

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS
FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**LĀZER-INDUCĒTĀS FLUORESCENCES PĀREJU NO A-
B KOMPLEKSA UZ (1)3SIGMA(+) STĀVOKLI
NOVĒROŠANA UN ANALĪZE RbCs MOLEKULĀ**

BAKALAURA DARBS

Autors: Valts Krūmiņš

Studenta apliecības Nr.: 16056

Darba vadītājs: vadošais pētnieks Dr. habil. phys. Māris Tamanis

RĪGA 2019

ANOTĀCIJA

Šajā bakalaura darbā tika pētītas pārejas RbCs molekulā no $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ kompleksa uz $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokli. Pētījuma metode bija lāzer-inducētās fluorescences kombinācijā augstas izšķiršanas spējas Furjē transformāciju spektru reģistrāciju. RbCs molekulas tika ierosinātas izmantojot titāna-safīra lāzeru. Reģistrētajos lāzer-inducētās fluorescences spektros tika novērotas intensīvas pārejas uz singleta stāvokli $X^1\Sigma^+$ un ārkārtīgi vājas pārejas uz tripleta $a^3\Sigma^+$ stāvokli no kopīga A-b kompleksa līmeņa. Tika noteikti relatīvie intensitāšu sadalījumi pētāmajās progresijās, kā arī novērtēta summārā intensitāšu attiecība (sazarošanās attiecība) starp pārejām uz tripleta un singleta stāvokļiem. Eksperimentālie rezultāti tiek salīdzināti ar teorētiskiem aprēķiniem.

Atslēgvārdi: lāzer-inducētā fluorescences, Furjē transformācijas spektroskopija, RbCs molekula, tripleta stāvoklis.

ABSTRACT

In this bachelor thesis transitions in RbCs molecule from $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ complex to the $a^3\Sigma^+$ and $X^1\Sigma^+$ states were studied. Method of research was laser-induced fluorescence in combination with Fourier transform spectroscopy. The A-b complex of RbCs molecules were excited with a Ti-sapphire laser. In the recorded spectra there were observed intensive transitions to the singlet $X^1\Sigma^+$ state and very weak transitions to the triplet $a^3\Sigma^+$ state from a common level of the A~b complex. Relative intensity distributions were determined in the progressions as well as total intensity ratio between transitions to triplet and singlet states (branching ratio). Experimental results are compared with theoretical calculations.

Key words: laser-induced fluorescence, Fourier transform spectroscopy, RbCs molecule, triplet state.

SATURS

ANOTĀCIJA.....	1
ABSTRACT	2
APZĪMĒJUMU SARAĶSTS	4
IEVADS	5
1. PĀRSKATA DAĻA.....	6
1.1. Molekulu enerģētika	6
1.2. Viļņu funkciju atdalīšana	8
1.3. Leņķiskie momenti molekulās	8
1.4. Molekulu nomenklatūra un izvēles likumi	9
1.5. Līniju intensitāte	10
1.6. LIF metodes kombinācija ar Furjē transformācijas spektroskopiju.....	11
1.7. Literatūras apskats par tripleta $a^3\Sigma^+$ stāvokļa pētījumiem sārnu metālu divatomu molekulās.....	12
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	14
2.1. Eksperimentālā iekārta.....	14
2.2. Spektru reģistrācija un analīze	16
2.3. Supersīkstruktūra	22
2.4. Kļūdu novērtējums.....	25
3. REZULTĀTI.....	26
3.1. Relatīvie intensitāšu sadalījumi $A\sim b\rightarrow X^1\Sigma^+/a^3\Sigma^+$ progresijās.....	26
3.2. Rezultātu kopsavilkums	30
SECINĀJUMI	31
IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI	32
PATEICĪBAS	34

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

LIF – lāzer-inducētā fluorescence

J – rotācijas kvantu skaitlis

ν – svārstību kvantu skaitlis

J' – rotācijas kvantu skaitlis līmenim ierosinātā stāvoklī

J'' – rotācijas kvantu skaitlis līmenim stāvoklī, uz kuru notiek fluorescence

IEVADS

Bakalaura darbs tika izstrādāts Latvijas Universitātes fizikas, matemātikas un optometrijas fakultātes Lāzeru centra Molekulu optiskās polarizācijas laboratorijā (vadītājs prof. R. Ferbers). Šajā laboratorijā uzkrāta liela pieredze sārnu metālu divatomu molekulu augstas izšķiršanas spējas spektroskopiskajos pētījumos. Pētījumu pamatā ir lāzer-inducētās fluorescences Furjē transformāciju spektru reģistrācija un to analīze.

Pielietojot šo metodiku ir izpētīti daudzi elektroniskie stāvokļi NaRb [1], NaCs [2], KRb [3], KCs [4] un RbCs [5], u.c. molekulās, pie kam, ir pētīti un aprakstīti gan šo molekulu pamatstāvokļi, gan dažādi elektroniski ierosinātie stāvokļi. No izpētīto ierosināto stāvokļu klāsta atsevišķi izceļami pirmie ierosinātie singleta $A^1\Sigma^+$ un tripleta $b^3\Pi$ stāvokļi. Šie stāvokļi spin-orbitālās mijiedarbības dēļ ir spēcīgi sajaukti, t.i. to svārstību-rotācijas līmeņiem piemīt gan singleta, gan tripleta stāvokļa īpašības un to termu struktūra ir neregulāra. Tādēļ minētos stāvokļus bieži sauc par A-b kompleksu.

Ja ar spēcīgu lāzera starojumu ierosina sajauktu A-b kompleksa līmeni (ar tripleta piemaisījumu), principā vajadzētu novērot fluorescenci uz zemāko tripleta stāvokli $a^3\Sigma^+$, tomēr, līdz šim šādas pārejas no A-b kompleksa uz $a^3\Sigma^+$ stāvokli nav novērotas augstāk minētajās molekulās. Šādu pāreju novērošana dotu iespēju pārbaudīt to, cik precīzs ir šī kompleksa viļņu funkciju apraksts, kas iegūts balstoties uz izpētīto svārstību-rotācijas līmeņu struktūru (enerģijas vērtībām), kā arī pārbaudīt pāreju varbūtību teorētiskos aprēķinus. Par pētījuma objektu tika izvēlēta RbCs molekula, jo tās A-b komplekss ir ļoti labi izpētīts [5].

Bakalaura darbam tika izvirzīti šādi uzdevumi:

1. Reģistrēt lāzer-inducētā fluorescences spektrus pārejām RbCs molekulās no $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ kompleksa uz $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļiem izmantojot Furjē transformācijas spektrometru.
2. Veikt spektru analīzi un iegūt relatīvos intensitāšu sadalījumus lāzer-inducētā fluorescences progresijās uz atsevišķiem stāvokļiem.
3. Novērtēt singleta – tripleta pāreju sazaršanās koeficientu.
4. Salīdzināt eksperimentālos rezultātus ar teoriju.

