-1}$ [P4].

MLR funkcija, kas tika izmantota KCs $A - b$ kompleksa [P3] pētījumā izskatījās sekojoši:

$$U_{A/b_0}^{emp}(r) = T_e^{A/b_0} + V_{MLR}^{A/b_0}(r) \quad (3.5.11)$$

$$V_{MLR} = \mathfrak{D}_e \left[1 - \frac{u_{LR}(r)}{u_{LR}(r_e)} \exp[-\beta(r)y_p^{eq}(r)] \right]^2,$$

Sīkākai informācijai skat. [P3] nodaļu III.C. MLR funkcija tika lietota, jo salīdzinot ar EMO funkciju tai vajadzētu būt precīzākai apgabalā, kas tuvojas disociācijas enerģijai [49]. Kā pierādīja prakse, tad īpašu uzlabojumu apraksta kvalitātē MLR funkcijas lietošana nedeļa.

Piemeklēšanas procedūra

PEL parametri un SO funkcijas tika noteiktas iteratīva procesa laikā veicot svērto nelineāro mazāko kvadrātu piemeklēšanas procedūru:

$$\chi_{expt}^2 = \sum_{j=1}^{N^{expt}} ((E_j^{expt} - E_j^{SK})/\sigma_j^{expt})^2. \quad (3.5.12)$$

Šeit E_j^{expt} eksperimentālā termu vērtība, $\sigma_j^{expt} = 0,005 \text{ cm}^{-1}$ eksperimentālā nenoteiktība un N^{expt} ir eksperimentālo termu vērtību skaits.

Empīriskie potenciāli U_i^{emp} un attiecīgās SO funkcijas ξ_{Ab0}^{emp} , A^{emp} tika iekļautas nelineāro mazāko kvadrātu piemeklēšanas procedūrā:

$$\begin{aligned} \chi_{ab}^2 &= \sum_{i=1}^{A^1\Sigma^+; b^3\Pi_1} \sum_{j=1}^{N^{ab}} ([U_i^{ab}(r_j) - U_i^{emp}(r_j)]/\sigma_j^{ab})^2 \\ &+ \sum_{j=1}^{N^{ab}} ([\xi_{Ab0}^{ab}(r_j) - \xi_{Ab0}^{emp}(r_j)]/\sigma_j^{ab})^2 \\ &+ \sum_{j=1}^{N^{ab}} ([A^{ab}(r_j) - A^{emp}(r_j)]\sigma_j^{ab})^2, \end{aligned} \quad (3.5.13)$$

kur U_i^{ab} , ξ_{Ab0}^{ab} un A^{ab} ir sākotnējās funkcijas, kas tika ņemtas no *ab initio* aprēķiniem. Šeit U_i^{emp} , ξ_{Ab0}^{emp} un A^{emp} , tika izteikti ar katrā konkrētā gadījumā atbilstošām analītiskām funkcijām.

Intensitāšu sadalījumi

Eksperimentālo un aprēķināto $A-b \rightarrow X^1\Sigma^+$ un $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A-b$ LIF spektrālo līniju intensitāšu sadalījumu salīdzināšana kalpoja kā neatkarīgs papildus DM un iegūto parametru tests. Teorētiskā līniju intensitātes izskatās, kā:

$$I \sim \nu^4 M^2, \quad (3.5.14)$$

kur ν ir pārejas viļņu skaitlis, mūsu gadījumā attiecīgi $E_{A-b} - E_{X^1\Sigma^+}$ vai $E_{(4)^1\Sigma^+} - E_{A-b}$. ceturtnā pakāpe lietota, jo tiek pieņemts, ka detektora signāls ir proporcionāls uz to krītošajam fluorescences signālam. M ir pārejas elektriskā dipola momenta elements $A-b \rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejas gadījumā

$$M^2 = \langle \phi_{A^1\Sigma^+} | d_{A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+} | \chi_{X^1\Sigma^+} \rangle, \quad (3.5.15)$$

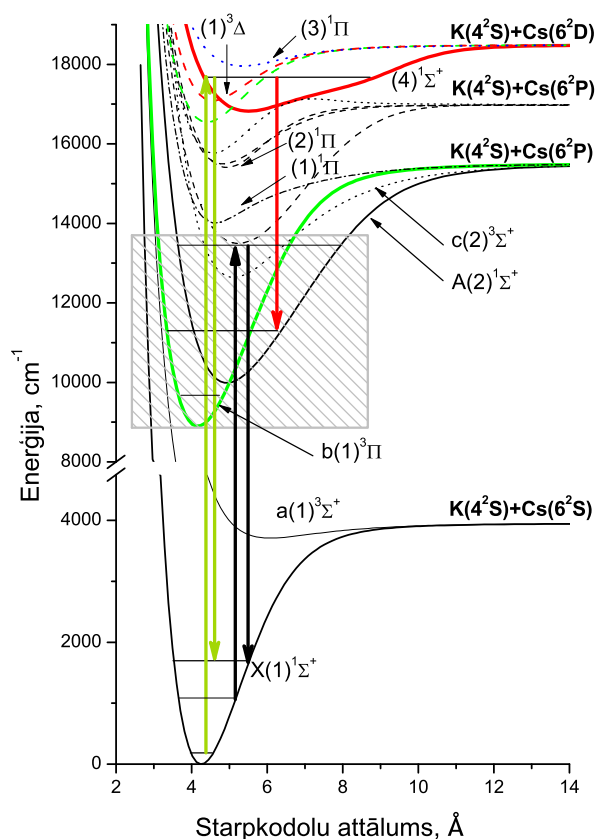
bet $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A-b$ gadījumā

$$M^2 = \langle \chi_{(4)^1\Sigma^+} | d_{(4)^1\Sigma^+ - A} | \phi_{A^1\Sigma^+} \rangle. \quad (3.5.16)$$

$\chi_{X^1\Sigma^+}$ un $\chi_{(4)^1\Sigma^+}$ adiabatiskās rovibroniskās $X^1\Sigma^+$ un $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļu viļņu funkcijas, $\phi_{A^1\Sigma^+}$ ir $A-b$ kompleksu veidojošā $A^1\Sigma^+$ stāvokļa neadiabatiskā viļņu funkcija un d_n atbilstošā *ab initio* pārejas dipola momenta funkcija.

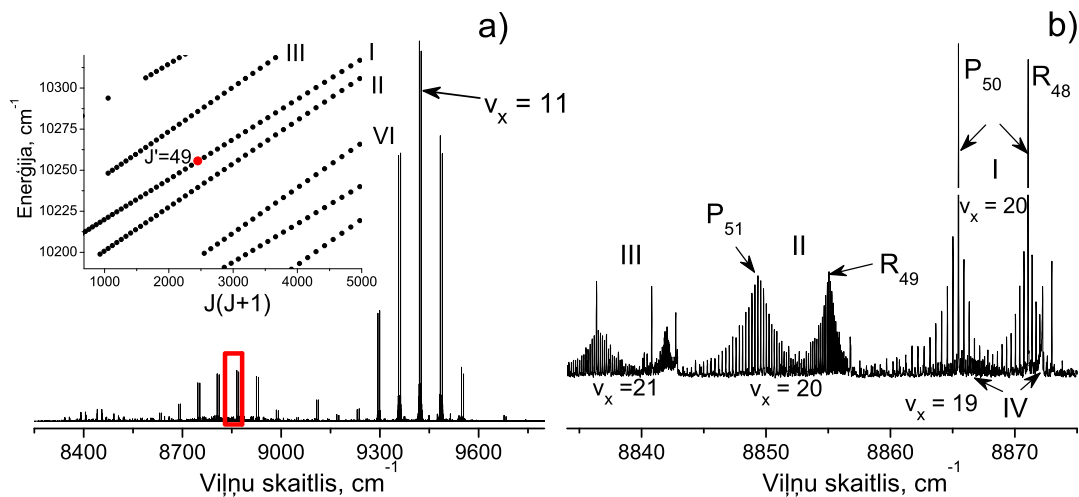
Tā kā singleta-tripleta pārejas ir aizliegtas, tad šeit tiek uzskatīts, ka $b^3\Pi$ stāvokļa pārejas dipola moments ar $X^1\Sigma^+$ un $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļiem ir nulle un pārejas varbūtības nosaka tikai spēcīgās $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ un $(4)^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+$ pārejas.

4 $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļi KCs molekulā



Att. 4.1: KCs *ab initio* potenciālās enerģijas līknes Hunda **a** saites gadījumā [8]. Vertikālās melnās bultas norāda tiešās optiskās $A - b \leftarrow X^1\Sigma^+$ ierosmes un tai sekojošā LIF rašanās shēmu. Vertikālās zaļās bultas apzīmē [P3] izmantoto $(4)^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ pāreju, savukārt sarkanā bulta norāda uz $(4)^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ ierosmei sekojošu $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ fluorescenci. Iekrāsotais taisnstūris attēlo [P1], [P2] un [P3] izpētīto enerģijas diapazonu.

Šī pētījuma laikā par KCs $A - b$ kompleksa pētīšanu ir tapušas trīs publikācijas. Pirmajās divās ([P1] un [P2]) $A - b$ kompleksa izpēte tika veikta, optiski tieši ierosinot $A - b$ kompleksu $A - b \leftarrow X^1\Sigma^+$ pārejā un novērojot fluorescenci uz elektronisko pamatstāvokli $X^1\Sigma^+$. Trešajā publikācijā ([P3]), uzsvars tika likts uz iepriekš iegūtā datu lauka paplašināšanu izmantojot $(4)^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ ierosmi un tai sekojošu $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ fluorescences novērošanu. Visas izmantotās pārejas redzamas attēlā 4.1. Strādājot pie datu iegūšanas trešajai publikācijai, tika novērotas pārejas no $(1)^3\Delta_1$ stāvokļa uz $A - b$ kompleksu, kas pavēra iespēju efektīvi izpētīt $b^3\Pi$ stāvokļa b_{0+} un b_{0-} komponentes zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa.

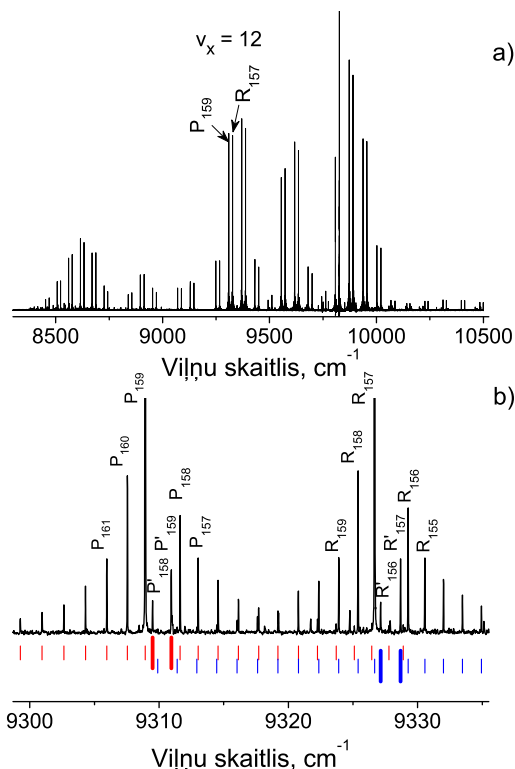


Att. 4.2: Spektra piemērs, reģistrēts no zemiem $A - b$ kompleksa līmeņiem, $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejā. a) Pilns spektrs, kas iegūts pie ierosmes frekvences $9743,083 \text{ cm}^{-1}$. Ielaidumā redzama atbilstošās enerģijas/rotācijas kvantu skaitļu atrašanās vieta datu laukā. b) Pietuvināts spektrālais apgabals (iezīmēts ar sarkanu taisnstūri a) daļā). Ar I, II, III un IV apzīmētas vietas, kur novērojamas sadursmju ceļā radušās fluorescences spektrālīnijas no dažādiem svārstību līmeņiem. I līnijām galvenokārt ir liels $A^1\Sigma^+$ stāvokļa piemaisījums, savukārt II, III un IV dominē $b^3\Pi_0$ piejaukums [P1].

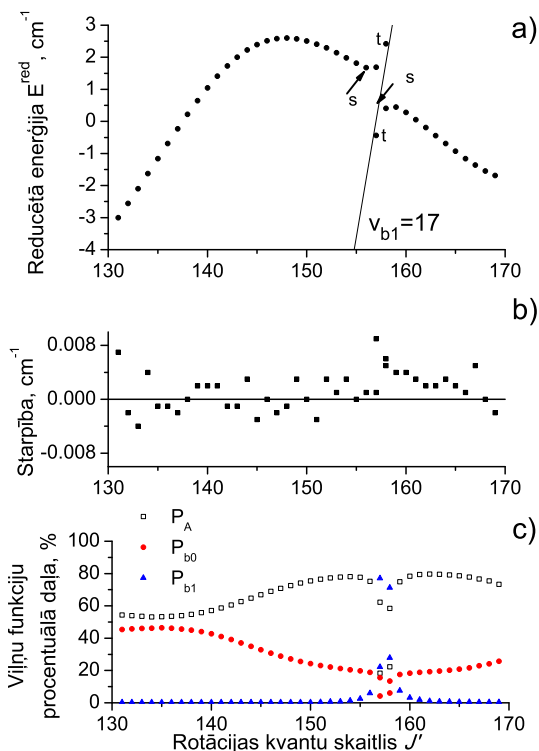
4.1 $A - b \rightarrow X \text{ LIF}$ [P1]

MOLPOL laboratorijā, jau veicot KCs molekulas pamatstāvokļa $X^1\Sigma^+$ pētījumus [23], tika iegūti 146 spektri LIF $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejā, ko varēja izmantot arī $A - b$ kompleksa pētīšanā. Promocijas darbā, papildus tika reģistrēti un vairāk kā 200 spektru. Kopumā, izanalizējot 346 spektrus, šajā pētījuma stadijā tika iegūtas vairāk kā 3400 $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ izotopologa termu vērtības, kas atradās enerģijas apgabalā $E \in 10040 - 13250 \text{ cm}^{-1}$ ar rotācijas kvantu skaitļiem robežās no $J \in 7 - 225$. Jāpiemin, ka, papildus darbā [P1] iegūtajam lielajam datu laukam, darbs pie [P3] papildināja šo datu lauku ar 185 termu vērtībām, kas tika iegūtas no tiešās ierosmes $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ spektriem izmantojot 830 nm lāzer diodi $A - b \leftarrow X^1\Sigma^+$ pārejas ierosināšanai.

Lielākais tiešās optiskās ierosmes trūkums ir mazais datu daudzums (v', J', E'), ko iespējams iegūt no vienas LIF progresijas. Novērojot spektrus $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejā, no vienas spektrālo līniju progresijas iespējams iegūt informāciju tikai par vienu ierosinātā elektroniskā stāvokļa svārstību-rotācijas līmeni. Šo situāciju palīdz labot, tā saucamās, rotācijas relaksācijas ainas. Rotācijas relaksācijas ainas iespējams novērot ap spēcīgām spektrālīnijām (att. 4.2). Attēla 4.2b daļā attēlotajā spektra fragmentā (pietuvinātais apgabals apzīmēts ar sarkanu taisnstūri att. 4.2a) redzams piemērs, kurā var novērot vienu rotācijas relaksācijas ainu ap optiski tieši ierosināto līmeni (I) ar rotācijas kvantu skaitli $J = 49$ un trīs rotācijas relaksācijas ainas, kas radušās apdzīvotībai pārejot uz blakus esošiem $b^3\Pi_0$ stāvokļa svārstību-rotācijas līmeņiem (II, III un IV). No šādām ainām tiešā veidā bija iespējams iegūt $b^3\Pi_0$ elektroniskā stāvokļa termu vērtības, kas ir ļoti nozīmīgas precīza kompleksa apraksta izveidošanai un kuras



Att. 4.3: Spektra $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ piemērs, kurā novērojama lokālās perturbācijas aina. a) Pilns spektrs. Ierosmes frekvence $9826,348 \text{ cm}^{-1}$. Ierosmes pāreja ($v^*, 158$) \leftarrow ($4, 157$). Indeksi pie P un R līnijām apzīmē pamatstāvokļa rotācijas kvantu skaitli. b) Pietuvinātais spektra fragments. Ar sarkanām un zilām līnijām atzīmēti pāreju rotācijas līmeņi. Biezākās līnijas atzīmē pārejas, kas rodas fluorescencē no sadursmēs apdzīvotiem $b^3\Pi_1$ līmeņiem $J' = 157$ un 158 [P1].



Att. 4.4: Iegūtās termu vērtības no att. 4.3 spektrā redzamās rotācijas relaksācijas ainas. a) Līmeņu reducētā enerģija atkarībā no J' . Termu vērtības attēlotas reducētā skalā, $E^{red} = E - 10266 - 0,0237 J'(J' + 1)$. b) Eksperimentāli iegūto un aprēķināto līmeņa enerģiju starpība perturbācijas rajonā. c) Procentuālais $A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi_0$ un $b^3\Pi_1$ stāvokļu ieguldījums novērotajos līmeņos [P1].

citādi tiešā veidā iegūt ir grūti to mazā $A^1\Sigma^+$ stāvokļa piejaukuma dēļ. Attēla 4.2a ielaidumā redzams fragments no datu lauka, kurā parādītas no konkrētā spektra fragmenta iegūtās līmeņu enerģiju vērtības atkarībā no rotācijas kvantu skaitļiem. Šajā fragmentā pat vizuāli, pēc aptuvenā taisņu slīpuma, ir atšķirami līmeņi, ar lielu $A^1\Sigma^+$ stāvokļa piejaukumu no līmeņiem, kuriem ir liels $b^3\Pi_0$ stāvokļa piejaukums (stāvākās taisnes).

Pētījuma laikā dažos spektros, skat att. 4.3, izdevās novērot arī lokālo perturbāciju vietas. Tās ir vietas, kur, kā pierādīja veiktā deperturbācijas analīze, $A^1\Sigma^+$ stāvoklis lokāli mijiedarbojas ar $b^3\Pi_1$ stāvokļa komponenti. Attēlā 4.3b redzama tipiska lokālo perturbāciju radīta aina. Galvenās rotācijas relaksācijas līnijas ir nobīdītas, un spektrā parādījušās papildus līnijas (P' , R'), kurām iespējams piekārtot tādus pašus rotācijas kvantu skaitļus, kā blakus esošajām (P , R) rotācijas relaksācijas līnijām. Šī mijiedarbība ir ļoti vāja, tādēļ to ir iespējams novērot tikai gadījumos, kad $b^3\Pi_1$ līmeņi atrodas optiski ierosinātā $A^1\Sigma^+$ līmeņa tiešā tuvumā. Lai arī iegūtajos LIF spektros šādas ainas nebi-

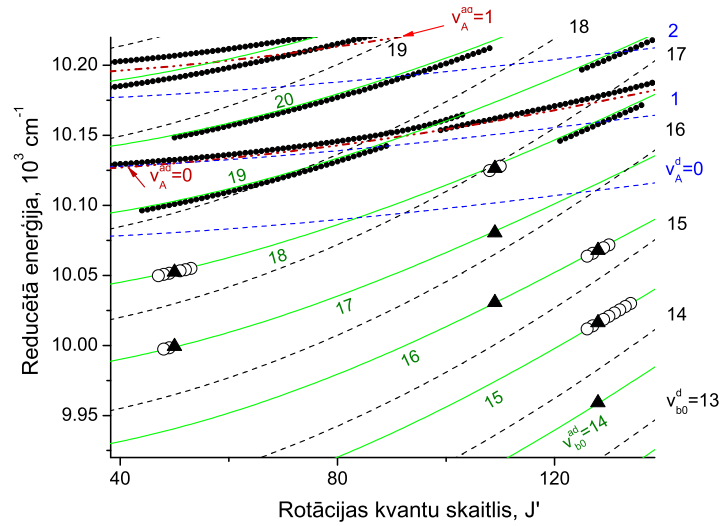
Tabula 4.1: Eksperimentālo (Eexpt) un reproducēto (Ecalc) rovibronisko $A-b$ kompleksa termu vērtību salīdzinājuma piemērs $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ izotopologam (lokālās perturbācijas vietas fragments, skat. att.4.4). Pilna tabula ievietota [P1] papildmateriālos. Datu fragmentā parādītas attēlā 4.4 redzamo ainu atbilstošās skaitliskās termu vērtības. N - rindiņas numurs, J - rotācijas kvantu skaitlis, Del - starpība starp eksperimentālajām un reproducētajām termu vērtībām, A%, b0%, b1% un b2% procentuālais katra stāvokļa piemaisījums attiecīgajam rovibroniskajam līmenim.

N	J	Eexpt	Ecalc	Del	A%	b0%	b1%	b2%
...
1561	154	10832,985	10832,982	0,003	78,1	20,5	1,3	0
1562	155	10840,154	10840,154	0	77,7	19,8	2,5	0
1563	156	10847,401	10847,4	0,001	75,2	18,8	6	0
1564	157	10852,724	10852,715	0,009	18,3	4,2	77,1	0,3
1565	157	10854,851	10854,85	0,001	62,3	15,6	22,1	0,1
1566	158	10861,046	10861,04	0,006	58,5	13,5	27,9	0,1
1567	158	10863,06	10863,055	0,005	22,3	6,1	71,3	0,3
1568	159	10868,615	10868,611	0,004	75	17,5	7,5	0
1569	160	10876,019	10876,015	0,004	78,4	18,4	3,2	0
1570	161	10883,415	10883,412	0,003	79,4	18,8	1,8	0
1571	162	10890,839	10890,837	0,002	79,7	19,2	1,1	0
...

ja daudz, tās bija vitāli svarīgas precīza apraksta iegūšanai, jo sniedza tiešu informāciju par $b^3\Pi_1$ stāvokli.

Iekļaujot iegūtās 3585 rovibrono līmeņu termu vērtības SK DM, skat. nodaļu 3.5, tika iegūtas PEL un SO funkcijas, kuras apraksta 42 parametri, skat. Tab. II un III darbā [P1]. Analīzes kvalitāti raksturo tabulā 4.1 parādītais datu fragments. Attēlā 4.4 vizuāli atspoguļoti tabulas 4.1 vērtības.

Attēlā 4.4a uzskatāmi var novērot, kā lokālās perturbācijas vietā, kas atbilst $b^3\Pi_1$ elektroniskajam līmenim, parādās papildus punkti. Šeit ar **t** apzīmēti $b^3\Pi_1$ punkti, bet ar **s** punkti, kur dominē $A^1\Sigma^+$ stāvoklis. 4.4b redzams teorētiski iegūto un eksperimentālo enerģiju salīdzinājums, kas pierāda to, ka arī šādus lokāli perturbētus līmeņus modeļa ietvaros ir iespējams labi aprakstīt. Attēlā 4.4c iespējams izsekot $A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi_0$, $b^3\Pi_1$ stāvokļu piemaisījuma procentuālajām izmaiņām novērotajos līmeņos. Pēc tabulā 4.1 redzamā parauga sagatavoti visi iegūtie rezultāti ir pievienoti publikācijai (skat. atsauci [37] rakstā [P1]), kā papildus materiāls. Rezumējot šo pārskatu par [P1] rezultātiem, varam secināt, ka kopumā ir iegūta detalizēta izpratne par termu struktūru, kā arī līmeņu viļņu funkcijām, noteiktā $A - b$ kompleksa enerģijas diapazonā.

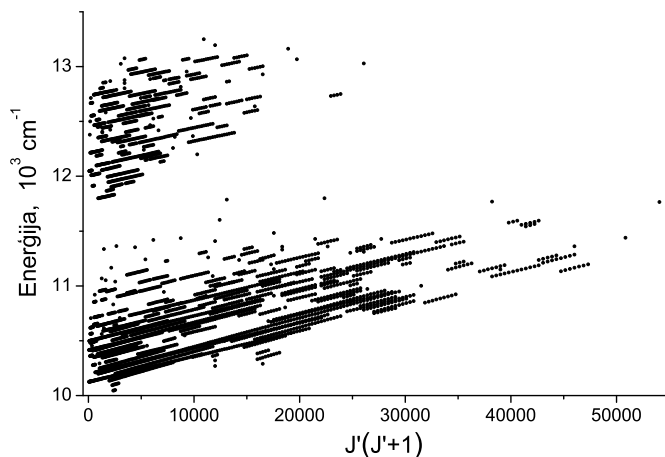


Att. 4.5: Iegūtās termu vērtības reducētā enerģijas skalā ($E^{red} = E - 0,02J'(J' + 1)$) atkarībā no J' tiešā $b^3\Pi_0$ stāvokļa ierosmē zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa. Melnie trijstūri apzīmē tieši ierosinātus līmeņus, bet tukšie apli termu vērtības, kas tika iegūtas no rotācijas relaksācijas ainām. Melnie punkti apzīmē zemākos darbā [P1] novērotos līmeņus. Raustītās līnijas apzīmē diabātiskās termu vērtības, kas aprēķinātas no EMO potenciāliem U_{b0}^d un U_A^d , skat III. tabulu [P2]. Zaļās nepārtrauktās līnijas apzīmē adiabatiskās, atbilstoši Hunda c saitei, termu vērtības $b^3\Pi_0$ stāvoklim. Sarkanās punktēti-raustītās līnijas norāda uz $A^1\Sigma^+$ stāvokļa adiabatiskajām $v_A = 0, 1$ līmeņu atrašanās vietām.

4.2 “Tumšo” $b^3\Pi_\Omega$ līmeņu tiešā ierosme zem $A^1\Sigma^+$ [P2]

Darbā [P2] tika veikti papildus mēģinājumi optiski tieši ierosināt $b^3\Pi_0$ elektronisko stāvokli zem $A^1\Sigma^+$ ar mērķi pārbaudīt, kāda ir darbā [P1] iegūto PEL, SO u.c. parametru ekstrapolācijas spēja. Citiem vārdiem, ar kādu precizitāti ir iespējams aprēķināt termu vērtības līmeņiem ārpus esošā datu lauka. Optiskās pārejas $b^3\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ balstoties uz izvēles likumiem ir aizliegtas, bet tā kā $b^3\Pi_0$ stāvoklis ir sajaukts ar $A^1\Sigma^+$ elektronisko stāvokli, tad pārejas uz līmeņiem, kam ir kaut neliels $A^1\Sigma^+$ piejaukums kļūst iespējamās. Šeit gan jāpiemin, ka veiktie aprēķini norādīja, ka šāda veida pārejas ir ar zemu varbūtību un līdz ar to LIF spektros sagaidāmās līnijas būs ļoti vājas.

Tā kā aprēķini parādīja, ka $b^3\Pi_0$ līmeņu ierosme visefektīvāk notiek pārejās no augstiem v'' tad, kā ierosmes avots tika lietota mums pieejamā 1060 nm lāzērdiode (zemākā sasniedzamā frekvence 9360 cm^{-1}) un spektru reģistrācijai tika izmantots InGaAs detektors. Eksperimentālā shēma neatšķiras no nodaļā 3.3 aprakstītās. Tā kā pētāmās LIF progresijas bija ļoti vājas un spektrometra “Preview mode” režīmā neatšķiramas no pārējās LIF, proti nejauši ierosinātām spēcīgākām $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejām, kā arī šajā rajonā efektīvi ierosināmas $\text{Cs}_2 A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ fluorescences, tad eksperimentā lietotās frekvences tika izvēlētas balstoties uz iepriekš izstrādāto DM. Tika izvēlēti līmeņi ar rotācijas kvantu skaitļiem ($J' = 50, 109$ un 128), kuriem tika veikts termu vērtību aprēķins vairākiem $b^3\Pi_0$ stāvokļa svārstību līmeņiem zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa, kā arī



Att. 4.6: Iegūtais $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ datu lauks, kas tika iegūts darbos [P1], [P2]. Datu lauks kopumā satur 3469 termu vērtības, kas tika iegūtas analizējot $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ LIF spektrus [P2].

izrēķinātas $b^3\Pi_0 \rightarrow X^1\Sigma^+$ pāreju frekvences un varbūtības.

Kā izriet no darba [P2] Tabulā II uzrādītajiem datiem, aprēķinātās $b^3\Pi_0$ līmeņu enerģijas atšķiras no eksperimentā noteiktajām par vērtībām δ , kas ne daudz pārsniedz absorbcijas pārejas Doplera paplašinājumu. Maksimālā δ vērtība sasniedza $\approx 0,05 \text{ cm}^{-1}$. Neraugoties uz šo kļūdu, mums izdevās optiski ierosināt virkni līmeņu. Rezultātā tika novērots pat $v = 14$ $b^3\Pi_0$ svārstību līmenis, kurš, kā rāda aprēķins, satur tikai 8,6% $A^1\Sigma^+$ stāvokļa piejaukumu. Iekļaujot rotācijas relaksācijas ainas, kopumā šajā eksperimentu sērijā tika iegūtas 30 termu enerģiju vērtības. Darbā [P2] novērotie "tumšie" līmeņi parādīti att. 4.5. Summārais novēroto līmeņu datu lauks, kas iegūts $A - b$ kompleksa tiešajā ierosmē parādīts att. 4.6. Veicot atkārtotu deperturbācijas analīzi, tika precizēti PEL un SO funkciju parametri [P2].

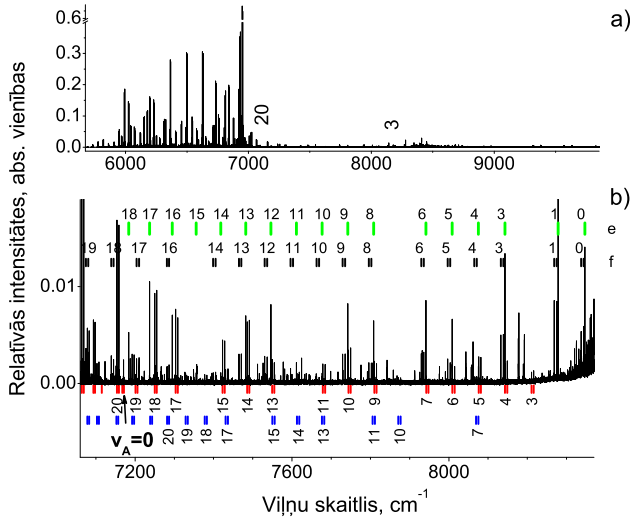
4.3 $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ [P3]

$A - b$ datu lauka paplašināšana

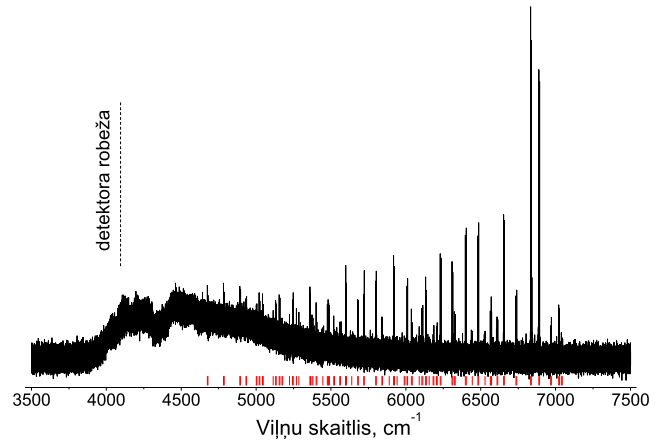
Kā redzams attēlā 4.6, iegūtais datu lauks $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ izotopologam ir nevienmērīgs, tādēļ tika pieņemts lēmums to paplašināt un uzlabot datu pārklājumu, īpaši koncentrējoties uz zemiem $b^3\Pi_0$ stāvokļa līmeņiem, kā arī uz augstiem $A - b$ kompleksa v' līmeņiem. Lai to paveiktu, likās pieņemami, ņemot vērā lielo $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+$ pārejas dipola momentu [22], reģistrēt LIF spektrus pārejā no augstāk esoša elektroniskā stāvokļa, proti $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pārejā. Šo uzdevumu atviegloja mūsu iepriekš veiktie $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa pētījumi [27, 28] (šis stāvoklis pētīts arī [55]).

Pētījuma procedūra bija sekojoša:

- Optisko $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pāreju izvēle konkrētam uzdevumam (zemo v_{b_0} vai augsto v' līmeņu novērošana) balstoties uz [P2] deperturbācijas analīzē iegūtajiem parametriem.



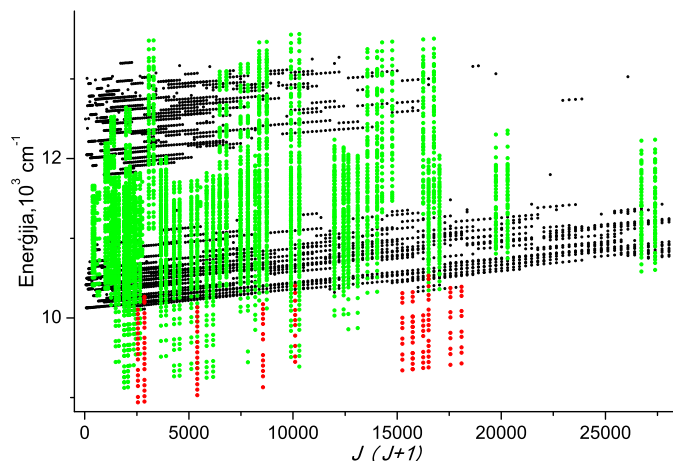
Att. 4.7: Attēlā redzams LIF spektrs, kas rodas $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pārejā. Spektrs reģistrēts ar InGaAs detektoru un ierosmes frekvenci $17040,337 \text{ cm}^{-1}$. a) Pilns spektrs. Spēcīgākās LIF pārejas rodas no diviem $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa līmeņiem ($v' = 15, J' = 44$) un ($v' = 21, J' = 47$). b) Pietuvināts spektra fragments, kas satur pārejas uz $b^3\Pi_0$ stāvokli zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa. Sarkanās un zilās vertikālās līnijas zem spektra norāda uz PR pārejām, ar $J' = 44$ un 47 . Zaļās un melnās vertikālās līnijas virs spektra apzīmē pārejas no $(1)^3\Delta_1 (J' = 50f)$ stāvokļa uz $b^3\Pi_{0+}$ (Q progresijas) un $b^3\Pi_{0-}$ (PR progresijas). Pie līnijām dota arī svārstību līmeņu numerācija un norādīta e, f simetrija [P3].