1. PĀRSKATA DAĻA

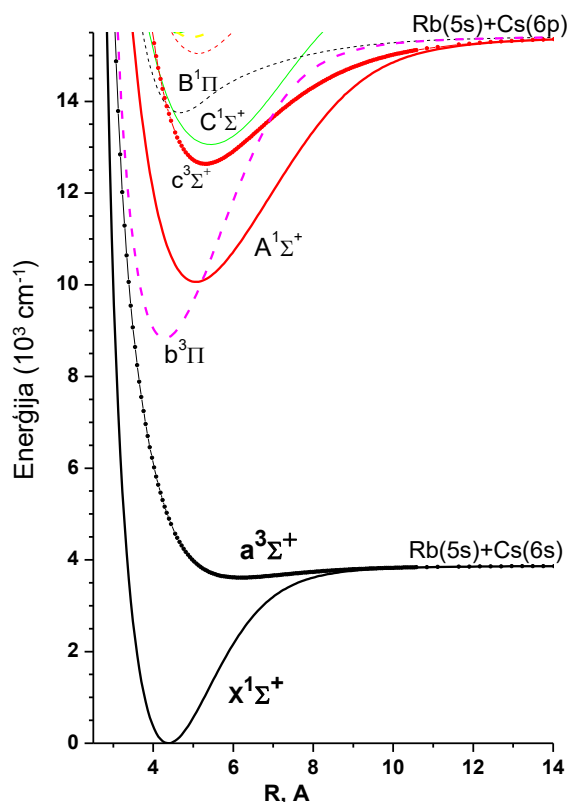
Šajās nodaļās apskatītie fizikālie jēdzieni tiek ieviesti balstoties uz monogrāfiju [6] un [7] materiāliem.

1.1. Molekulu enerģētika

Molekulu veidošanos nosaka tas, kāda ir Kulona mijiedarbības potenciālās enerģijas atkarība no attāluma starp atomu kodoliem. Potenciālās enerģijas atkarību no starpkodolu attāluma sauc par potenciālās enerģijas līknēm. Stabila molekula var rasties, ja enerģija atomu sistēmai E_{AB} ir mazāka nekā summa no individuālu atomu enerģijām E_A un E_B .

$$E_{AB} < E_A + E_B \quad (1)$$

Piemērus stabilu molekulu stāvokļu potenciālu līknēm RbCs molekulā var aplūkot attēlā 1.1. Molekulā ir arī atgrūšanās stāvokļi, kas nav attēloti šajā attēlā. Stāvokļi $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ veidojas no neierosinātiem atomiem, savukārt visi pārējie līmeņi veidojas, ja vismaz viens no atomiem ir ierosināts, piemēram, attēlā ir redzami stāvokļi, kas veidojas no ierosināta Cs atoma 6p stāvoklī un neierosināta Rb atoma 5s stāvoklī.



1.1.att. RbCs stāvokļu enerģija atkarībā no starpkodolu attāluma [8].

Kodoli molekulās atrodas nepārtrauktā svārstību un rotācijas kustībā, kuru raksturo kinētiskā enerģija. Tāpēc potenciālās enerģijas bedrē ir milzīgs skaits svārstības-rotācijas

līmeņu enerģiju. Elektronu potenciālās enerģijas T_{el} , kodolu svārstību enerģijas T_{vib} un kodolu rotācijas enerģijas F_{rot} summa veido līmeņa kopējo enerģiju.

$$E_{total} = T_{el} + T_{vib} + F_{rot} \quad (2)$$

Divatomu molekulu var uzskatīt par anharmonisku oscilatoru. Tās enerģētiku apraksta šādas formulas.

$$T_{vib}(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (3)$$

Šeit ar $T_{vib}(v) = E_{vib}(v)/hc$ tiek apzīmēts svārstību terms, bet ar $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e \dots$ tiek apzīmētas svārstību konstantes.

Un rotācijas enerģiju

$$F_{rot}(J) = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 + H_e J^2(J+1)^2 - \dots \quad (4)$$

Šajā formulā $F_{rot}(J) = E_{rot}(J)/hc$ apzīmē rotācijas termu, $B_e, D_e, H_e \dots$ ir rotācijas konstantes un $J(J+1)$ ir īpašvērtība pilnā leņķiskā momenta operatora kvadrātam \hat{J}^2 .

Redzams, ka palielinoties J vērtībai, attālums starp līmeņiem lēnām samazinās.

Jāņem vērā, ka svārstības ietekmē arī rotāciju, līdz ar to rotācijas konstantes $B_e, D_e, H_e \dots$ vairs nav konstantas un ir atkarīgas no v :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \alpha_2 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (5)$$

$$D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \beta_2 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (6)$$

Kopējās līmeņa enerģijas formulas var reprezentēt izmantojot Danhema izvirzījumu

$$T(v, J) = \sum_i \sum_k Y_{ik} \left(v + \frac{1}{2} \right)^i [J(J+1) - \Lambda^2]^k \quad (7)$$

Šeit ar $T(v, J)$ tiek apzīmēta līmeņa enerģija, ar Y_{ik} tiek apzīmēts Danhema matricas elements, kas ir parametri, kas tiek izvēlēti, lai pēc iespējas labāk aprakstītu eksperimentāli iegūtās vērtības.

Cita mūsdienās populāra metode, lai aprakstītu līmeņu enerģijas ir izmantot efektīvos potenciālus, kas ietver elektronu potenciālo enerģiju un kodolu rotācijas enerģiju, un risināt radiālo Šrēdingera vienādojumu. Efektīvo potenciālu apraksta formula

$$U_{eff}(R) = U(R) + \frac{\hbar}{2\mu R^2} (J(J+1) - \Omega^2) \quad (8)$$

Kur $U(R)$ ir elektronu potenciālā enerģija, R ir starpkodolu attālums un $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ ir reducētā masa.

Tas nozīmē, ka zinot svārstību-rotācijas struktūru, var iegūt potenciālu, risinot apgriezto uzdevumu. Potenciālus eksperimentāli iegūst izmantojot metodi, kas sastāv no radiālā

Šrēdingera vienādojuma risināšanas konkrētiem svārstību-rotācijas līmeņiem, izmantojot kādu aptuveno potenciālu $U_0(R)$, kam tiek meklēta korekcija $\delta U(R)$ tā, lai iegūtās vienādojuma īpašvērtības $E_{v,j}$ būtu pēc iespējas tuvāk eksperimentāli noteiktajām līmeņu enerģijām.

Potenciāla līkne ir tikai idealizācija, jo tā nav tieši novērojama. Novērot var tikai svārstības-rotāciju līmeņus un tad izmantojot kādu pieņēmumu var aprēķināt potenciālu. Ierosinātajos stāvokļos notiek mijiedarbība starp momentiem, tādēļ termu struktūra var kļūt neregulāra. Šādos gadījumos precīzu svārstību-rotācijas termu struktūru nav iespējams aprakstīt ar vienu potenciālu vai Danhema matricu. Tas ir jāņem vērā $A \sim b$ kompleksa gadījumā, jo stāvokļi $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ ir spēcīgi sajaukti spin-orbitālās mijiedarbības dēļ.