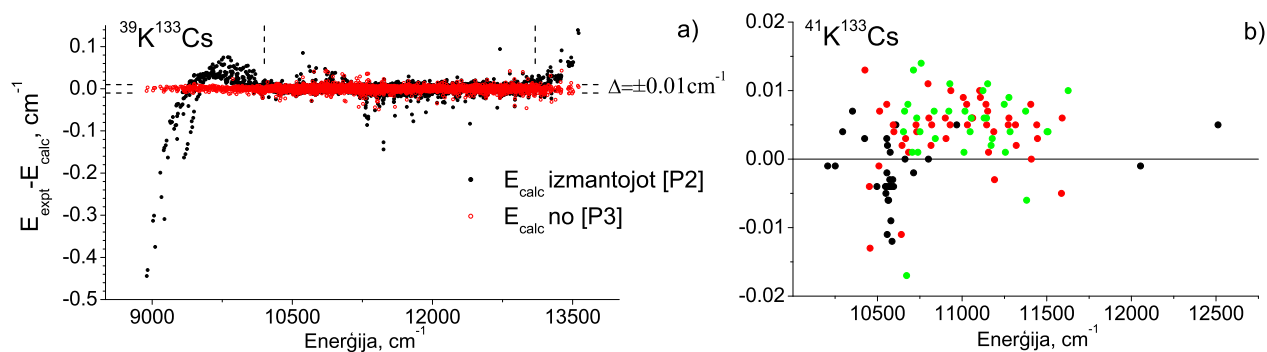
Att. 4.8: $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF spektra piemērs, reģistrēts ar TE-InGaAs detektoru, pie ierosmes frekvences $17890,220 \text{ cm}^{-1}$. Sarkanās vertikālās līnijas norāda pārejas no $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa līmeņa $v' = 60, J' = 56$, ar enerģiju $E' = 18159,741 \text{ cm}^{-1}$. Pieaugošo fonu zem 6000 cm^{-1} rada termālais starojums no siltuma caurules sienām [P3].

- Dažādu $(4)^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ pāreju ierosināšana ar sekojošu $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ pāreju novērošanu un iegūto spektru apstrāde (ierosināto $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa līmeņu v', J', E' identifikācija), lai eksperimentāli precizētu nepieciešamās lāzera frekvences.
- Optimālo $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa v', J', E' līmeņu atlase un $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF spektru iegūšana izmantojot precizēto ierosmes frekvenci.
- Iegūto $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF spektru apstrāde un termu vērtību noteikšana.
- Galīgā deperturbāciju analīze balstoties uz papildināto datu lauku.

Pirms pētījuma uzsākšanas, veicām $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pāreju simulācijas, kas tika balstītas uz labi izpētītu $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa potenciālu [27] un *ab initio* $(4)^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+$ pārejas dipola momenta aprēķiniem, kas veikti darbā [28]. Šīs simulācijas parādīja, ka zemo v_{b_0} novērošanai optimālais $(4)^1\Sigma^+$ līmenis, no kura novērot LIF uz $A - b$ kompleksu, ir $v' = 15$. Att.4.7 parādīts $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ spektrs, kurā reģistrētas pārejas no līmeņa $v' = 15, J' = 44$. Spektra piemērā attēlā 4.7, virs aptuveni 7000 cm^{-1} sākas spektrālais apgabals ar pārejām uz



Att. 4.9: Šī pētījuma rezultātā iegūtais $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ datu lauks. Melnie punkti norāda uz termu vērtībām, kuras iegūtas novērojot LIF $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejā. Zaļie punkti apzīmē $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pārejā iegūtos rezultātus, savukārt ar sarkanajiem punktiem parādīti rezultāti, kas iegūti analizējot LIF no $(1)^3\Delta_1 \rightarrow A - b$ pārejām [P3].



Att. 4.10: Eksperimentālo E_{expt} un reproducēto E_{calc} termu vērtību salīdzinājums. a) $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ molekulai. Sarkanie punkti iegūti salīdzinot pašreizējās piemēklēšanas procedūras rezultātā iegūtos, melnie, salīdzinot E_{expt} ar E_{calc} , kas iegūti izmantojot parametrus no [P2]. b) Salīdzinājums $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$ molekulai, kur sarkanie un zaļie apli iegūti no divām $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF progresijām un melnie ir E_{expt} no tiešās ierosmes [P1] [P3].

v_{b0+} zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa. Kā liecināja aprēķini, tad šajā apgabalā sagaidāmo spektrālīniju intensitāte ir vairāk kā divas kārtas mazāka par spēcīgākajām līnijām, tādēļ, lai uzlabotu signāls/troksnis attiecību viens spektrs tika iegūts mērījumu laikā, kas ilga apmēram 10 stundas. Kā redzams spektra piemērā (sarkanās vertikālās līnijas 4.7b), zemākais iegūtais $A - b$ kompleksu veidojošā $b^3\Pi_{0+}$ stāvokļa svārstību v' līmenis ko izdevās novērot bija $v' = 3$. Zemākus līmeņus (zem $v_{b0+} = 3$) $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pārejā neizdevās novērot. Kopumā šādā ceļā tika iegūtas vairāk kā 200 $b^3\Pi_0^+$ termu vērtības zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa.

Spektra piemērs, kas iegūts veicot mērījumus ar nolūku novērot pēc iespējas augstākus $A - b$ kompleksa līmeņus (virs 13000 cm^{-1}), redzams attēlā 4.8. Tajā attēlota progresija no līmeņa $(4)^1\Sigma^+ v' = 60, J' = 56$. Kā liecināja izdarītie aprēķini, tad, lai $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pārejā iegūtu pēc iespējas augstākus $A - b$ kompleksa v' līmeņus, $(4)^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ pārejā jāierosina svārstību līmenis ap $v' = 60$.

Diemžēl traucējošais siltuma caurules fona starojums neļāva novērot LIF

signālu zemāk par 4500 cm^{-1} . Rezultātā, sliktā signāla kvalitāte, zemā līniju intensitāte un detektora jutība ļāva pavisam iegūtā datu lauka augšējo robežu tikai par dažiem simtiem cm^{-1} salīdzinājumā ar tiešo optisko ierosmi.

”Vistumšāko” līmeņu $v_{b0+} = 0$ un $b^3\Pi_{0-}$ stāvokļu novērošana, $(1)^3\Delta_1$ stāvoklis, Ω - dubultošanās

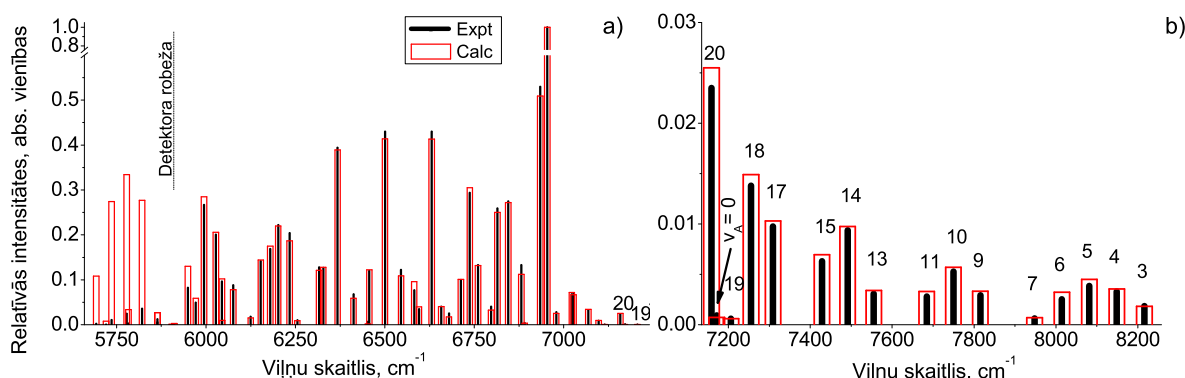
Dažos reģistrētajos spektros, piemēram, skat. att. 4.7, to analīzes laikā izdevās atrast vājas fragmentāras progresijas, kuras varēja saistīt ar $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_{0\pm}$ LIF (zaļās un melnās vertikālās līnijas 4.7b). Tika secināts, ka $(1)^3\Delta_1$ līmeņi ir nejauši ierosināti $(1)^3\Delta_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ pārejā ar tādu pašu lāzera frekvenci, kāda izmantota $(4)^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ ierosmei, jo $(1)^3\Delta$ stāvoklis atrodas tajā pašā enerģijas apgabalā, kur $(4)^1\Sigma^+$, skat. att. 4.1. Lai arī šāda $(1)^3\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$ pāreja ir dubultaizliegta, darbā [P3] veiktā analīze rāda, ka šāda veida ierosmei ir no nulles atšķirīga varbūtība, galvenokārt dēļ blakus esošā $(3)^1\Pi$ stāvokļa piemaisījuma $(1)^3\Delta_1$ apakšlīmenim. Šādu spektru apstrādes rezultātā kļuva iespējams noteikt $b^3\Pi_{0+}$ līmeņu (e -simetrijas) termu vērtības līdz pat zemākajam svārstību līmenim $v_{b0} = 0$, kuras arī tika iekļautas deperturbāciju analīzē. Vēl jo vairāk, bija iespēja noteikt arī $b^3\Pi_{0-}$ stāvokļa (ar f -simetriju) termu vērtības un izpētīt Ω dubultošanos, kas strauji mainījās atkarībā no v_b , līdzīgi kā Cs_2 molekulā [35]. Detalizētāks novēroto $b^3\Pi_{0\pm}$ stāvokļu analīzes un Ω -dubultošanās apraksts dots [P3] nodaļā II.B.3. Pavisam tika novēroti 204 $b^3\Pi_{0-}$ stāvokļa līmeņi v' diapazonā no 0 līdz 21, kas ļāva iegūt precīzu šī stāvokļa empīrisko PEL diapazonā no 3,46 Å līdz 5,2 Å. Visi eksperimentāli novērotie $(1)^3\Delta_1$ stāvokļa līmeņi doti publikācijas [P3] papildmateriālos (atsauce [29]) un šī promocijas darba 1. pielikumā.

Deperturbāciju modeļa pārbaude

[P3] tika iegūtas apmēram 3000 jaunas izotopologa $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi_{0\Omega}$ stāvokļu termu vērtības ar precizitāti $0,01 \text{ cm}^{-1}$ un pievienotas iepriekš iegūtajām 3439 termu vērtībām [P1], kā arī 30 $b^3\Pi_{0+}$ stāvokļa termu vērtībām zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa [P2]. Datu lauks tika ievērojami paplašināts, kā tas redzams att. 4.9. Novērotie līmeņi sniedzas uz leju līdz pat zemākajam ”tumšajam” $v_b = 0$ līmenim, kas saturēja tikai 0,37% $A^1\Sigma^+$ stāvokļa piemaisījumu.

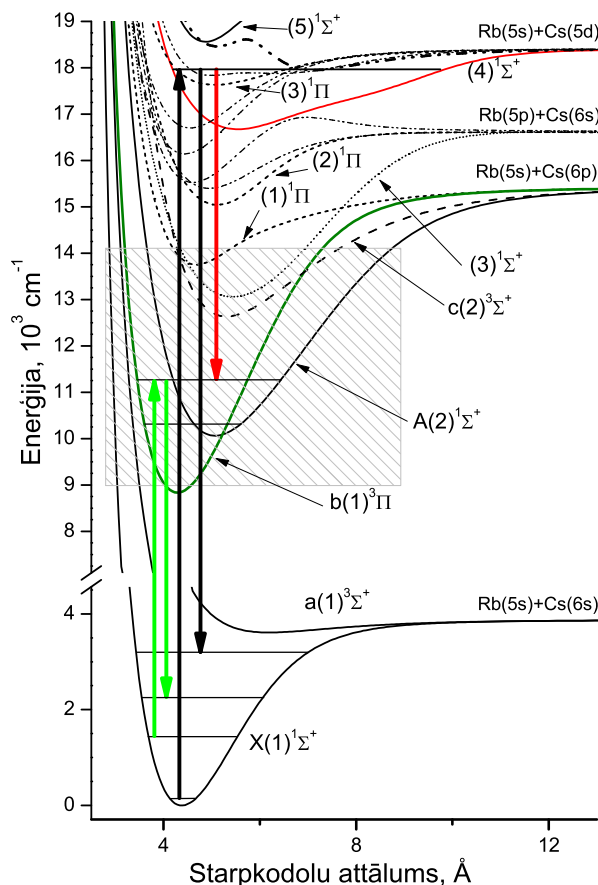
Pēc apstrādes 98,5% termu vērtības bija iespējams reproducēt ar vidējo kvadrātisko kļūdu $0,004 \text{ cm}^{-1}$. $A - b$ kompleksa apraksta kvalitāti raksturo attēls 4.10a, kas rāda, ka eksperimentālās E_{expt} un reproducētās E_{calc} termu vērtības izotopologam $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ sakrīt eksperimentālās kļūdas $\Delta = \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ robežās. Attēls 4.10b rāda, ka arī izotopologa $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$ termu vērtības tiek reproducētas ar lielu precizitāti. Jāatzīmē arī darbos [P1] un [P2] iegūtā analītiskā EMO potenciāla un citu deperturbācijas parametru augstā ekstrapolācijas spēja. Attēlā 4.10a ar melniem punktiem parādītas $E_{\text{expt}} - E_{\text{calc}}$ vērtības, kur E_{calc} izrēķinātas ar [P2] iegūtiem parametrēm. Redzams, ka ārpus datu lauka [P2],

skat. enerģijas apgabalu ierobežotu ar raustītām vertikālām līnijām, E_{calc} nobīde, lai gan sistemātiski pieaug, nepārsniedz $0,5 \text{ cm}^{-1}$ virzoties uz zemākām enerģijām. Augšējo enerģiju rajonā novērotā nobīde sasniedza $0,15 \text{ cm}^{-1}$ [P1, P2, P3]. Modeļa kvalitāte papildus tika pārbaudīta aprēķinātajām relatīvajām līniju intensitātēm $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ un $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ LIF progresijās. Kā redzams attēlos 4.11a un 4.11b $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pārejā, reproducēto intensitāšu sadalījums detektora jutības robežās sakrīt ļoti labi visā iegūto enerģiju diapazonā. Attēlā 4.11b ar skaitļiem virs intensitāšu apzīmējumiem norādīta $b^3\Pi_0$ svārstību līmeņu numerācija. Ar $v_A = 0$ apzīmēta vieta, kur atrodas $A^1\Sigma^+$ stāvokļa zemākais svārstību līmenis. Kā redzams, arī apgabalā zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa reproducēto intensitāšu sakritība ar eksperimentālajām ir ļoti laba, neraugoties uz ļoti mazajām pāreju varbūtībām.



Att. 4.11: $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF progresijas relatīvais intensitāšu sadalījums, kas novērots pārejā no ierosinātā $(4)^1\Sigma^+(v' = 15, J' = 44)$ stāvokļa. Oriģinālais spektrs redzams attēlā 4.7. Melnie stabiņi apzīmē eksperimentālās līniju intensitātes, savukārt sarkanie tukšie taisnstūri apzīmē reproducētās intensitāšu vērtības. Abi sadalījumi normēti uz 1 to maksimālajās vērtībās un attēlā uzskatāmības dēļ attēlots tikai progresijas R zars. a) apgabals, kurā $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi_0$ stāvokļi pārklājas. b) Apgabals zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa. Skaitļi virs stabiņiem norāda uz $b^3\Pi_0$ stāvokļa svārstību līmeņu v_{b_0} numerāciju. Detektora robeža norāda vietu, kur sākas strauja detektora jutības samazināšanās InGaAs diodei [P3].

5 $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļi RbCs molekulā [P4]



Att. 5.1: RbCs *ab initio* potenciālās enerģijas līknes Hunda saites *a* gadījumā [51]. Zaļās bultas norāda tiešās optiskās $A-b \leftarrow X^1\Sigma^+$ ierosmes un tai sekojošā LIF rašanās shēmu, melnās bultas apzīmē izmantotās $(4)^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ pārejas, savukārt sarkanā bulta norāda uz $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A-b$ fluorescenci. Iesvītrotais taisnstūris attēlo darbā [P4] izpētīto enerģijas diapazonu.

Kā jau tika atzīmēts literatūras apskatā par iepriekšējiem $A-b$ kompleksa pētījumiem RbCs molekulā, nesēn veiktajam darbam [12] piemita vairāki trūkumi. Konkrēti, rovibronisko līmeņu enerģiju aprēķina precizitāte SK DM joprojām atpalika no eksperimentālās. Arī eksperimentālo datu masīvs bija nepilnīgs, turklāt, lielāku enerģiju rajonā eksperimentālā termu vērtību kļūda bija neapmierinoši liela, apmēram $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Bez tam, empīriski iegūtā diagonālā SO mijiedarbības funkcija [12] izgaismoja pretrunu starp diviem ar atšķirīgu metodiku veiktiem SO funkciju *ab initio* aprēķiniem. Vadoties no pieredzes, kas gūta NaRb, NaCs un KCs molekulu $A-b$ kompleksa pētījumos, MOLPOL pētniekiem bija pārliecība, ka, uzlabojot datu masīvu, kā arī izmantojot A. Stoļarova aprēķinātās *ab initio* SO funkcijas, iespējams sasniegt precīzāku un adekvātāku $A-b$ kompleksa aprakstu.

Veicot šo pētījumu, tika pieņemts lēmums SK DM analizē no iepriekš iegūtajām vērtībām iekļaut tikai datus, kas iegūti MOLPOL laboratorijā. Līdz

ar to promocijas darba mērķis bija iegūt sistemātiskus, pietiekoši detalizētus RbCs $A - b$ kompleksa datus iespējami plašā diapazonā un lielākā apjomā salīdzinot ar darbā [12] izmantoto, lai, balstoties tikai uz MOLPOL veiktajiem mērījumiem un veicot deperturbācijas analīzi SK DM ietvaros, iegūtu empīriskās PEL un SO funkcijas, kas spētu reproducēt $A - b$ kompleksa termu vērtības ar eksperimentālo precizitāti un aprakstīt arī kompleksa radiācijas īpašības.

RbCs molekulas termu shēma ir dota att. 5.1. Potenciālās enerģijas līknes ir aprēķinātas [51] Hunda saites a gadījumam, neņemot vērā SO mijiedarbību starp dažādiem stāvokļiem. Kā redzams, PEL aina ir ļoti līdzīga KCs molekulas termu shēmai (att. 4.1).

Šī pētījuma secība ir:

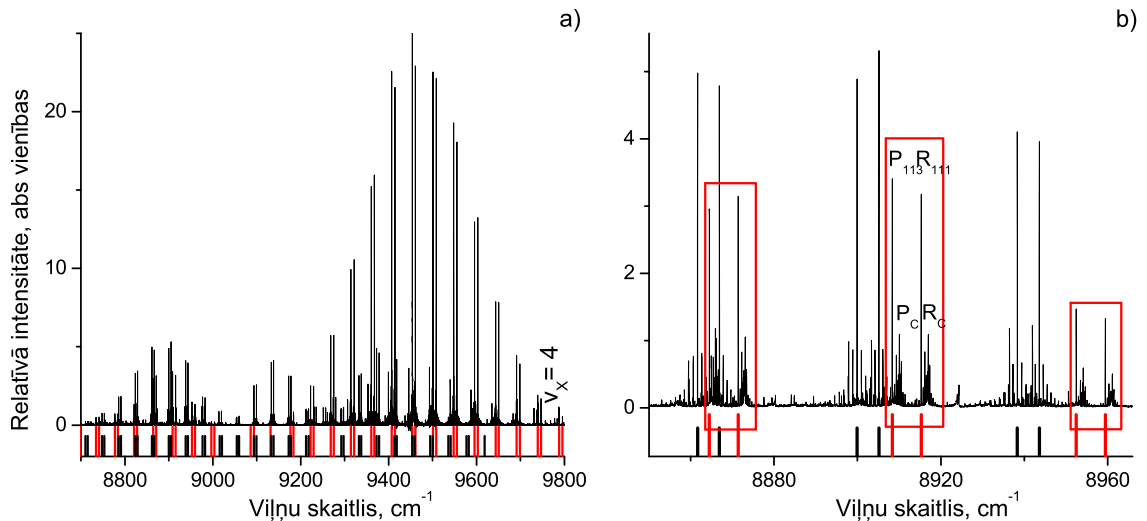
- Paplašināt $A - b$ kompleksa eksperimentālo termu vērtību diapazonu abiem $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ un $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ izotopologiem cenšoties sasniegt augstākas (virs 12400 cm^{-1}) un zemākas (zem $A^1\Sigma^+ v' = 0$ stāvokļa, skat. Att. 5.1) enerģijas;
- Aprakstīt visu empīriski iegūto datu lauku ar eksperimentālo FT spektroskopisko mērījumu precizitāti ($0,01\text{ cm}^{-1}$) izmantojot četru SK metodi;
- Pārbaudīt DM $A - b$ kompleksa deperturbāciju analīzes rezultātus, salīdzinot aprēķinātās vērtības ar atbilstošajām eksperimentālajām vērtībām un veikt eksperimentālā datu lauka kritisku analīzi.
- Veikt relatīvo intensitāšu sadalījumu LIF progresijās analīzi un salīdzināt ar aprēķinātajiem sadalījumiem.

Šo uzdevumu īstenošanu atviegloja MOLPOL laboratorijā paralēli veiktais $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa pētījums RbCs molekulā [29], kurā tika noteikta precīza šī stāvokļa PEL un aprēķināti *ab initio* pārejas dipola momenti $d_{(4)^1\Sigma^+ - A}(r)$ pārejai uz $A^1\Sigma^+$ stāvokli.

Eksperimentālā iekārta RbCs $A - b$ kompleksa izpētei bija identiska tai, kas izmantota iepriekšējos RbCs FT spektroskopiskajos pētījumos [12, 26, 29, 40], kā arī citos MOLPOL veiktajos sārnu metālu molekulu pētījumos. RbCs molekulas tika iegūtas lineārā, nerūsējušā tērauda, siltuma caurulē. Uzsākot eksperimentu [12], siltuma caurule tika piepildīta ar 10 g Rb un 6 g Cs. Tomēr pēc piecu gadu intensīviem un ilglaicīgiem eksperimentiem, kas minēti augstāk, RbCs molekulu veidošanās tvaikos pasliktinājās, kā rezultātā samazinājās arī LIF signāla intensitāte. Lai palielinātu signālu, pirms pēdējās šī eksperimenta fāzes siltuma caurulē tika ievietoti papildus 3 g Rb un 3 g Cs, kas izraisīja spēcīgu LIF signāla pieaugumu. Darba temperatūra [P4], atkarībā no LIF signāla stipruma tika variēta robežās no 290 līdz 310°C . LIF signāls tika reģistrēts ar FT spektrometru Bruker IFS 125HR. Tipiski spektri tika reģistrēti ar izšķiršanu $0,03\text{ cm}^{-1}$, kaut arī reizēm izšķiršanas spēja tika samazināta uz $0,05\text{ cm}^{-1}$, kas atļāva palielināt ieejas apertūru un tādējādi palielināt LIF signālu.

5.1 $A - b \leftarrow X^1\Sigma^+$ ierosme

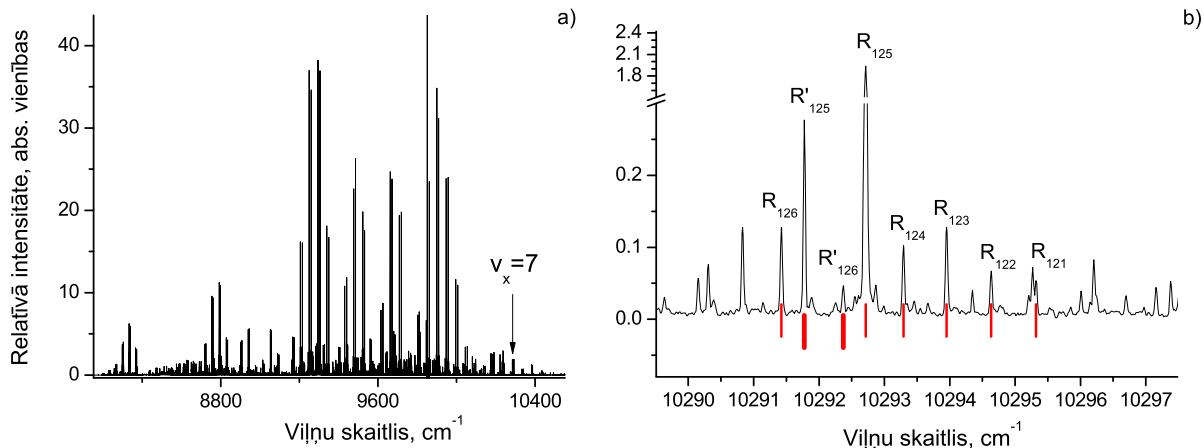
Pētījuma sākumā, tāpat kā [12], spektri tika iegūti novērojot LIF signālu $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejā no optiski tieši ierosinātiem $A - b$ kompleksa līmeņiem (skat. att.5.1). Tipiska spektra aina, kāda tika reģistrēta novērojot LIF no zemiem $A - b$ kompleksa svārstību (v') līmeņiem, redzama attēlā 5.2a.



Att. 5.2: Tiešās $A - b \leftarrow X^1\Sigma^+$ ierosmes un tai sekojošas LIF spektra piemērs. Ierosmes lāzera frekvence $9453,914 \text{ cm}^{-1}$. Spēcīgākā progresija rodas $A^1\Sigma^+(v_A, J') \leftarrow X^1\Sigma^+(v_X, J'')$ ierosmes pārejā $(0, 112) \leftarrow (11, 113)$ $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulai (sarkanās vertikālās līnijas) un $(v^*, 117) \leftarrow (5, 118)$ Cs_2 molekulai (melnās vertikālās līnijas). a) Pilns spektrs. b) Otrā maksimuma pietuvinātais fragments no līmeņa $(0, 112)$ kopā ar rotācijas relaksācijas ainu ar P_c, R_c zariem, kas rodas sadursmēs apdzīvojot $b^3\Pi_0$ līmeņus (skat. sarkanos kvadrātus) [P4].

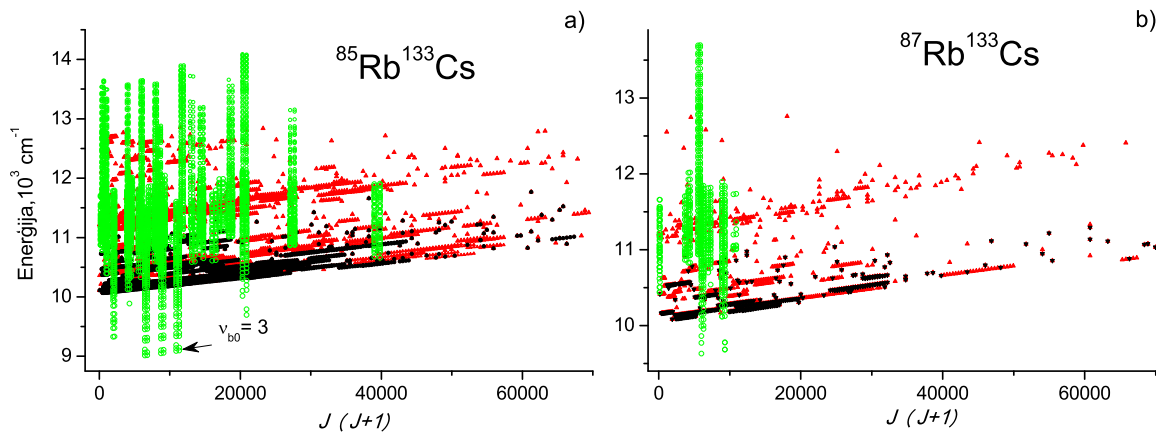
Šeit redzams reģistrētais spektrs ar ierosmes frekvenci $9453,914 \text{ cm}^{-1}$ (1060 nm lāzardiode), kas ierosina $v_A = 0$ svārstību līmeni. Šis spektrs satur spēcīgu $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ LIF progresiju, kas ierosināta $A - b \leftarrow X^1\Sigma^+$ pārejā ($v_A = 0, J' = 112$) \leftarrow ($v_X = 11, J'' = 113$), vājāku Cs_2 progresiju ierosinātu pārejā ($v^*, J' = 117$) \leftarrow ($5, 118$), kā arī vairākas daudz vājākas RbCs , Cs_2 , un Rb_2 progresijas. Līdzīgi kā iepriekšējos pētījumos arī šajā, papildus LIF signālam no tieši ierosinātiem $A - b$ kompleksa līmeņiem, iespējams novērot fluorescenci no rotācijas līmeņiem, kas apdzīvoti sadursmju ceļā. Tāpat novērojama arī fluorescence no sadursmēs apdzīvotiem līmeņiem ar lielu $b^3\Pi_\Omega$ piemaisījumu. Šādas spektrālās ainas piemērs redzams attēlā 5.2b. Ar sarkanajiem taisnstūriem atzīmētajās vietās 5.2b spektrā, atrodas līniju kopas, kas radušās no sadursmēs apdzīvotiem $b^3\Pi_0$ līmeņiem. Šīm pārejām atbilstošo līniju P un R zaru kopas apzīmētas ar P_c un R_c . Attēlā 5.2 parādītais spektra piemērs izvēlēts arī tāpēc, ka līniju intensitāšu sadalījumā LIF progresijā no $v_A = 0, J' = 112$ līmeņa redzams ļoti neliels papildus maksimums. Novērotās progresijas līnijas P_{113} un R_{111} ir atzīmētas ar vertikālām sarkanām līnijām zem spektra. LIF relatīvo intensitāšu sadalījumi tiks sīkāk apskatīti nodaļā 5.3.

Stāvokļa $b^3\Pi_0$ apdzīvošana sadursmēs, līdzīgi kā att.5.2, tika novērota virknē tiešās optiskās ierosmes spektru. To analīze deva vērtīgu informāciju par



Att. 5.3: Spektra piemērs, kurā novērojama lokālās perturbācijas aina. Ierosmes frekvece $9852,092\text{ cm}^{-1}$. a) Pilns spektrs. Spēcīgākā progresija rodas ierosmes pārejā ($v^*, 156$) \leftarrow ($5, 157$) $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulai. b) Pietuvinātais spektra fragments. Ar sarkanām līnijām atzīmēti apstrādes rezultātā piekārtotie ierosinātie $A - b$ kompleksa rotācijas līmeņi. Ierosmes preja ($v^*, 126$) \leftarrow ($10, 126$). Biezākās līnijas atzīmē līnijas, kas rodas fluorescencē no sadursmēs apdzīvotiem $b^3\Pi_1$ līmeņiem $J' = 125$ un 126 .

$b^3\Pi_0$ stāvokli. Bez tam, dažos spektros tika novērotas arī lokālās perturbācijas, kas izpaužas gan kā līniju nobīdes rotācijas relaksācijas ainās, gan atsevišķos gadījumos, kā papildus līniju parādīšanās. Lokālo perturbāciju analīze deva vērtīgu informāciju par $b^3\Pi_1$ stāvokli. Tipiska lokālās perturbācijas aina redzama attēlā 5.3.



Att. 5.4: Sarkanie un melnie punkti (koriģētie dati no [12]) iegūti tiešā ierosmē. Zaļie punkti kolonās iegūti no $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF.

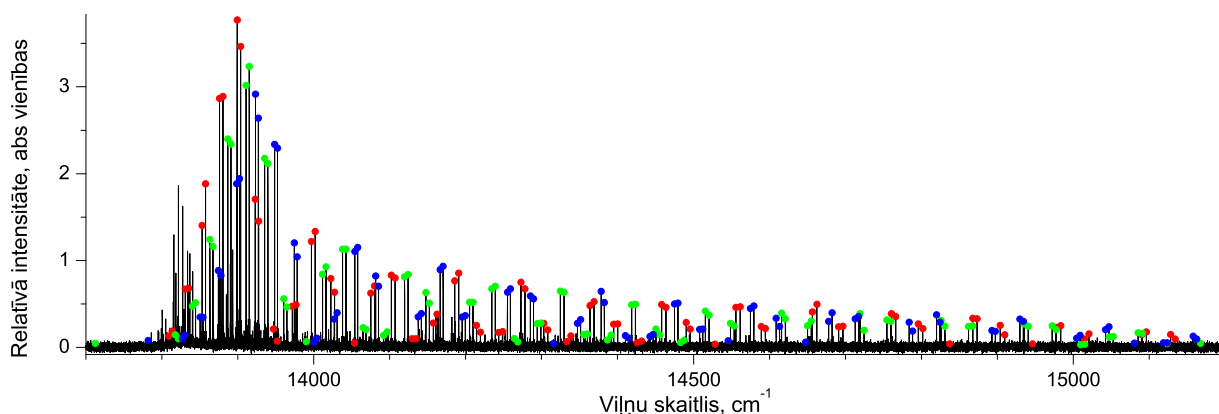
Visaugstākie $A - b$ enerģijas līmeņi tiešā $A - b \leftarrow X$ ierosmē tika novēroti izmantojot 830 nm lāzerdiodi. Šajā gadījumā novērotie LIF spektri bija ar zemu intensitāti, kas ierobežoja pieeju augstākam enerģiju diapazonam. Datu lauks, kas $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ iegūts tiešā ierosmē redzams att. 5.4a (sarkanie trīsstūri). Tas satur 2607 punktus no pašreizējā pētījuma un 1756 punktus (Rīgas dati) no [12] (melnie punkti) un nosedz $10060 - 12700\text{ cm}^{-1}$ enerģiju apgabalu. Datu lauku $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ izotopologam [P4] ar 936 punktiem iegūtiem tiešā ierosmē pašreizējā pētījumā un 439 punktiem no [12] var apskatīt attēlā 5.4b.