1.2. Viļņu funkciju atdalīšana

Tuvinājums, kurā viļņu funkciju var sadalīt kodolu un elektronu daļā, ir Borna-Openheimera (BO) jeb adiabatiskais tuvinājums

$$\psi(r, R) = \chi(R) \cdot \phi(r, R) \quad (9)$$

Kur $\psi(r, R)$ ir molekulas kopējā viļņu funkcija, $\chi(R)$ ir kodolu viļņu funkcija un $\phi(r, R)$ ir elektronu viļņu funkcija, bet R ir kodolu koordinātes un r ir elektronu koordinātes. BO tuvinājums balstās uz to, ka kodolu kustība ir ievērojami lēnāka nekā elektronu. Bieži vien arī kodolu viļņu funkcija tiek sadalīta rotācijas ψ_{rot} un svārstību ψ_{vib} viļņu funkcijās.

$$\chi(R) = \psi_{rot} \cdot \psi_{vib} \quad (10)$$

Līdz ar to ir iespējams atsevišķi risināt Šrēdingera vienādojumu elektronu kustībai:

$$\hat{H}\phi(r, R) = E\phi(r, R) \quad (11)$$

Un tāpat arī ir iespējams uzrakstīt Šrēdingera vienādojumu atsevišķi kodolu kustībai:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \Delta + U(R) \right] \chi(R) = E\chi(R) \quad (12)$$

Kur U ir potenciāls un μ ir reducētā masa.

No BO tuvinājuma izriet arī Franka-Kondona princips – elektronu pārejas notiek pie konstanta starpkodolu attāluma.

1.3. Leņķiskie momenti molekulās

Molekulās, tāpat kā atomos, ir kopējais elektronu spina leņķiskais moments \mathbf{S} , kā arī kopējais orbitālais moments \mathbf{L} . Bet papildus parādās arī kodolu rotācijas leņķiskais moments \mathbf{N} .

Leņķiskā momenta saskaitīšanās hierarhija var notikt vairākos veidos, kas tiek iedalīti Hunda saitēs. Hunda a saitē \mathbf{L} un \mathbf{S} projekcijas uz Starkodolu asi attiecīgi kā $\mathbf{\Lambda}$ un $\mathbf{\Sigma}$, kam izpildās

$$\mathbf{\Omega} = \mathbf{\Lambda} + \mathbf{\Sigma} \quad (13)$$

Līdz ar to kopējo leņķisko momentu iegūst kā

$$\mathbf{J} = \mathbf{\Omega} + \mathbf{N} \quad (14)$$

Hunda b saitē kopējo leņķisko momentu var iegūt kā

$$\mathbf{K} = \mathbf{\Lambda} + \mathbf{N} \quad (15)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{K} + \mathbf{S} \quad (16)$$

Hunda c saitē spin-orbitālā mijiedarbība pārsniedz mijiedarbību ar Starkodolu asi, tāpēc

$$\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}_a \quad (17)$$

Tā kā \mathbf{J}_a projekcija uz Starkodolu asi ir $\mathbf{\Omega}$, tad kopējo leņķisko momentu iegūst

$$\mathbf{J} = \mathbf{\Omega} + \mathbf{N} \quad (18)$$

1.4. Molekulu nomenklatūra un izvēles likumi

Hunda a saites gadījumā molekulu stāvokļu apzīmēšanai izmanto \mathbf{L} projekciju uz Starkodolu ass Λ , jeb, ja $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$, tad līmeni attiecīgi apzīmē ar $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$. Vēl apzīmējumā $^{2S+1}\Lambda$ ietilpst multiplicitāte $2S + 1$, kas sārnu metālu dimērā var būt tikai 1 vai 3, attiecīgi tripleta vai singleta stāvoklis. Kā arī tiek izmantots indekss $+$ vai $-$, lai parādītu, vai līmenis ir attiecīgi simetrisks vai antisimetrisks. Līmeņa simetrija tiek definēta kā, atspoguļojot visus elektronus pret plakni, kas ietver Starkodolu asi, ja elektroniskā viļņu funkcija nemaina zīmi, tad līmenis ir simetrisks, bet ja maina, tad antisimetriska. Vēl līmeņa apzīmējumā tiek iekļauts, ka singleta līmeņus apzīmē ar X, A, B, C..., bet tripleta a, b, c... attiecīgi enerģijas pieaugšanas secībā. Tātad varam secināt, ka līmenis $a^3\Sigma^+$ ir pirmais tripleta līmenis, kam $\Lambda = 0$ un kas ir simetrisks.

Pāreju notikšanas iespējamību raksturo izvēles likumi. Vienmēr elektriskā dipola pārejās izpildās izvēles likums $\Delta J = 0, \pm 1$ ar izņēmumu, ka ir aizliegta pāreja $J = 0 \rightarrow J = 0$. Pārejas, kur $J'' - J' = -1$ apzīmē ar R, $J'' - J' = 0$ ar Q un $J'' - J' = +1$ ar P. Vienmēr izpildās arī likums, ka atļautas ir tikai pārejas $+\leftrightarrow -$. Šajā gadījumā tiek apskatīta simetrija pret koordinātu inversiju. Rotatora funkciju dēļ rotācijas viļņu funkcija maina zīmi nepāra J, bet maina, ja J ir pāra skaitlis. Svārstību viļņu funkcija nemainās veicot koordinātu inversiju, jo ir atkarīga tikai no attāluma no kodola. Uz svārstību līmeņiem izvēles likumu nav, bet pārejas varbūtību starp tiem ietekmē viļņu funkciju pārklāšanās. Savukārt izvēles likumi $\Lambda =$

0, ± 1 un $S = 0$ izpildās tikai Hunda a un b saites gadījumā. Hunda a saites gadījumā ir arī izvēles likumi $\Delta\Sigma = 0$ un $\Delta\Omega = 0, \pm 1$, bet Hunda c saites gadījumā $\Delta\Omega = 0, \pm 1$.

Vadoties pēc izvēles likumiem, varam secināt, ka būtu atļautas pārejas $A^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi \leftrightarrow a^3\Sigma^+$, bet aizliegtas $A^1\Sigma^+ \leftrightarrow a^3\Sigma^+$ un $b^3\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$. Tā kā mūsu pētītajā RbCs stāvokļi $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ ir samaisīti un veido A~b kompleksu, tad šie izvēles likumi nav stingri un no A~b kompleksa var notikt fluorescence gan uz $X^1\Sigma^+$ stāvokli, gan uz $a^3\Sigma^+$ stāvokli.

1.5. Līniju intensitāte

Aplūkosim pāreju no kāda līmeņa (v_i, J_i) uz kādu citu līmeni (v_k, J_k) . Gadījumā, ja pārejas dipola moments nav atkarīgs no starpkodolu attāluma, pārejas varbūtību var noteikt pēc formulas [6]:

$$A \propto |M_{ik}^{el}|^2 \cdot FCF(v_i, v_k) \cdot HL(J_i, J_k) \quad (19)$$

Šajā formulā ar M_{ik}^{el} tiek apzīmēts pārejas dipola moments. Ar $FCF(v_i, v_k)$ tiek apzīmēts Franka-Kondona faktors, kas raksturo to, kāda ir viļņu funkciju pārklāšanās abiem līmeņiem, ko var aprēķināt kā

$$FCF(v_i, v_k) = \left| \int \psi_{vib}(v_i) \cdot \psi_{vib}(v_k) dR \right|^2 \quad (20)$$

Savukārt ar $HL(J_i, J_k)$ tiek apzīmēts Henla-Londona faktors, kas ir atkarīgs no rotācijas leņķiskā momenta. To aprēķina kā

$$HL(J_i, J_k) = \left| \int \psi_{rot}(J_i) \cdot \psi_{rot}(J_k) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \right|^2 \quad (21)$$

Bet pie lielām rotācijas kvantu skaitļa vērtībām Henla-Londona faktors maz ietekmē pārejas varbūtību, kas arī ir cēlonis tam, ka P un R komponentu intensitātes ir gandrīz vienādas pie lieliem J .