Jāatzīmē, ka att. 5.4 ar melniem punktiem atzīmēto līmeņu, kas bija novēroti

darbā [12], termu vērtības promocijas darba izpildes gaitā tika koriģētas. Tas bija nepieciešams, jo darbā [12] pamatstāvokļu līmeņu enerģija tika rēķināta izmantojot Danhema izvirzījumu no [36]. Lai par atskaites punktu ierosinātā stāvokļa enerģijai uzdotu pamatstāvokļa potenciāla minimumu, darbā [12] tika lietota korekcija $Y_{00} = -0,009 \text{ cm}^{-1}$. Tā kā pašreizējā darbā mēs izmantojam nesen iegūto ļoti precīzo pamatstāvokļa PEL no [26], mēs atkārtoti veicām iegūto [12] spektru analīzi un iepriekšējās vērtības koriģējām palielinot tās par $0,002 - 0,004 \text{ cm}^{-1}$.

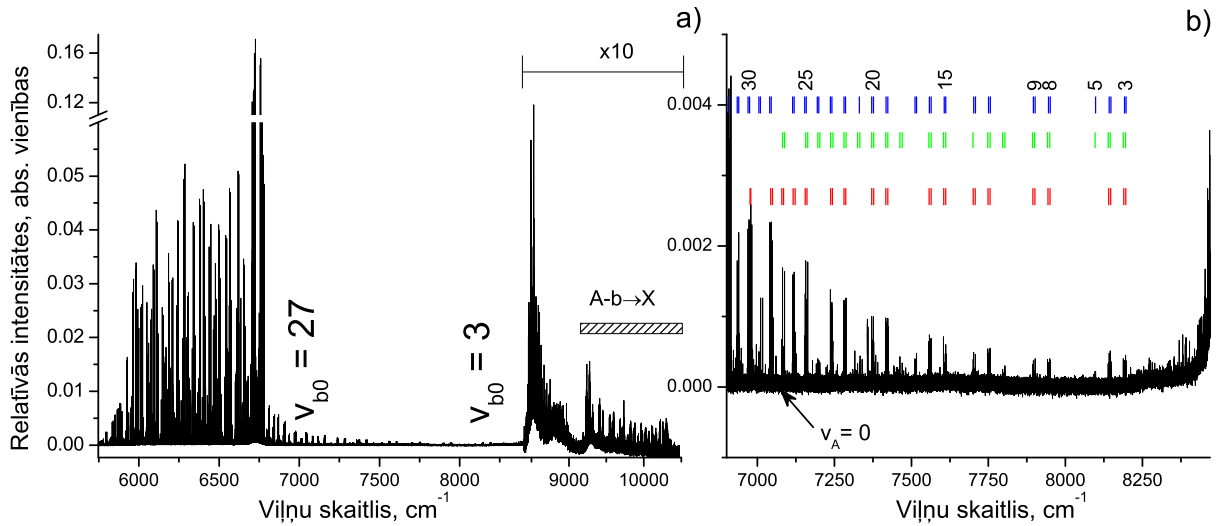
No tiešās $A - b \leftarrow X^1\Sigma^+$ ierosmes iegūtie dati tika izmantoti, lai noteiktu sākotnējos SK DM parametrus, t.i. PEL un SO funkcijas. Ar iegūtajiem parametriem $A - b$ kompleksu varēja aprakstīt ar lielu precizitāti, tieša gan, tiešajā ierosmē iegūtā datu lauka enerģijas diapazona ietvaros.

5.2 $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ uz zemiem v_b līmeņiem



Att. 5.5: $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs } (4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ LIF spektrs, kas reģistrēts ar fotoelektronu pavairotāju (spriegums 500V), ierosmes lāzera frekvence $17022,666 \text{ cm}^{-1}$. Spektra uzņemšanai lietots joslas filtrs $\text{FB700} \pm 40 \text{ nm}$. Kopā spektrā identificētas 6 RbCs un 2 Cs₂ progresijas. Ar sarkaniem, zaļiem un ziliem aplīem attiecīgi, norādītas pārejas no $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa līmeņiem $v' = 26, J' = 105$, $v' = 25, J' = 94$ un $v' = 24, J' = 81$. Pārējās ($v' = 20, J' = 64$, $v' = 46, J' = 127$ un $v' = 38, J' = 198$) RbCs un Cs₂ progresijas nav norādītas to mazo līnijas intensitāšu dēļ.

Lai paplašinātu novēroto $A - b$ stāvokļa līmeņu enerģijas rajonu RbCs $A - b$ kompleksa pētījuma otrā daļā, mēs izmantojām $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa ierosmi $(4)^1\Sigma^+ \leftarrow X$ pārejā ar sekojošu $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF reģistrāciju, skat. att. 5.1. Pamatojoties uz *ab initio* aprēķiniem [29], $(4)^1\Sigma^+ \leftrightarrow A^1\Sigma^+$ pārejas ir pietiekami spēcīgas, lai tās varētu izmantot $A - b$ kompleksa izpētei plašā enerģiju apgabalā. Iepriekš tas tika pierādīts arī KCs pētījumā [P3]. $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa ierosmei tika izmantots krāsvielu lāzers Coherent 699-21 ar Rhodamine 6G krāsvielu. Izmantoto frekvenču diapazons bija robežās no 17000 cm^{-1} līdz 17690 cm^{-1} . Šo eksperimentu laikā, bufergāzes Ar spiediens siltuma caurulē bija salīdzinoši zems, apmēram 1 mbar, lai samazinātu sadursmju ceļā radušos rotācijas relaksācijas spektrus.



Att. 5.6: Attēlā redzamais spektrs rodas novērojot $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF. Spektrs reģistrēts ar InGaAs detektoru (jutības robeža pie 6000 cm^{-1}) un ierosmes frekvences $17022,666 \text{ cm}^{-1}$. a) Pilns spektrs, virs 8500 cm^{-1} vertikālā ass palielināta 10 reizes. Spēcīgākā LIF rodas no trim $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa līmeņiem ($v' = 26, J' = 105$), ($v' = 25, J' = 94$) un ($v' = 24, J' = 81$). b) Pietuvinātais spektra fragments ar pārejām uz $b^3\Pi_0$ stāvokli zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa; sarkanās, zaļās un zilās līnijas virs spektra apzīmē PR pārejas ar $J' = 94, 105$ un 81 , kas sniedzas līdz zemākajam novērotajam līmenim $v_{b0} = 3$ [P4].

No sākuma mēs koncentrējamies uz "tumšo" $b^3\Pi_0$ stāvokļa svārstību-rotācijas līmeņu novērošanu. Pateicoties spēcīgai SO mijiedarbībai starp $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi_0$ stāvokļiem, tripleta līmeņiem arī zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa ir neliels singleta piemaisījums, kas atver kanālu $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow b^3\Pi_0$. Tātad, šai mijiedarbībai vajadzētu pavērt iespēju novērot ļoti zemas $b^3\Pi_0$ stāvokļa līmeņus. Lai sekmīgi realizētu šo eksperimenta daļu, no sākuma mēs veicām $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF progresiju un atbilstošo pārejas varbūtību simulācijas plašā $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa v' apgabālā. Simulācijas tika balstītas uz precīzu $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa PEL [29] un iepriekš noskaidrotajiem $A - b$ kompleksa sākotnējiem DM parametriem, kuri tika iegūti no tiešās ierosmes datiem, kā arī uz $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+$ pārejas *ab initio* dipola momenta funkcijām [29]. Spektu simulācijas parādīja, ka optimālais $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa v' līmeņu diapazons, lai novērotu ļoti zemas $b^3\Pi_0$ stāvokļa līmeņus, ir ap $v' = 25$, kaut gan arī šādā gadījumā LIF līniju intensitātes uz zemiem v_{b0} līmeņiem bija sagaidāmas ļoti vājas. Vispirms tika veikti sākotnējie mērījumi ar mērķi noskaidrot $v' = 25$ ierosināšanai nepieciešamo lāzera frekvenci $(4)^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ pārejai. Balstoties uz $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ spektriem, reģistrētiem ar FEP redzamajā spektra diapazonā, tika noskaidrots, ka piemērota ierosmes frekvence ir $17022,666 \text{ cm}^{-1}$, kas vienlaicīgi ierosina sekojošus $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa svārstību-rotācijas (v', J') līmeņus: (26, 105), (25, 94), (24, 81), (38, 198), (46, 127), un (20, 64) (skat. att. 5.5). Ierosmes frekvencei $17022,666 \text{ cm}^{-1}$, atbilstošais $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF spektrs redzams attēlā 5.6 (pilnais spektrs 5.6a). Spektrs reģistrēts ar InGaAs istabas temperatūras detektoru, kura jutības līkne parādīta att. 3.5. Lai uzlabotu signāls pret troksni attiecību, vajajām pārejām uz "tumšajiem" $b^3\Pi_0$ līmeņiem, spektrs tika reģistrēts daudzas reizes un iegūtie spektri tika vidējoti. Tādējādi, viena

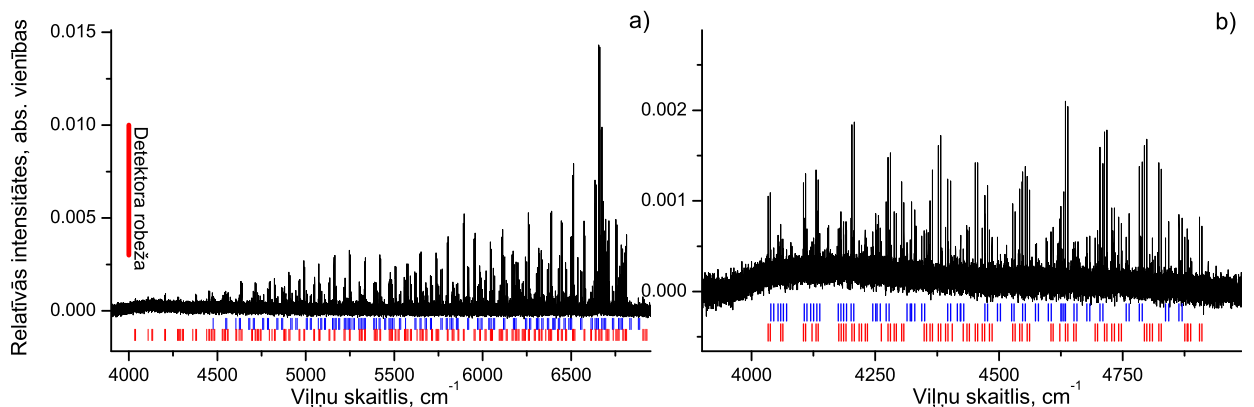
spektra uzņemšanas kopējais laiks bija apmēram 10 stundas (1200 skani).

Lai identificētu novērotās spektrālās līnijas, mēs simulējām $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF progresijas un intensitāšu sadalījumus ar konkrētajiem, iepriekš noteiktajiem $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa kvantu skaitļiem. Iegūtā sākotnējā DM parametru precizitāte bija pietiekoša, lai nekļūdīgi identificētu visas progresijas spektrālajā rajonā, kas atbilda enerģijas reģionam, kurā $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi_0$ stāvokļi pārklājas. Lielākā daļa no šīm pārejām tika reproducētas ar precizitāti $0,01 \text{ cm}^{-1}$, vai labāk. Trīs spēcīgākās progresijas att. 5.6 rodas no $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa līmeņiem (26,105), (25,94), un (24,81).

Trīs spēcīgākās progresijas, tika novērotas arī spektra diapazonā virs 7000 cm^{-1} un līdz apmēram 8200 cm^{-1} (attēlā 5.6b). Šī spektra daļa uzrāda pārejas uz $b^3\Pi_0$ stāvokli enerģijas apgabalā zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa. Zemākais šajās pārejās novērotais svārstību līmenis bija $v_{b0} = 3$. Jāatzīmē, ka sākot no apmēram 7000 cm^{-1} aprēķinātās līniju pozīcijas sistemātiski, pieaugoši, nobīdījās no eksperimentālajām. Maksimālā nobīde, sasniedza apmēram $0,5 \text{ cm}^{-1}$ pie $v_{b0} = 3$.

Attēlā 5.6a spektra daļā virs 8500 cm^{-1} var novērot papildus spektrālās līnijas. Šo līniju analīze parādīja, ka vājās līnijas $9250 - 10000 \text{ cm}^{-1}$ apgabalā pieder kaskādes emisijai uz pamatstāvokli no $A - b$ līmeņiem, kas tiek apdzīvoti spēcīgās $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pārejās, šajā gadījumā tas atbilst līniju grupai ap 6750 cm^{-1} . Spektra rajonā ap 8500 cm^{-1} tika novērotas "ekstra" pārejas, kuras nevarēja saistīt ne ar $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$, ne ar $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ sistēmu. Šo līniju izcelsme tiks analizēta nodaļā 5.4.

5.3 $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ uz augstiem līmeņiem

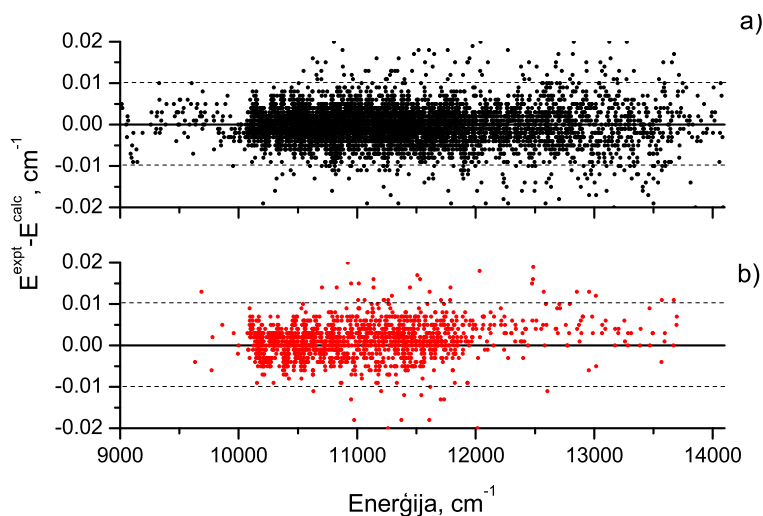


Att. 5.7: $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF spektrs, kas reģistrēts ar TE-InGaAs detektoru, ierosmes lāzera frekvence $17621,424 \text{ cm}^{-1}$. Sarkanās līnijas atzīmē pāreju no līmeņa $v' = 74, J' = 108$ ar enerģiju $17935,524 \text{ cm}^{-1}$, zilās līnijas pāreju no līmeņa $v' = 85, J' = 143$ ar enerģiju $18126,494 \text{ cm}^{-1}$. a) pilns spektrs; b) zemo frekvenču daļa spektram reģistrēta izmantojot joslas filtru $2250 \pm 250 \text{ nm}$. Detektora robežu nosaka strauja detektora jutības samazināšanās TE-InGaAs diodei [P4].

Turpinot pētījumu, $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF spektru reģistrēšana tika izmantota, lai novērotu $A - b$ kompleksa svārstību-rotācijas līmeņus ar augstām enerģijām virs 12400 cm^{-1} , kas ir grūti aizsniedzami ar tiešās ierosmes palīdzību.

Šim mērķim izmantojām termoelektriski dzesējamu TE-InGaAs detektoru ar jutības robežu zemo frekvenču daļā $\approx 4000 \text{ cm}^{-1}$. Jāpiezīmē, ka šī detektora jutība, salīdzinot ar istabas temperatūras InGaAs diodi tās jutības maksimumā ($\approx 6000 \text{ cm}^{-1}$), ir ievērojami sliktāka (ap 100 reizu). Lai palielinātu LIF signālu, spektri tika reģistrēti ar $0,05 \text{ cm}^{-1}$ izšķiršanu un $2,5 \text{ mm}$ apertūru. Pētījuma laikā centāties ierosināt samērā augstus $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa līmeņus, bet optimālā v' izvēle tika balstīta uz detektora spektrālās jutības robežu un simulēto LIF pāreju $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A-b$ un $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ stiprumu, kas sistemātiski samazinājās pieaugot $(4)^1\Sigma^+$ stāvokļa v' līmeņiem. Attēlā 5.7 redzams spektrs ar pārejām uz augstākajiem novērotajiem $A-b$ līmeņiem. Spektrs attēlā 5.7a reģistrēts izmantojot infrasarkano filtru FEL 1000 ar gaismas caurlaidību virs $1 \mu\text{m}$ un tā reģistrācija ilga apmēram $1,5$ stundas. Lai uzlabotu signāls pret troksni attiecību zemo frekvenču apgabalā, mērījums tika atkārtots papildus lietojot joslas filtru $BP2250 \pm 250 \text{ nm}$, kā arī reģistrācijas laiks tika palielināts līdz 10 stundām (att. 5.7b). Pamatojoties uz novērotajām $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejām spektrā, kas reģistrēts ar to pašu lāzera frekvenci, lielāko ieguldījumu $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A-b$ LIF sniedz progresijas, atzīmētas ar sarkanajām un zilajām līnijām, kas rodas attiecīgi no $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ $(4)^1\Sigma^+$ (v', J') līmeņiem $(74,108)$ un $(85,143)$. Šīs divas progresijas sasniedz pašlaik visaugstāk novērotos $A-b$ līmeņus. Līdzīgi, kā zemo v' pētīšanas gadījumā, spektrālo līniju identifikācija progresijās tika veikta balstoties uz konkrēto progresiju simulācijām ar sākotnējā DM parametriem. Kā minēts iepriekš, tiešajā ierosmē izpētītajā enerģiju apgabalā, kurš tika izmantots parametru noteikšanai, novērotās pārejas tika reproducētas ļoti labi. Tajā pašā laikā enerģijām virs šī apgabala novērojām sistemātisku līniju nobīdi abām progresijām no aprēķinātajām. Nobīde palielinājās pieaugot enerģijai, līdz augstākajam līmenim sasniedza apmēram $0,9 \text{ cm}^{-1}$.