Reālā molekulā gandrīz vienmēr pārejas dipola moments ir atkarīgs no starpkodolu attāluma, kā piemēram, 1.2. attēlā RbCs molekulā, kas ir mūsu pētījuma objekts. To ņemot vērā, līnijas intensitāti šajā pētījumā var noteikt pēc formulām [5]:

$$I_{A \sim b \rightarrow X} \sim \nu^4 \left| \langle \psi_A^{J'} | d_{AX} | \psi_X^{J''} \rangle \right|^2 \quad (22)$$

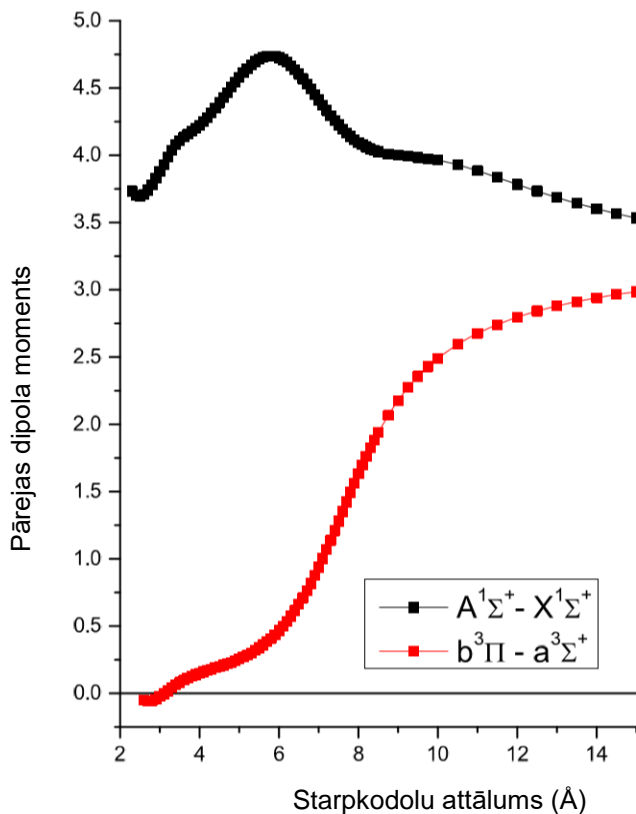
$$\nu = E_{A \sim b}^{CC}(J') - E_{vX}(J'' = J' \pm 1) \quad (23)$$

$$I_{A \sim b \rightarrow a} \sim \nu^4 \left| \langle \psi_{b0}^{J'} | d_{ba} | \psi_a^{N''} \rangle \right|^2 \quad (24)$$

$$\nu = E_{A \sim b}^{CC}(J') - E_{va}(N'' = J' \pm 1) \quad (25)$$

Šajās formulās pārejas dipola moments pārejai no singleta uz singletu tiek apzīmēts ar d_{AX} , savukārt pārejai no tripleta uz tripletu d_{ba} . $\psi_X^{J''}$ un $\psi_a^{N''}$ ir viļņu funkcijas līmeņiem

attiecīgi singleta un tripleta pamatstāvoklī. Savukārt $\psi_A^{J'}$ un $\psi_{b_0}^{J'}$ ir neadiabātiskās viļņu funkcijas A~b kompleksā singleta un tripleta stāvokļiem. Šajā darbā formulas (22) un (24) tika pielietotas teorētiskajos aprēķinos, ko veica A. V. Stoļarovs no Lomonosova Maskavas Valsts Universitātes.



1.2.att. Pārejas dipola moments atkarībā no starpkodolu attāluma RbCs

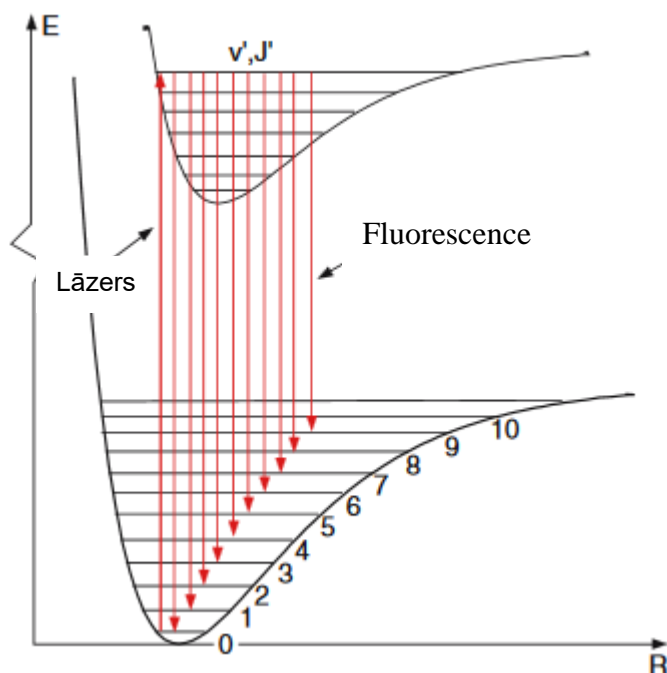
molekulā pārejām $A^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi \leftrightarrow a^3\Sigma^+$

Kā redzams 1.2. attēlā pārejas dipola moments apgabalā, kas tuvu līdzsvara attālumam, pārejām $b^3\Pi \leftrightarrow a^3\Sigma^+$ ir ievērojami mazāks nekā pārejām $A^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ un, tā kā līnijas intensitāte ir atkarīga no pārejas dipola momenta kvadrāta, tad ir sagaidāms, ka pāreju uz tripleta stāvokli intensitāte ir ļoti maza salīdzinot ar pārejām uz singleta stāvokli.

1.6. LIF metodes kombinācija ar Furjē transformācijas spektroskopiju

LIF metodes būtība ir tas, ka ar lāzeru ierosina līmeni kādā elektroniski ierosinātā stāvoklī un reģistrē fluorescenci uz visiem līmeņiem uz kuriem pārejas ir atļautas. LIF metode ir ļoti efektīva to stāvokļu pētīšanā uz kuriem notiek pārejas. Tā kā lāzera starojuma spektrs ir ļoti šaurs, tad LIF metode ļauj ierosināt selektīvi vienu vai dažus līmeņus vieglās molekulās, bet smagās molekulās līmeņi ir ļoti blīvi, līdz ar to tiek ierosināti 50-60 līmeņu. Fluorescence atpakaļ uz zemākiem līmeņiem ļauj iegūt plašus datus par svārstību-rotācijas līmeņiem.

Līnijas, kas tiek iegūtas pārejās no viena ierosinātā līmeņa uz zemākiem līmeņiem kādā stāvoklī, tiek dēvētas par progresiju, skat Attēlu 1.3.



1.3.att. LIF līmeņu shēma [6].

Furjē transformācijas spektrometra pamatā ir Maikelsona interferometra princips, kam galvenās sastāvdaļas ir viens nekustīgais spogulis un viens kustīgais spogulis. Tiek reģistrēta interferogramma atkarībā no spoguļu pozīcijas, ko raksturo formula

$$I(\Delta) = \int_0^{+\infty} F(\tilde{\nu})(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta))d\tilde{\nu} = \frac{I(0)}{2} + \int_0^{+\infty} F(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta) d\tilde{\nu} \quad (26)$$

Kur $\tilde{\nu}$ ir viļņu skaitlis, Δ ir optisko gājumu starpība, I ir gaismas intensitāte uz detektora, $F(\tilde{\nu})$ ir spektrs un $I(0) = \int_0^{+\infty} F(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$.

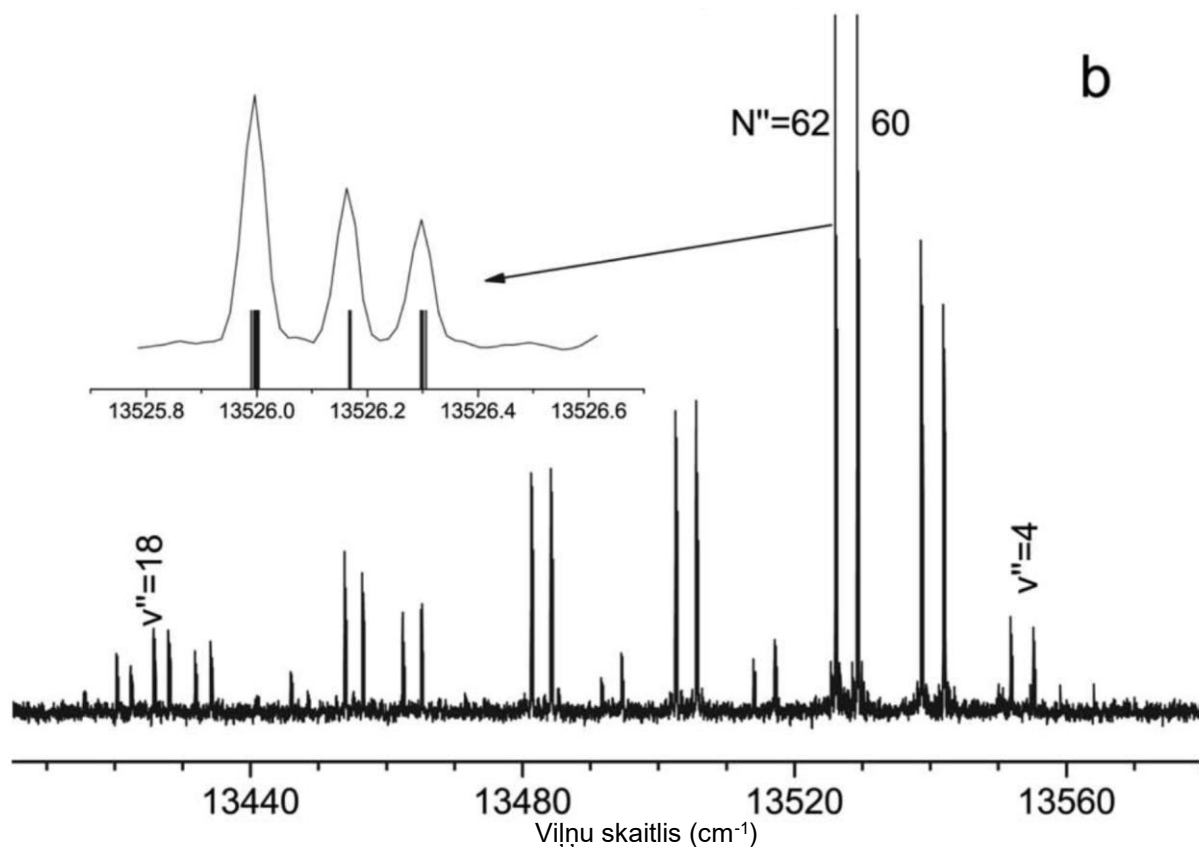
Iegūtā interferogramma, atkarībā no spoguļa pozīcijas, tiek pārvērsta spektrā veicot apgriezto Furjē transformāciju.

$$B(\tilde{\nu}) = \int_0^{+\infty} \left[I(\Delta) - \frac{I(0)}{2} \right] \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta) d\Delta \quad (27)$$

Furjē transformācijas spektrometrijas priekšrocības ir augsta izšķirtspēja un precīza līniju pozīciju noteikšanas spēja.

1.7. Literatūras apskats par tripleta $a^3\Sigma^+$ stāvokļa pētījumiem sārņu metālu divatomu molekulās

Par cik šajā darbā ietilpst pāreju uz $a^3\Sigma^+$ stāvokli novērošana, tad apskatīsim dažus darbus, kur šis stāvoklis ir novērots.



1.4.att. LIF spektra piemērs pārejām $B^1\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$ KCs molekulā [9].

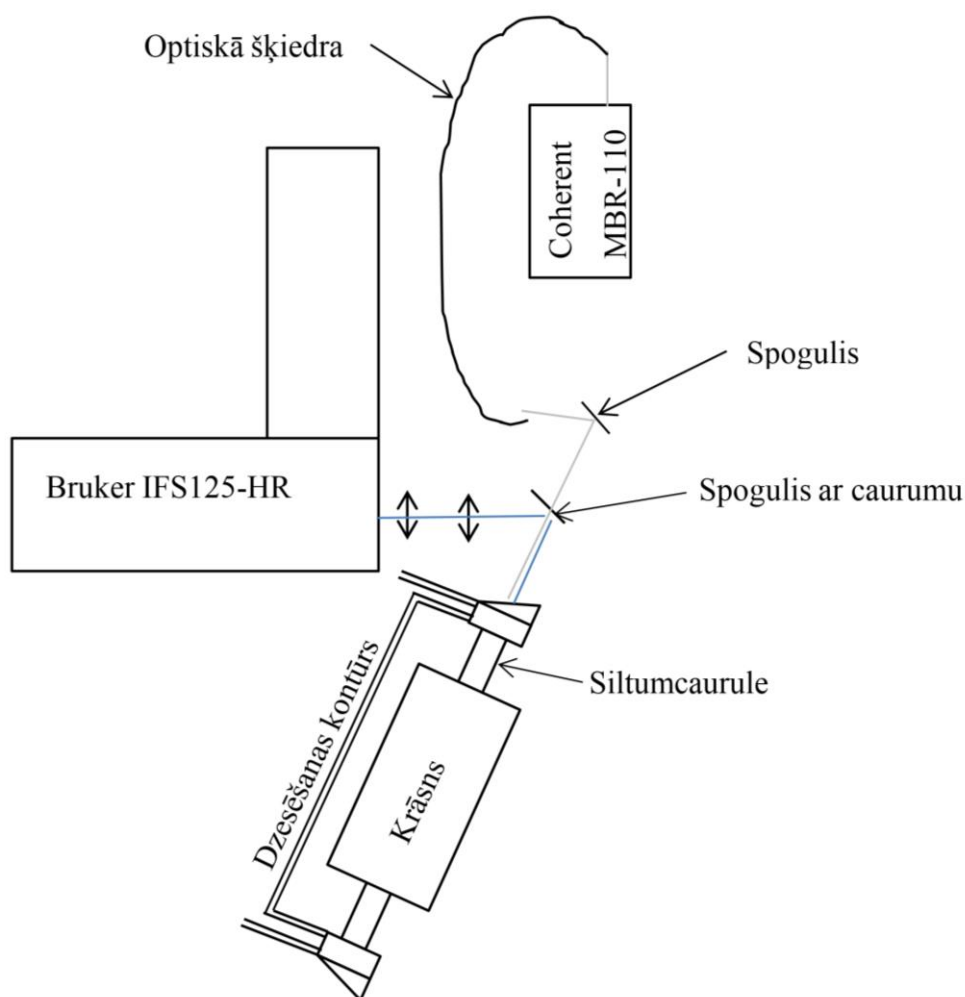
Stāvoklis $a^3\Sigma^+$ ir ticis pētīts daudzās heteronukleārās sārņu metālu dimēru molekulās, piemēram, NaCs [2], NaRb [1], KCs [4], KRb [3] un tajā skaitā arī RbCs molekulā 2011. gadā [10]. Šajās molekulās $a^3\Sigma^+$ stāvoklis pētīts izmantojot LIF pārejas no perturbētiem $B^1\Pi$ stāvokļa līmeņiem ar $c^3\Sigma$ piemaisījumu, uz $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļiem un Furjē transformācijas spektrometriju. Attēlā 1.4. redzams tipisks spektra piemērs, kur redzama supersīkstruktūras sašķelšanās. Šo pētījumu rezultātā ir ticis iegūts precīzs potenciāls $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļiem.