Deperturbācijas modeļa pārbaude

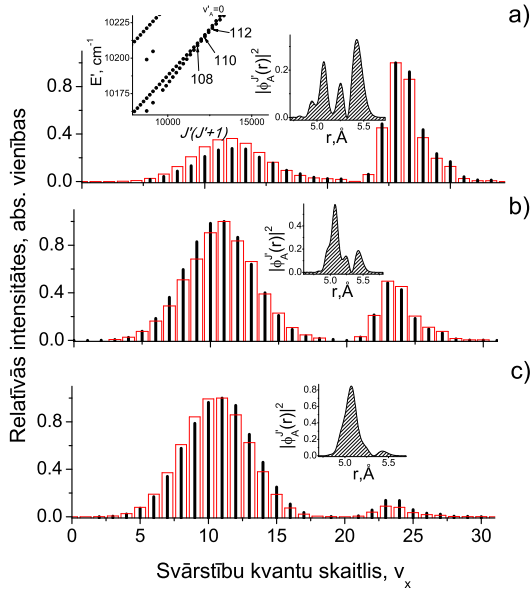


Att. 5.8: Iegūto $A - b$ kompleksa eksperimentālo termu vērtību E^{expt} salīdzinājums ar reproducētajām E^{calc} . a) Šajā pētījumā iegūtās 7028 $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ izotopologa termu vērtības. Uzskatāmības dēļ attēlā nav parādītas 82 vērtības, kas ir ārpus dotā mēroga. b) $E^{expt} - E^{calc}$ $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ izotopologam (1620 punkti). Maksimālā novirze dažiem punktiem sasniedz $0,08 \text{ cm}^{-1}$.

Gala rezultātā, no $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF iegūtais datu lauks $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ izotopologam redzams attēlā 5.4a. Jāpiezīmē, ka termu vērtības identiskiem līmeņiem, kas iegūtas no dažādiem mērījumiem tika vidējotas. $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF spektros tika identificētas arī vairākas $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ progresijas. Atbilstošās termu vērtības iekļautas datu laukā attēlā 5.4b. Kopumā abu $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ un $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ izotopologu datu lauki saturēja 8730 rovibroniskās termu vērtības enerģijas diapazonā $E_{A-b} \in [9012, 14087] \text{ cm}^{-1}$, $J \in [6, 324]$ un $v_A \geq 0$, $v_{b0} \geq 3$ ar nenoteiktību $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Iegūtie abu izotopologu dati tika iekļauti galīgajā parametru piemeklēšanas procedūrā SK DM ietvaros. Iegūtie $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi_0$ PEL un SO funkciju parametri doti tabulās I un II publikācijā [P4].

Deperturbācijas analīzes rezultātā iegūtās empīriskās potenciālās enerģijas līknes un spin-orbitālās mijiedarbības funkcijas spēja reproducēt 97% (8482) no eksperimentālajām rovibroniskajām termu vērtībām ar standartnovirzi $0,0036 \text{ cm}^{-1}$, kas ir mērījumu kļūdas robežās. Attēlā 5.8 redzams eksperimentālo termu vērtību salīdzinājums ar atbilstošajām reproducētajām enerģijas vērtībām. Kā redzams attēlā, lielākā daļa no datu masīva tiek aprakstīta ar precizitāti $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Tāpat, kā visu iepriekšējo publikāciju gadījumā, arī [P4] papildmateriāliem (atsauce [22] publikācijā [P4]) tika pievienotas visas eksperimentāli novērotās $A - b$ svārstību-rotācijas līmeņu enerģijas, kas tika sagatavotas pēc tabulā 5.1 redzamā parauga.

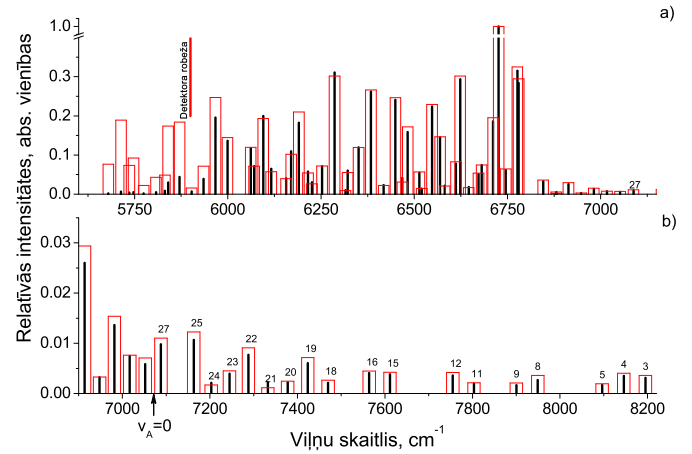
Papildus pārbaude tika veikta salīdzinot relatīvos intensitāšu sadalījumus abām $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ un $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF pārejām. Relatīvo intensitāšu sadalījumi atspoguļo deperturbācijas analīzes rezultātā iegūto neadiabātisko svārstību viļņu funkciju $\phi_A^{J'}(r)$ korektumu. Intensitāšu sadalījumi tika simulēti



Att. 5.9: Relatīvās eksperimentālās (melnie stabiņi) un aprēķinātās (sarkanie stabiņi) spektrālo līniju intensitāšu sadalījumi, kuru intensīvākās līnijas normētas uz 1. LIF progresijas rodas $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ pārejās no $v_A = 0, J'$ līmeņiem ar dažādu $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi_0$ stāvokļa piemaisījumu $[P_A(\%)/P_{b0}(\%)]$: a) $E_{A-b}(J' = 108) = 10208,926 \text{ cm}^{-1}$ [40,8/59,2], b) $E_{A-b}(J' = 110) = 10215,238 \text{ cm}^{-1}$ [62,2/37,8], c) $E_{A-b}(J' = 112) = 10221,202 \text{ cm}^{-1}$ [81,3/18,7]. Līmeņu atrašanās vieta datu laukā redzama attēla a) daļas ielaidumā pa kreisi. Ielaidumos labajās pusēs redzamas A stāvokļa kvadrātiskās neadibātiskās svārstību viļņu funkcijas $|\phi_A^{J'}(r)|^2$.

vairākām $A - b$ kompleksa $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ pārejām no zemiem $A - b$ kompleksa līmeņiem (att. 5.9), kā arī $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pārejām (att. 5.10). Interessants piemērs dots att. 5.9, kurā parādīti intensitāšu sadalījumi fluorescencē no $v'_A = 0$ svārstību līmeņa dažādiem rotācijas līmeņiem kvazi-lokālās perturbācijas tuvumā. Atkarībā no $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi_0$ stāvokļu samaisīšanās pakāpes P_A/P_{b0} spēcīgi mainās intensitāšu sadalījumu raksturs, kas, kā redzams att. 5.9, visumā labi korelē ar $|\Phi_A^{J'}(R)|^2$ formu. Šeit uzskatāmībai attēlota tikai R zara intensitāte, jo R un P zariem tās praktiski neatšķiras. Eksperimentālās intensitātes reģistrētajos spektros rajonā no 8700 līdz 10000 cm^{-1} tika nedaudz koriģētas atbilstoši detektora spektrālās jutības līknei.

Intensitāšu sadalījums vienā progresijā $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ pārejai, attēlā 5.10, atbilst attēlā 5.6 redzamajam spektram. InGaAs detektora jutība spektrālajā rajonā no 6000 līdz 8200 cm^{-1} tika nedaudz (apmēram $< 20\%$) koriģēta vadoties pēc detektora jutības līknes (att. 3.5). Kā redzams, arī šajā gadījumā teorētisko un eksperimentālo intensitāšu vērtības labi sakrīt. Ievērojamās atšķirības zem 6000 cm^{-1} , acīmredzot saistītas ar strauju detektora jutības samazināšanos.



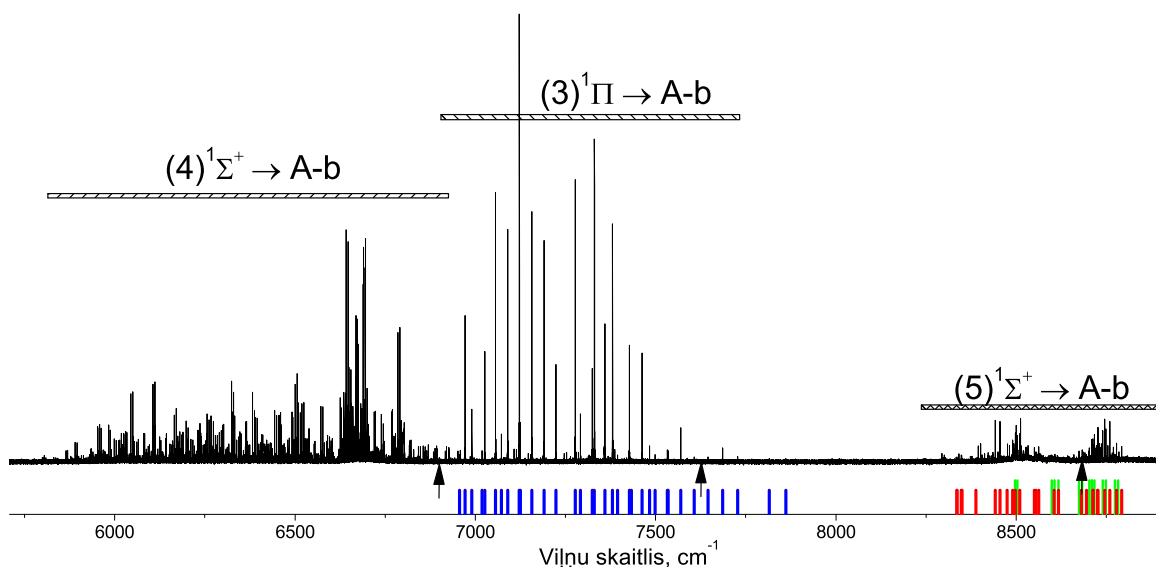
Att. 5.10: Relatīvās eksperimentālās (melnie stabiņi) un aprēķinātās (sarkanie stabiņi) spektrālo līniju intensitāšu sadalījumi, $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF progresijām, kuru intensīvākās līnijas normalizētas uz 1. Lābākai uzskatāmībai, attēlos parādīts tikai progresiju R zars. Progresija rodas no $(4)^1\Sigma^+(v' = 26, J' = 105)$ līmeņa. a) Apgabals, kur $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi_0$ stāvokļi pārklājas. b) Apgabals zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa. Skaitļi virs stabiņiem norāda uz $b^3\Pi_0$ stāvokļa svārstību līmeņu v_{b0} numerāciju. Detektora robežu nosakas strauja detektora jutības samazināšanās InGaAs diodei [P4].

Tabula 5.1: Publikācijām pievienoto papildus materiālu piemērs, kas satur deperturbāciju analīzes rezultātā iegūtos datus. $A-b$ kompleksa eksperimentālās (E_{expt}) un reproducētās (E_{calc}) rovibroniskās termu vērtības (cm^{-1}) $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ ($i=0$) un $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ ($i=1$) molekulām. N - rindņas numurs, i - izotopologs, J - rotācijas kvantu skaitlis, Del - starpība starp eksperimentālo un reproducēto termu vērtību, A%, b0%, b1% un b2% attiecīgā rovibroniskā līmeņa procentuālais katra stāvokļa piemaisījums.

N	i	J	E_{expt}	E_{calc}	Del	A%	b0%	b1%	b2%
1	0	139	10928,612	10928,614	-0,002	73	26,9	0,1	0
2	0	141	10935,797	10935,802	-0,005	73,5	26,4	0,1	0
3	0	128	10618,693	10618,694	-0,001	50,7	49,3	0	0,003
...
7682	1	65	10162,93	10162,93	0	85,6	14,4	0	0

Jāuzsver, ka labā sakritība novērojama ne tikai rajonā, kur $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ līmeņi pārklājas, bet arī rajonā, kas atrodas zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa zemākā svārstību līmeņa (att. 5.10b).

5.4 $(5)^1\Sigma^+ \rightarrow A-b$ un $(3)^1\Pi \rightarrow A-b$



Att. 5.11: LIF spektrs ierosināts ar lāzera frekvenci $17607,114 \text{ cm}^{-1}$; Identificētās "ekstra" progresijas rodas no līmeņiem: zilās līnijas - $(3)^1\Pi$ stāvokļa $J' = 52, E' = 17677,711 \text{ cm}^{-1}$; sarkanās līnijas - $(5)^1\Sigma^+$ stāvokļa $J' = 242, E' = 19519,591 \text{ cm}^{-1}$; zaļās līnijas - $(5)^1\Sigma^+$ stāvokļa $J' = 138, E' = 19269,999 \text{ cm}^{-1}$. Visi $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$. Bultiņas zem spektra apzīmē aptuveno pārejas vietu, kurā atrodas $v_A = 0$ līmenis dotajai sistēmai [P4].

Reģistrējot $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A-b$ spektrus virknē gadījumu tika novērotas "ekstra" pārejas, kuras nevarēja saistīt ar $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A-b$ sistēmu. Šāda spektra piemērs, reģistrēts ar lāzera frekvenci $17607,114 \text{ cm}^{-1}$, redzams attēlā 5.11, kur kopā ar $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A-b$ pārejām spektrālajā apgabalā no 6000 cm^{-1} līdz 7000 cm^{-1} , spektrālajos apgabalos no 7000 cm^{-1} līdz 7700 cm^{-1} un no

8200 cm^{-1} līdz 8800 cm^{-1} tika reģistrētas papildus joslas. Šīs joslas nevar rasties no homonukleāro molekulu Rb_2 un Cs_2 LIF $u - g$ pāriņas dēļ. Tātad tām ir jārodas LIF uz RbCs $A - b$ kompleksu no kādiem citiem augstāk ierosinātiem elektroniskiem stāvokļiem. Neregulārās svārstību līmeņu starpības LIF progresijā norāda uz to, ka pārejas notiek uz enerģijas rajonu, kur $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļi pārklājas. Tā kā spektrā lielāko frekvenču rajonā (ap 8500 cm^{-1}) novērotās progresijas sastāv tikai no dubletiem, tad tās acīm redzami pieder $\Sigma \rightarrow \Sigma$ pārejām. Kontrastam, josla zemāko frekvenču rajonā, tuvāk $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ sistēmai, kā redzams attēlā 5.11, sastāv gan no singleta, gan dubleta progresijām, tātad, tā var piederēt $\Pi \rightarrow \Sigma$ pārejai. Diemžēl reģistrētajos LIF spektros uz pamatstāvokli mēs nenovērojām progresijas, kas nepieder $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ LIF. Pašlaik iemesls tam mums nav zināms un būtu vēlama sīkāka izpēte. Tomēr ir veikta sekmīga šo joslu analīze, jo saņemtajā $A - b$ kompleksa apraksta precizitāte, kas nav sliktāka par 0,01 cm^{-1} , ļāva identificēt novērotās "ekstra" pārejas un noteikt augšējo stāvokļu enerģijas un J' vērtības ar precizitāti $\approx 0,01 \text{ cm}^{-1}$. Šim nolūkam tika izrēķinātas $A - b$ kompleksa termu vērtības plašā enerģijas un J' diapazonā, kas kalpoja kā datu bāze novēroto pāreju identifikācijai. Rezultātā tika noteiktas termu vērtības 25 līmeņiem enerģijas diapazonā 17520 – 17991 cm^{-1} un 26 līmeņiem enerģijas diapazonā 18850 – 19560 cm^{-1} . Veicot uz enerģiju balstītu analīzi, mēs izdarījām secinājumu, ka novērotās joslas pieder LIF no $(3)^1\Pi$ un $(5)^1\Sigma^+$ stāvokļiem, kuri tiek nejauši ierosināti ar to pašu lāzera frekvenci, kāda tiek izmantota, lai ierosinātu $(4)^1\Sigma^+$ stāvokli (skat. att. 5.1). Visu ierosināto $(4)^1\Sigma^+$, $(5)^1\Sigma^+$ un $(3)^1\Pi$ stāvokļu līmeņu saraksts dots darba [P4] papildmateriālos, kā arī šī darba 2. pielikumā. Jāatzīmē, ka pielietojot RE2PI (resonance enhanced two-photon ionization) metodi $(3)^1\Pi$ stāvoklis novērots darbā [56], bet $(5)^1\Sigma^+$ darbā [57]. Salīdzinot promocijas darbā iegūtos rezultātus ar minētajos darbos uzrādītajiem, skat. 2. pielikumu, var secināt, ka RbCs gadījumā izmantojot $A - b$ kompleksu kā alternatīvu pamatstāvoklim $X^1\Sigma^+$, iespējams uzlabot minēto stāvokļu apraksta precizitāti.