Jāatzīmē, ka visās šajās molekulās nav novērotas pārejas $A\sim b \rightarrow a^3\Sigma^+$ un tikai NaK [11] novērotas pārejas no $A\sim b$ kompleksa uz $a^3\Sigma^+$.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Eksperimentālā iekārta

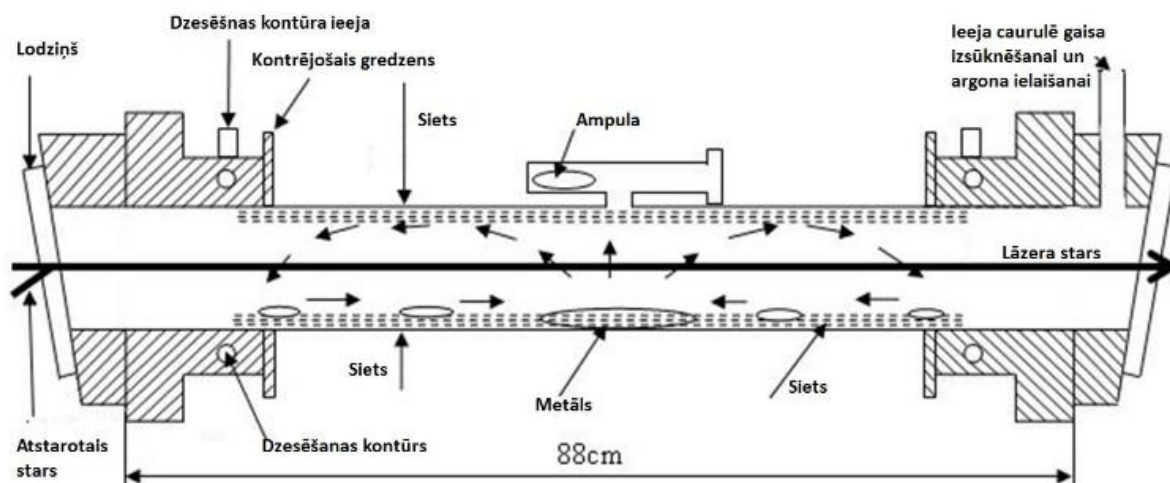
Šajā pētījumā ar titāna-safīra lāzeru RbCs molekulā tika ierosināts A~b komplekss un novērota fluorescences uz pamatstāvokli. Eksperiments tika veikts izmantojot iekārtu, kuras shēma redzama 2.1. attēlā.



2.1. att. Eksperimentālā iekārta

RbCs molekulas tika iegūtas aptuveni 300°C temperatūrā lineārā siltumcaurulē, kas pildīta ar Rb un Cs metāliem. Caurulē sākotnēji ir tikušie ievietoti 10g Cs un 8g Rb metālu, bet, to ilglaicīgās oksidācijas dēļ, šī eksperimenta laikā metālu daudzums caurulē varētu būt bijis mazāks. Siltumcaurules centrālā daļa tiek sildīta izmantojot Carbolite krāsni, lai iztvaicētu metālus. Caurulē tiek ievadīts arī aptuveni 1 mBar argons, lai novērstu metāla tvaiku izplatīšanos līdz lodziņiem. Caurules gali tiek dzesēti ar ūdeni, lai papildus izvairītos no metālu kondensācijas uz lodziņiem. Metāls kondensējas uz sieta, kā rezultātā tas kapilāro spēku dēļ atgriežas caurules centrālajā daļā. Lai to nodrošinātu ir nepieciešams pietiekami

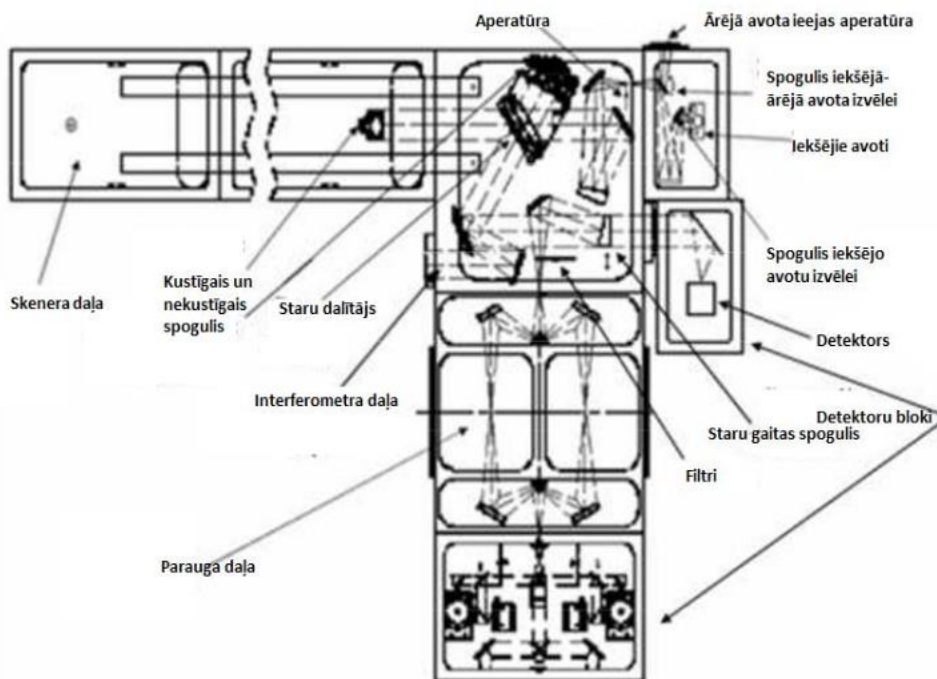
daudz metālu, lai visa sieta apakša būtu pārklāta ar šķidru metālu. Siltumcaurules shēmu var aplūkot 2.2. attēlā.



2.2. att. Siltumcaurules uzbūve [12].

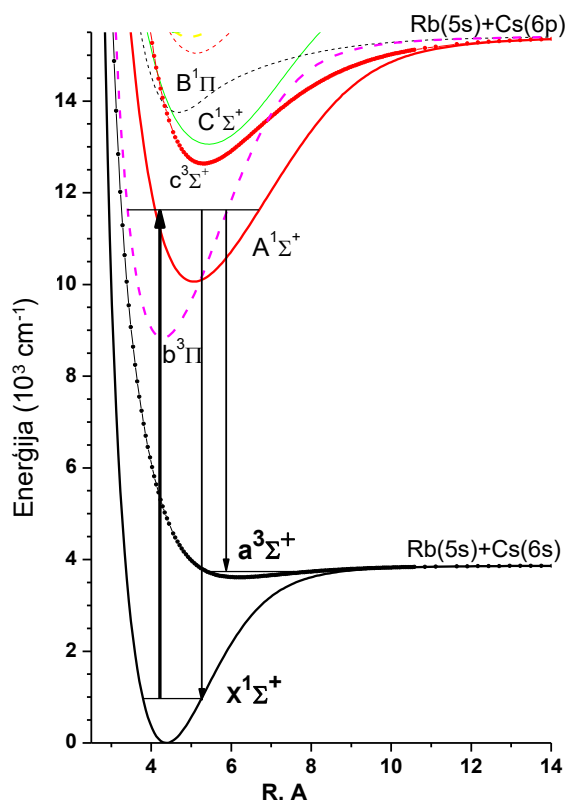
RbCs molekulu A~b kompleksa ierosmei tika izmantots titāna-safīra lāzers Coherent MBR-110, ko pumpēja ar 532nm lāzeru Coherent Verdi V-18. Ierosmei tika izmantotas lāzera starojuma frekvences diapazonā $10780-11010\text{ cm}^{-1}$. Tipiskā lāzera jauda, mērot pie ieejas siltumcaurulē, bija aptuveni 300-400 mW.

Fluorescence tika reģistrēta ar Furjē transformācijas spektrometru Bruker IFS125-HR, kura uzbūvi var redzēt attēlā 2.3. Spektrus reģistrēja spekrlajā diapazonā $12000-6000\text{ cm}^{-1}$ ar izšķirtspēju 0.03 cm^{-1} . Tika izmantots InGaAs diodes detektors un CaF staru dalītājs.



2.3. att. Spektrometra Bruker IFS125-HR uzbūves shēma [13].

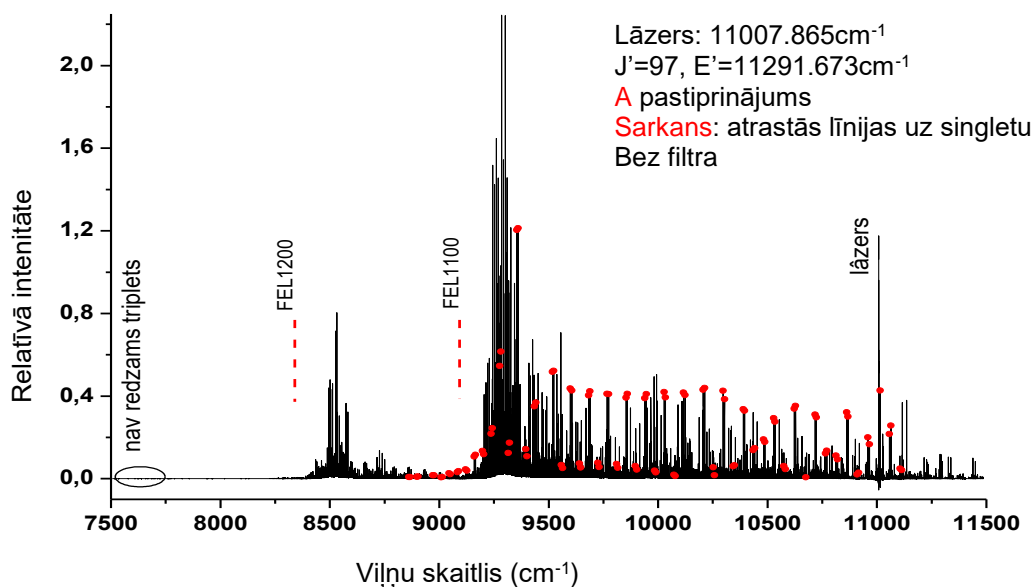
2.2. Spektu reģistrācija un analīze



2.4. att. Ierosmes shēma.

Lai novērotu vājās pārejas no $A\sim b$ kompleksa līmeņiem uz tripleta stāvokli $a^3\Sigma^+$, mērījumi tika veikti vairākos etapos.

Vispirms tiek izvēlēts $A\sim b$ kompleksa līmenis, kam ir ievērojams $b^3\Pi_0$ stāvokļa piemaisījums, kas ir svarīgi, lai varētu notikt pārejas uz $a^3\Sigma^+$ stāvokli. Līmeņa ierosmes un no tā notiekošās fluorescences shēma ir redzama attēlā 2.4. Izvēlēto līmeņu enerģija un samaisīšanās pakāpe ir zināma no darba [5]. Kad līmenis bija izvēlēts, tika atrasta optimālākā lāzera frekvence šī līmeņa ierosmei. Tad tika uzņemts spektrs bez filtra ar mazāko pastiprinājumu (A), lai izvairītos no detektora piesātināšanas. Uzņemtais spektrs tika izmantots $A\sim b\rightarrow X$ progresiju analīzei un, lai pārliecinātos, ka tiek ierosināts izvēlētais $A\sim b$ kompleksa līmenis un ka tā ierosme ir visefektīvākā.