6 Rezultāti

1. Pielietojot tiešo optisko ierosmi no $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ LIF spektriem tika iegūtas 3600 $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ molekulas $A - b$ kompleksa termu vērtības un 113 $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$ molekulas termu vērtības enerģijas diapazonā no 10000 cm^{-1} līdz 13300 cm^{-1} .
2. Pielietojot augstāk atrodošā elektroniskā stāvokļa $(4)^1\Sigma^+$ optisko ierosmi un reģistrējot pārejas $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ LIF ir būtiski paplašināts $A - b$ kompleksa eksperimentāli novēroto rovibronisko termu enerģiju diapazons robežās no 9000 cm^{-1} līdz 13814 cm^{-1} .
3. Iegūtie sistemātiskie dati par $A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi_{0+}$ un $b^3\Pi_1$ stāvokļiem bija būtiski augstas precizitātes deperturbēto potenciālās enerģijas līkņu un spin-orbitālās mijiedarbības funkciju iegūšanai un $A - b$ kompleksa detalizētam aprakstam.
4. KCs molekulā pirmo reizi novērotas un izanalizētas pārejas $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_{0+}$ un $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_{0-}$, kā rezultātā eksperimentāli novēroti zemie $b^3\Pi_{0\pm}$ svārstību līmeņi, ieskaitot $v_{b\pm} = 0$; konstruēts $b^3\Pi_{0-}$ stāvokļa potenciāls un noteikta Ω - dubultošanās $b^3\Pi_{0\pm}$ stāvokļi; Noteiktas deviņas $(1)^3\Delta_1$ stāvokļa termu vērtības.
5. Reģistrējot un analizējot Furjē transformācijas LIF spektrus RbCs molekulā pārejās $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ un $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ iegūtas 7110 rovibronisko termu vērtības enerģijas diapazonā no 9012 cm^{-1} līdz 14087 cm^{-1} $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ izotopologam un 1620 termu vērtības $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ izotopologam.
6. Eksperimentāli novērotas un analizētas $(5)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ un $(3)^1\Pi \rightarrow A - b$ pārejas. Sasniegtā RbCs molekulas $A - b$ kompleksa apraksta precizitāte paplašina iespējas $(5)^1\Sigma^+$ un $(3)^1\Pi$ pētīšanā.
7. Eksperimentāli noteikti relatīvie intensitāšu sadalījumi LIF progresijās elektroniskajās pārejās $A - b \rightarrow X$ un $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ KCs un RbCs molekulās. Šie sadalījumi atspoguļo samaisīto neadiabātisko svārstību viļņu funkciju sarežģīto superpozīcijas raksturu un apstiprina pielietotā deperturbācijas modeļa korektumu.

Pateicības

Vislielāko pateicību vēlos izteikt darba vadītājam Mārim Tamanim par pacietību un nenovērtējamo atbalstu šī darba izstrādes laikā. Vēlos pateikties arī profesoram R. Ferberam par doto iespēju strādāt un akadēmiski augt, darbojoties Lāzeru centrā.

Sudraba izmēra pateicības esmu parādā esošajiem un bijušajiem Lāzeru centra kolēģiem - K. Alpam, A. Bērziņam, O. Docenko, I. Klincārei, O. Nikolajevai un V. Zuteram -, kas praktiski vai ar padomu palīdzēja iegūt šajā darbā atspoguļotos rezultātus. Paldies A. Stoļarovam un J. Pazjukai par datu teorētisko apstrādi un deperturbāciju modeļa izveidi, bez kura darbs būtu nepilnīgs.

Mazais, bet ne nesvarīgai paldies fantastiskajai ģimenei pa mātes līniju, lieliskajai sievai un nepārspējamajiem draugiem, kas motivēja šo darbu novest līdz galam.

Izmantotā literatūra un avoti

- [1] Quéméner Goulven and Julienne Paul S. Ultracold Molecules under Control! *Chemical Reviews*, **112**, 4949-5011, 2012.
- [2] E. A. Pazyuk, A. V. Zaitsevskii, A. V. Stolyarov, M. Tamanis, and R. Rerber. Laser synthesis of ultracold alkali metal dimers: optimization and control. *Russian Chemical Reviews*, **84**, 1001-1020, 2015.
- [3] Subhas Ghosal, Richard J Doyle, Christiane P Koch, and Jeremy M Hutson. Stimulating the production of deeply bound RbCs molecules with laser pulses: the role of spin-orbit coupling in forming ultracold molecules. *New Journal of Physics*, **11**, 055011(5), 2009.
- [4] J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille. Optical Production of Ultracold Polar Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 203001, 2005.
- [5] A. J. Kerman, J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille. Production and State-Selective Detection of Ultracold RbCs Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 153001, 2004.
- [6] T. Takekoshi, L. Reichsöllner, A. Schindewolf, J. M. Hutson, C. R. 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**, 205301, 2014.
- [7] Dutta Sourav, Lorenz John, Altaf Adeel, Elliott D. S., and Chen Yong P. Photoassociation of ultracold LiRb* molecules: Observation of high efficiency and unitarity-limited rate saturation. *Phys. Rev. A*, **89**, 020702, 2014.
- [8] M. Korek, A. R. Allouche, K. Fakhreddine, and A. Chaalan. Theoretical study of the electronic structure of LiCs, NaCs, and KCs molecules. *Can. J. Phys.*, **78**, 977, 2000.
- [9] M. Tamanis, R. Ferber, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk and A. V. Stolyarov, J. Qi H. Chen, H. Wang, and W. C. Stwalley. High resolution spectroscopy and channel-coupling treatment of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex of NaRb. *J. Chem. Phys.*, **117**, 7980, 2002.
- [10] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. Zaitsevskii, A. V. Stolyarov, H. Knöckel A. Pashov, and E. Tiemann. Deperturbation treatment of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex of NaRb and prospects for ultracold

- molecule formation in $X^1\Sigma^+(v = 0; J = 0)$. *Phys. Rev. A*, **75**, 042503, 2007.
- [11] J. Zaharova, M. Tamanis, R. Ferber, A. N. Drozdova, E. A. Pazyuk, and A.V.Stolyarov. Solution of the fully-mixed-state problem: Direct deperturbation analysis of the $A^1\Sigma^+ b^3\Pi$ complex in a NaCs dimer. *Phys. Rev. A*, **79**, 012508, 2009.
- [12] 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**, 042511, 2010.
- [13] J. Bai, E.H. Ahmed, B. Beser, Y. Guan, S. Kotochigova, A.M. Lyyra, S. Ashman, C.M. Wolfe, J. Huennekens, F. Xie, D. Li, L. Li, M. Tamanis, R. Ferber, A. Drozdova, E. Pazyuk, A.V. Stolyarov, J.G. Danzl, H.-C. N gerl, N. Bouloufa, O. Dulieu, C. Amiot, H. Salami, and T. Bergeman. Global analysis of data on the spin-orbit-coupled $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states of Cs_2 . *Phys. Rev. A*, **83**, 032514, 2011.
- [14] A. N. Drozdova, A. V. Stolyarov, M. Tamanis, R. Ferber, P. Crozet, and A. J. Ross. Fourier transform spectroscopy and extended deperturbation treatment of the spin-orbit-coupled $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states of the Rb_2 molecule. *Phys.Rev.A*, **88**, 022504, 2013.
- [15] P. Kowalczyk, W. Jastrzebski, J. Szczepkowski, E. A. Pazyuk, and A. V. Stolyarov. Direct coupled-channels deperturbation analysis of the $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ complex in LiCs with experimental accuracy. *J. Chem. Phys.*, **142**, 234308, 2015.
- [16] H. Harker, P. Crozet, A.J. Ross, K. Richter, J. Joshua, C. Faust, J. Huennekens, A.V. Stolyarov, H. Salami, and T. Bergeman. Experimental and theoretical studies of the coupled $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states of NaK. *Phys. Rev. A*, **92**, 012506, 2015.
- [17] W. C. Stwalley. Efficient conversion of ultracold Feshbach-resonance-related polar molecules into ultracold ground state ($X^1\Sigma^+ v=0, J=0$) molecules. *Eur. Phys. J. D*, **31**, 221, 2004.
- [18] Molony Peter K, Gregory Philip D, Ji Zhonghua, Lu Bo, Köpinger Michael P, Le Sueur C Ruth, Blackley Caroline L, Hutson Jeremy M, and Cornish Simon L. Creation of Ultracold $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ Molecules in the Rovibrational Ground State. *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 255301, 2014.
- [19] 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**, 050501, 2003.

- [20] D Borsalino, R Vexiau, M Aymar, and O Dulieu. Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process. 2015. <hal-01103449v2>.
- [21] Hannah J. Patel, Caroline L. Blackley, Simon L. Cornish, and Jeremy M. Hutson. Feshbach resonances, molecular bound states, and prospects of ultracold-molecule formation in mixtures of ultracold K and Cs. *Phys. Rev. A*, **90**, 032716, 2014.
- [22] A. Orbán, R. Vexiau, O. Kriegelsteiner, H.-C. Nägerl, O. Dulieu, A. Crubellier, and N. Bouloufa-Maafa. Model for the hyperfine structure of electronically-excited KCs molecules. *Phys. Rev. A*, **92**, 032510, 2015.
- [23] 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**, 244316, 2008.
- [24] 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**, 062501, 2009.
- [25] 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**, 012516, 2013.
- [26] 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**, 052519, 2011.
- [27] 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**, 104307, 2011.
- [28] 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**, 062520, 2012.
- [29] 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**, 022504, 2013.
- [30] Helene Lefebvre-Brion and Robert W. Field. *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*. Elsevier academic press, 2004.

- [31] Gerhard Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure, I. Spectra of diatomic Molecules*. D. Van Nostrand company inc., 1955.
- [32] M. Korek, Y. A. Moghrabi, and A. R. Allouche. Theoretical calculation of the excited states of the KCs molecule including the spin-orbit interaction. *J. Chem. Phys*, **124**, 094309, 2006.
- [33] C. Amiot, O. Dulieu, and J. Verges. Resolution of the Apparent Disorder of the Rb₂ $A^1\Sigma_u^+(0_u^+)$ and $b^3\Pi_u(0_u^+)$ Spectra: A Case of Fully Coupled Electronic States. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2316, 1999.
- [34] H. Salami, T. Bergeman, B. Beser, J. Bai, E. H. Ahmed, S. Kotochigova, A. M. Lyyra, J. Huennekens, C. Lisdat, A. V. Stolyarov, O. Dulieu, P. Crozet, and A. J. Ross. Spectroscopic observations, spin-orbit functions, and coupled-channel deperturbation analysis of data on the $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states of Rb₂. *Phys. Rev. A*, **80**, 022515, 2009.
- [35] F. Xie, D. Li, L. Tyree, Li Li, V. B. Sovkov, V. S. Ivanov, S. Magnier, and A. M. Lyyra. Observation and calculation of the Cs₂ $2^3\Delta_{1g}$ and $b^3\Pi_{0u}$ states. *J. Chem. Phys.*, **128**, 204313, 2008.
- [36] C. E. Fellows, R. F. Gutterres, A. P. C. Campos, J. Vergès, and C. Amiot. The RbCs $X^1\Sigma^+$ Ground Electronic State: New Spectroscopic Study. *J. Mol. Spectroscopy*, **197**, 19, 1999.
- [37] A. Grochola, J. Szczepkowski, W. Jastrzebski, and P. Kowalczyk. Study of the $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi_0$ states in LiCs by a polarization labelling spectroscopy technique. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **145**, 147, 2014.
- [38] J. Reader, C. H. Corliss, W. L. Wiese, and G. A. Martin. *Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions, Part. I. Wavelengths, Part II. Transition Probabilities, Nat. Stand. Ref. Data Ser., NSRDS-NBS 68*,. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1980.
- [39] W. Whaling, W. H. C. Anderson, M. T. Carle, J. W. Brault, and H. A. Zarem. Argon ion linelist and level energies in the hollow-cathode discharge. *JQSRT*, **53**, 1, 1995.
- [40] 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. *J. Chem. Phys.*, **138**, 154304, 2013.
- [41] O. Martinsons. *NaCs molekulas $A(1)\Sigma(+)$ - $b(3)\Pi$ kompleksa spektroskopija ar Furjē transformāciju metodi*. Maģistra darbs, LU Fizikas un matemātikas fakultāte. Rīga, Latvijas Universitāte, 2008.

- [42] E. G. Lee, J. Y. Seto, T. Hirao, P. F. Bernath, and R. J. Le Roy. FTIR Emission Spectra, Molecular Constants, and Potential Curve of Ground State GeO. *J. Mol. Spectrosc.*, **194**, 197, 1999.
- [43] R.J. Le Roy. A computer program to fit pointwise potentials to selected analytic functions. <http://leroy.uwaterloo.ca/programs> University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663R. Technical report, 2007.
- [44] H. M. Hulburt and J. O. Hirschfelder. Potential Energy Functions for Diatomic Molecules. *J. Chem. Phys.*, **9**, 61, 1941.
- [45] K. B. S. Eriksson and I. Wenaker. New Wavelength Measurements in Cs I. *Phys. Scr.*, **1**, 21, 1970.
- [46] K.-H. Weber and C. J. Sansonetti. Accurate energies of nS , nP , nD , nF , and nG levels of neutral cesium. *Phys. Rev. A*, **35**, 4650, 1987.
- [47] D. A. Steck. Cesium D Line Data, <http://george.ph.utexas.edu/dsteck/alkalidata>.
- [48] T. Takekoshi, M. Debatin, R. Rameshan, F. Ferlaino, R. Grimm, H.-C. Nägerl, C.R. 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 the coupled-channel model. *Phys. Rev. A*, **85**, 032506, 2012.
- [49] R.J. Le Roy. BetaFit, A computer program to fit pointwise potentials to selected analytic functions, <http://leroy.uwaterloo.ca/programs>, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-666. Technical report, 2013.
- [50] S. Kotochigova and E. Tiesinga. *Ab initio* relativistic calculation of the RbCs molecule. *J. Chem. Phys.*, **123**, 174304, 2005.
- [51] 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*, **33**, 2307, 2000.
- [52] D. G. Truhlar. Finite difference boundary value method for solving one-dimensional eigenvalue equations. *J. Comp. Phys.*, **10**, 123, 1972.
- [53] R. B. Lenoucq, D. C. Sorensen, and C. Yang. *ARPACK Users Guide: Solution of Large Scale Eigenvalue Problems with Implicitly Restarted Arnoldi Methods*, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia PA, p.140, 1997.
- [54] J. More, B. Garbow, and K. Hillstrom. *MINPACK software for solving nonlinear equations and nonlinear least squares problems*, 1999.

- [55] J. Szczepkowski, A. Grochola, W. Jastrzebski, and P. Kowalczyk. On the $4^1\Sigma^+$ image state of the KCs molecule. *J. Mol. Spectrosc.*, **276**, 19, 2012.
- [56] B. Kim and K. Yashihara. Resonance enhanced two photon ionization spectroscopy of RbCs in a very cold molecular beam. *J. Chem. Phys.*, **100**, 1849, 1994.
- [57] Y. Yoon, Y. Lee, T. Kim, J. S. Ahn, Y. Jung, B. Kim, and S. Lee. High resolution resonance enhanced two photon ionization spectroscopy of RbCs in a cold molecular beam. *J. Chem. Phys.*, **114**, 8926, 2001.

Pielikumi

1. **Pielikums.** Darba [P3] papildmateriālos (atsauce [29]) pievienotā tabula VIII. Tabulā dotas novērotās $(1)^3\Delta_1$ stāvokļa e un f simetrijas līmeņu enerģiju vērtības.

Excitation laser frequency (laser), Q or PR transitions for e and f levels (rotational quantum number J'' of A-b complex noted in brackets), state energy derived from transition frequency and calculated A-b complex energy (E' expt), excitation transition ($(v',J') - (v'',J'')$), state energy derived from laser frequency and calculated respective ground state energy ($E'' + \text{laser}$), residual between both energies ($E' - (E'' + \text{laser})$).

laser, cm^{-1}	transitions to e-levels	transitions to f-levels	E' expt.	Excitation transition	$E'' + \text{laser}$	$E' - (E'' + \text{laser}), \text{cm}^{-1}$
17040.337	Q (50)	PR (49,51)	17287.103	(*50f)---(2,50)	17287.092	0.011
	PR(123,125)	Q(124)	17533.204	(*124e) - (0,123)	17533.199	0.005
	Q(100)	PR(99,101)	17840.498	(*100f) - (7,100)	17840.519	-0.021
17007.76	Q (73)	PR (72,74)	17273.118	(*73f)---(1,73)	17273.153	-0.035
17014.929	PR(132,134)	Q(133)	17591.932	(*133e) - (0,134)	17591.927	0.005
16892.03	PR(125,127)	Q(126)	17414.716	(*126e) - (0,127)	17414.7	0.016
17062.33	Q(53)	PR(52,54)	17251.136	(*53f) - (1,53)	17251.14	-0.004
	Q(128)	PR(127,129)	17725.111	(*128f) - (2,128)	17725.106	0.005
	Q(92)	PR(91,93)	17355.178	(*92f) - (0,92)	17355.17	0.008

2. Pielikums. Darba [P4] papildmateriālos (atsauce [22]) pievienotā tabula VII, kas satur šajā darbā ierosināto (3)¹Π un (5)¹Σ⁺ stāvokļu enerģijas līmeņu vērtības, kopā ar šajos spektros novēroto (4)¹Σ⁺ līmeņu termu vērtībām.

Laser	Molecule	Transition type	Energy from A-b calculations		Energy obtained from (4)1Sigma+ PEC		Excitation from X1Sigma+ level			Calculated laser line for transition	(5)1Sigma+ level energy calculated from RKR potential from Ref. 38			(4)1Sigma+ (3)1Pi (5)1Sigma+
			J'	E', cm-1	v'	J'	E', cm-1	v''	J''		E'', cm-1	v'	J'	
17492.47	85RbCs	PR	32	17533.86219	49	32	17533.86242	0	31	41.41307	17492.44912			
17492.47	85RbCs	PR	52	17859.59486	73	52	17859.58929	6	53	367.16252	17492.43234			
17492.47	85RbCs	Q	120	17756.66037				0	120	264.21621	17492.44416			
17492.47	85RbCs	PR	120	17752.71802	58	120	17752.7245	0	119	260.28658	17492.43144			
17492.649	87RbCs	PR	53	17660.9095	58	53	17660.90679	2	52	168.2738	17492.6357			
17492.649	85RbCs	PR	59	17775.50058	66	59	17775.49767	4	60	282.865	17492.63558			
17492.649	85RbCs	PR	63	17636.08568	55	63	17636.08843	1	64	143.46732	17492.61836			
17492.649	87RbCs	PR	74	17654.78994	56	74	17654.79143	1	73	162.1602	17492.62974			
17492.649	85RbCs	PR	77	17663.97584	56	77	17663.97472	1	76	171.33836	17492.63748			
17492.649	85RbCs	PR	84	17737.23819	61	84	17737.24175	2	85	244.61962	17492.61857			
17492.649	85RbCs	PR	89	17652.91754	54	89	17652.91916	0	90	160.29377	17492.62377			
17492.649	87RbCs	PR	125	17818.04518	63	125	17818.04458	1	124	325.39748	17492.6477			
17492.649	87RbCs	Q	142	17895.21403				1	142	402.58178	17492.63225			
17492.649	87RbCs	PR	177	18175.29177	84	177	18175.29735	3	178	682.6619	17492.62987			
17610.502	87RbCs	PR	34	17752.1969	66	34	17752.20061	2	33	141.72158	17610.47532			
17610.502	85RbCs	PR	41	17665.36888				0	42	54.89488	17610.474			
17610.502	85RbCs	PR	66	17756.09715	64	66	17756.10127	1	65	145.61016	17610.48699			
17610.502	87RbCs	PR	83	17844.40744	70	83	17844.41187	2	82	233.9201	17610.48734			
17610.502	87RbCs	PR	94	17832.92032	68	94	17832.9245	1	95	222.43117	17610.48915			
17610.502	87RbCs	Q	100	17799.69047				0	100	189.21021	17610.48026			
17610.502	85RbCs	PR	163	18165.63703	85	163	18165.64743	2	162	555.13846	17610.49857			
17684.446	87RbCs	PR	52	17801.88048	69	52	17801.881	1	51	117.45454	17684.42594			
17684.446	85RbCs	Q	55	17760.41508				0	55	75.97596	17684.43912			
17684.446	85RbCs	PR	67	17935.23159	78	67	17935.2287	3	68	250.8075	17684.42409			
17684.446	85RbCs	PR	77	17806.20267	67	77	17806.20148	0	76	121.76286	17684.43981			
17492.538	85RbCs	Q	13	17520.53424				0	13	27.98798	17492.54626			
17492.538	85RbCs	Q	40	17643.9228				2	40	151.3912	17492.5316			
17492.538	85RbCs	PR	75	17609.32037	52	75	17609.32318	0	74	116.78	17492.54037			
17492.538	87RbCs	Q	111	17768.47811				1	111	275.95517	17492.52294			
17492.538	85RbCs	PR	112	18063.08771	84	112	18063.1059	7	111	570.54905	17492.53866			
17492.538	85RbCs	PR	196	18249.66711	86	196	18249.70004	2	197	757.13945	17492.52766			
17427.01	85RbCs	PR	36	17522.57661	48	36	17522.57815	1	35	95.59971	17426.9769			
17427.01	85RbCs	PR	45	17487.77418	45	45	17487.77493	0	46	60.7881	17426.98608			
17427.01	87RbCs	Q	48	17588.6929				2	48	161.71242	17426.98048			
17427.01	87RbCs	PR	52	17593.58025				2	51	166.58496	17426.99529			
17427.01	85RbCs	PR	59	17562.23264				1	60	135.22311	17427.00953			
17427.01	85RbCs	PR	67	17574.76554				1	66	147.78562	17426.97992			
17427.01	87RbCs	PR	78	17554.83446	48	78	17554.83606	0	79	127.8457	17426.98876			
17427.01	85RbCs	PR	88	17677.2693				2	87	250.29332	17426.97598			
17427.01	87RbCs	PR	95	17603.41644	50	95	17603.42182	0	96	176.43455	17426.98189			
17427.01	85RbCs	PR	106	17831.77329	66	106	17831.77737	4	105	404.7929	17426.98039			
17427.01	85RbCs	PR	117	19135.53468				32	116	1708.57092	17426.96376	10	117	19135.57557
17427.01	85RbCs	PR	127	19096.03055				30	128	1669.02444	17427.00611	8	127	19096.08327
17427.01	85RbCs	PR	143	17834.71742	61	143	17834.71882	1	142	407.72564	17426.99178			
17427.01	85RbCs	PR	167	19345.36088				32	166	1918.35723	17427.00365	11	167	19345.46493
17427.01	85RbCs	PR	185	19356.35138				30	184	1929.36691	17426.98447	9	185	19356.51332
17510.755	85RbCs	PR	21	17542.65058	50	21	17542.65444	0	20	31.93355	17510.71703			
17510.755	85RbCs	PR	27	17549.17551				0	28	38.43054	17510.74497			
17510.755	87RbCs	PR	72	17623.64937				0	73	112.91243	17510.73694			
17510.755	87RbCs	PR	100	17752.30619	61	100	17752.30497	1	101	241.55089	17510.7553			
17510.755	85RbCs	PR	103	19131.48104				31	102	1620.75051	17510.73053	11	103	19131.50712
17510.755	85RbCs	PR	124	17836.17361	64	124	17836.17039	1	123	325.41538	17510.75823			
17510.755	87RbCs	PR	135	17886.47305	67	135	17886.47459	1	136	375.73407	17510.73898			
17510.755	85RbCs	Q	137	17846.64356				0	137	335.88351	17510.76005			
17510.755	85RbCs	PR	138	19097.22206				27	139	1586.49705	17510.72501	7	138	19097.32571
17510.755	87RbCs	PR	140	19169.10066				29	139	1658.37994	17510.72072	9	140	19169.17328
17510.755	85RbCs	PR	150	17961.40991	70	150	17961.40976	1	151	450.67171	17510.7382			
17555.78	85RbCs	Q	19	17586.98436				0	19	31.27059	17555.71377			
17555.78	85RbCs	PR	23	17589.09337				0	22	33.35908	17555.73429			
17555.78	85RbCs	PR	38	17656.25451	58	38	17656.26936	1	39	100.55741	17555.6971			
17555.78	85RbCs	PR	48	18882.73961				27	49	1327.00411	17555.7355	7	48	18882.73045
17555.78	85RbCs	PR	54	17628.06324	55	54	17628.08082	0	53	72.37038	17555.69286			
17555.78	87RbCs	PR	61	17693.57639	60	61	17693.58875	1	62	137.85377	17555.72262			
17555.78	87RbCs	PR	66	17654.85151				0	67	99.13979	17555.71172			
17555.78	85RbCs	PR	73	17672.48047	57	73	17672.49782	0	74	116.78	17555.70047			
17555.78	85RbCs	PR	80	18898.76896				26	79	1343.06353	17555.70543	6	80	18898.81804
17555.78	85RbCs	PR	82	17695.92542	58	82	17695.94282	0	83	140.23078	17555.69464			
17555.78	85RbCs	PR	126	19296.81439				32	125	1741.09235	17555.72204	14	126	19296.90526
17555.78	85RbCs	PR	127	17991.07077				3	126	435.35755	17555.71322			
17555.78	87RbCs	PR	145	18015.93031	76	145	18015.94895	2	144	460.22516	17555.70515			
17555.78	85RbCs	PR	167	18034.81623	73	167	18034.82693	0	166	479.10219	17555.71404			
17555.78	85RbCs	PR	243	19559.23696				23	242	2003.53323	17555.70373	6	243	19559.72948
17607.1	85RbCs	PR	45	17816.35437	70	45	17816.34812	3	46	209.26518	17607.08919			
17607.1	85RbCs	Q	52	17677.71301				0	52	70.61695	17607.09606			
17607.1	85RbCs	PR	63	17893.95467	75	63	17893.94414	4	62	286.89338	17607.06129			
17607.1	87RbCs	PR	73	17820.66048	69	73	17820.65971	2	74	213.58698	17607.0735			
17607.1	87RbCs	PR	95	17783.51078	64	95	17783.51428	0	96	176.43455	17607.07623			

17607.1	85RbCs	PR	99	19051.39588				27	100	1444.32154	17607.07434	9	99	19051.40955
17607.1	85RbCs	PR	101	17798.80363	64	101	17798.804	0	100	191.71222	17607.09141			
17607.1	85RbCs	PR	103	17953.00424	76	103	17953.00279	3	102	345.91279	17607.09145			
17607.1	87RbCs	PR	115	17901.40892	71	115	17901.41455	1	116	294.34235	17607.06657			
17607.1	85RbCs	PR	204	19479.55704				26	203	1872.4831	17607.07394	10	204	19479.7497
17607.1	85RbCs	PR	242	19519.59636				21	241	1912.4975	17607.09886	5	242	19520.12284
17607.115	87RbCs	PR	31	17647.09147	58	31	17647.08892	0	30	39.99453	17607.09694			
17607.115	85RbCs	PR	45	17816.35269	70	45	17816.34812	3	46	209.26518	17607.08751			
17607.115	85RbCs	Q	52	17677.71065				0	52	70.61695	17607.0937			
17607.115	85RbCs	PR	67	17705.25551	60	67	17705.2528	0	66	98.15676	17607.09875			
17607.115	87RbCs	PR	73	17820.657	69	73	17820.65971	2	74	213.58698	17607.07002			
17607.115	87RbCs	PR	94	18852.51504				23	95	1245.42601	17607.08903	4	94	18852.71484
17607.115	87RbCs	PR	95	17783.50668	64	95	17783.51428	0	96	176.43455	17607.07213			
17607.115	85RbCs	PR	99	17897.42334	72	99	17897.42282	2	100	290.31987	17607.10347			
17607.115	85RbCs	PR	101	17798.80095	64	101	17798.804	0	100	191.71222	17607.08873			
17607.115	85RbCs	PR	103	17953.00213	76	103	17953.00279	3	102	345.91279	17607.08934			
17607.115	85RbCs	PR	117	17863.49591				0	118	256.38891	17607.107			
17607.115	85RbCs	PR	138	19269.99835				29	137	1662.90632	17607.09203	13	138	19270.06439
17607.115	85RbCs	PR	162	18059.63762	76	162	18059.63202	0	161	452.54395	17607.09367			
17607.115	85RbCs	PR	204	19479.55224				26	203	1872.4831	17607.06914	10	204	19479.7497
17607.115	85RbCs	PR	242	19519.59302				21	241	1912.4975	17607.09552	5	242	19520.12284
17607.24	85RbCs	PR	25	17741.4734	65	25	17741.46543	2	24	134.23956	17607.23384			
17607.24	85RbCs	Q	26	17693.57692				1	26	86.37516	17607.20176			
17607.24	85RbCs	PR	34	17848.45783	73	34	17848.45209	4	33	241.24918	17607.20865			
17607.24	87RbCs	PR	53	17676.99833				0	52	69.80264	17607.19569			
17607.24	87RbCs	PR	75	17771.78872	65	75	17771.78683	1	74	164.56311	17607.22561			
17607.24	85RbCs	Q	83	17747.4246				0	83	140.23078	17607.19382			
17607.24	87RbCs	PR	84	17794.84228	66	84	17794.84534	1	83	187.63494	17607.20734			
17607.24	87RbCs	PR	93	17869.42092	71	93	17869.42459	2	92	262.213	17607.20792			
17607.24	85RbCs	Q	104	17812.37957				0	104	205.18451	17607.19506			
17607.24	85RbCs	PR	158	18039.08492	75	158	18039.07665	0	157	431.85379	17607.23113			
17607.24	87RbCs	PR	191	19273.04216				23	192	1665.82648	17607.21568	6	191	19273.32868
17607.24	85RbCs	PR	193	19426.58392				26	194	1819.39209	17607.19183	10	193	19426.75466
17607.593	85RbCs	PR	35	17654.60887	58	35	17654.60634	0	36	47.04549	17607.56338			
17607.593	87RbCs	PR	35	17752.70903	66	35	17752.7051	2	36	145.13619	17607.57284			
17607.593	87RbCs	PR	45	17667.68366				0	46	60.11124	17607.57242			
17607.593	85RbCs	PR	48	17818.38167	70	48	17818.37418	3	47	210.81038	17607.57129			
17607.593	85RbCs	Q	51	17676.47451				0	51	68.89645	17607.57806			
17607.593	85RbCs	PR	63	17701.37329	60	63	17701.37527	0	64	93.82844	17607.54485			
17607.593	85RbCs	PR	68	17860.61838	72	68	17860.62291	3	69	253.07054	17607.54784			
17607.593	87RbCs	PR	106	17862.47905	69	106	17862.48586	1	105	254.93257	17607.54648			
17607.593	85RbCs	PR	107	17819.67614				0	106	212.11406	17607.56208			
17607.593	87RbCs	PR	107	17963.31697	77	107	17963.32635	3	106	355.75172	17607.56525			
17607.593	85RbCs	PR	111	19047.73812				26	112	1440.19366	17607.54446	8	111	19047.77275
17607.593	87RbCs	PR	120	17872.17311	68	120	17872.17771	0	121	264.61548	17607.55763			
17607.593	87RbCs	PR	149	18047.67603	78	149	18047.67665	1	150	440.10858	17607.56745			
17607.593	87RbCs	PR	217	19333.47563				21	216	1725.90965	17607.56598	4	217	19333.98102
17607.593	85RbCs	PR	230	19449.97005				21	231	1842.41561	17607.55444	5	230	19450.4619
17614.96	85RbCs	Q	32	17657.40164				0	32	42.47341	17614.92823			
17614.96	85RbCs	PR	35	17758.90678	66	35	17758.89793	2	34	143.97176	17614.93502			
17614.96	85RbCs	PR	64	17805.72173	68	64	17805.72076	2	63	190.77943	17614.9423			
17614.96	87RbCs	PR	69	17765.53602	65	69	17765.54352	1	68	150.62832	17614.9077			
17614.96	87RbCs	PR	72	17870.22834	73	72	17870.22799	3	71	255.3114	17614.91694			
17614.96	85RbCs	PR	93	17787.40607				0	94	172.47264	17614.93343			
17614.96	87RbCs	PR	106	18022.47811	82	106	18022.4808	4	107	407.54778	17614.93033			
17614.96	85RbCs	PR	110	19044.92719				26	109	1430.01613	17614.91106	8	110	19044.96194
17614.96	85RbCs	PR	119	18026.22104	80	119	18026.22225	3	120	411.28229	17614.93875			
17614.96	85RbCs	PR	122	19007.97497				24	123	1393.07302	17614.90195	6	122	19008.08563
17614.96	85RbCs	PR	122	17883.12395	68	122	17883.1223	0	121	268.1777	17614.94625			
17614.96	85RbCs	PR	142	18124.64702	85	142	18124.65321	3	143	509.71789	17614.92913			
17614.96	85RbCs	PR	144	19046.15658				23	143	1431.21506	17614.94152	5	144	19046.35884

Noslēguma darbs "SAJAUKTU IEROSINĀTU STĀVOKĻU AUGSTAS IZ-ŠĶIRŠANAS SPĒJAS SPEKTROSKOPIJA CĒZIJU UN RUBĪDIJU SATUROŠĀS DIVATOMU MOLEKULĀS" izstrādāts LU Fizikas un matemātikas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Artis Krūziņš

(paraksts)

(datums)

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai.

Vadītājs: Dr. Habil. Phys. Māris Tamanis

(paraksts)

(datums)

Recenzents: ??

(paraksts)

(datums)

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā _____

(datums)

(darbu pieņēma)

Darbs aizstāvēts noslēguma gala pārbaudījuma komisijas sēdē

_____ prot. Nr. _____, vērtējums _____

(datums)

Komisijas sekretārs/-e: _____

(Vārds, Uzvārds)

(paraksts)