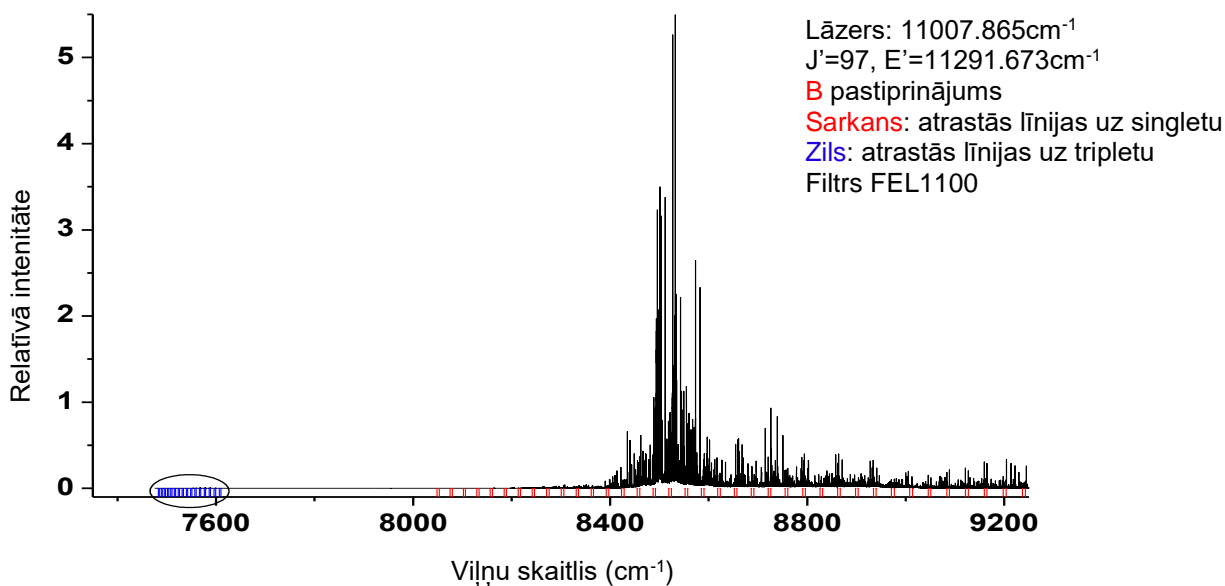


2.5. att. Reģistrētais spektrs bez filtra un ar A pastiprinājumu

Attēlā 2.5. ar sarkaniem punktiem ir atzīmētas reģistrētās LIF progresijas līnijas no A~b kompleksa līmeņa $J' = 97$, $E' = 11291.673 \text{ cm}^{-1}$ uz singleta stāvokli. Ar sarkanu raustītu līniju ir iezīmētas pozīcijas, no kurām tālākajos etapos ievietotie filtri nogriež augstāko frekvenču daļu. Šajā spektrā pārejas uz tripleta stāvokli nav novērojamas, jo pastiprinājuma koeficients nav pietiekams, bet pārejas uz singleta stāvokli ir spēcīgas.

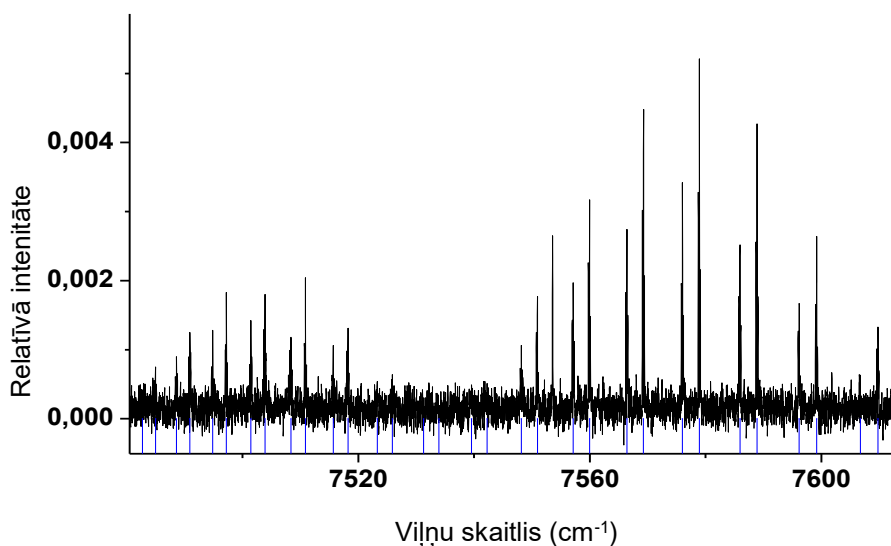
Spektrā novērotās progresijas uz singleta stāvokli tika identificētas izmantojot programmu „velns”, ko izstrādājis Kalvis Alps savā maģistra darbā [14]. Šī programma ļauj automātiski noteikt visas spektra progresijas ievadot tikai lāzera frekvenci. Savukārt, progresijas uz tripletu tika noteiktas izmantojot A. Pashov no Sofijas Universitātes izstrādātās programmas „find” un „ident”. Programma „ident” ļauj ievadīt vismaz 2 dubletu frekvences un aprēķina ticamākās v' , j' un enerģiju ierosinātajam līmenim, no kura tiek novērota progresija, bet programma „find” ļauj ievadīt informāciju par ierosināto līmeni, lai teorētiski aprēķinātu progresiju balstoties uz norādīto potenciālu vai Danhema matricu. Progresiju šifrēšana balstās uz to, ka pamatstāvokļa līmeņu enerģijas ir precīzi zināmas.

Nākošajā etapā tika ievietots filtrs FEL1100, kas laiž cauri gaismu ar frekvenci, kas nepārsniedz aptuveni 9100 cm^{-1} , lai nogrieztu lielāko daļu no A~b→X līnijām, un spektrs tika uzņemts atkārtoti ar lielāku pastiprinājumu (B).



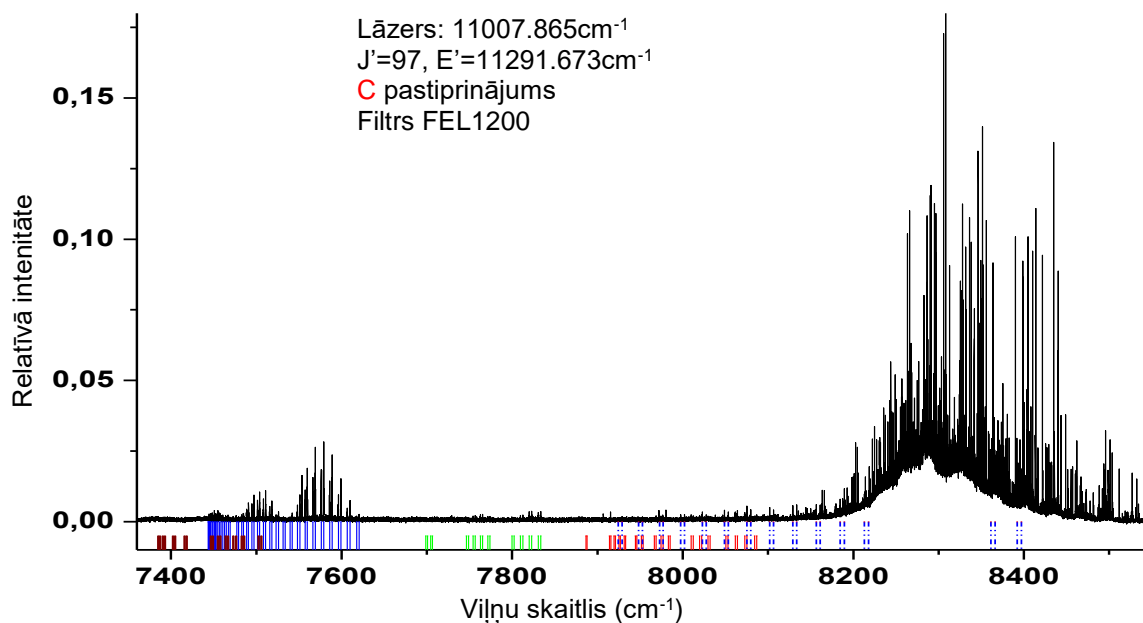
2.6. att. Reģistrētais spektrs ar filtru FEL1100 un ar B pastiprinājumu

Attēlā 2.7. ar sarkanām vertikālām līnijām ir atzīmētas pozīcijas novērotajām līnijām no $J' = 97$ uz singleta stāvokli, bet ar zilām – uz tripleta stāvokli. Ir redzams, ka fluorescence uz tripleta stāvokli ir ievērojami vājāka nekā uz singleta stāvokli. Lai būti iespējams labāk aplūkot fluorescenci uz tripleta stāvokli, šī spektra daļa, kas attēlā 2.6. apvilka ar ovālu, ir pietuvināta attēlā 2.7.



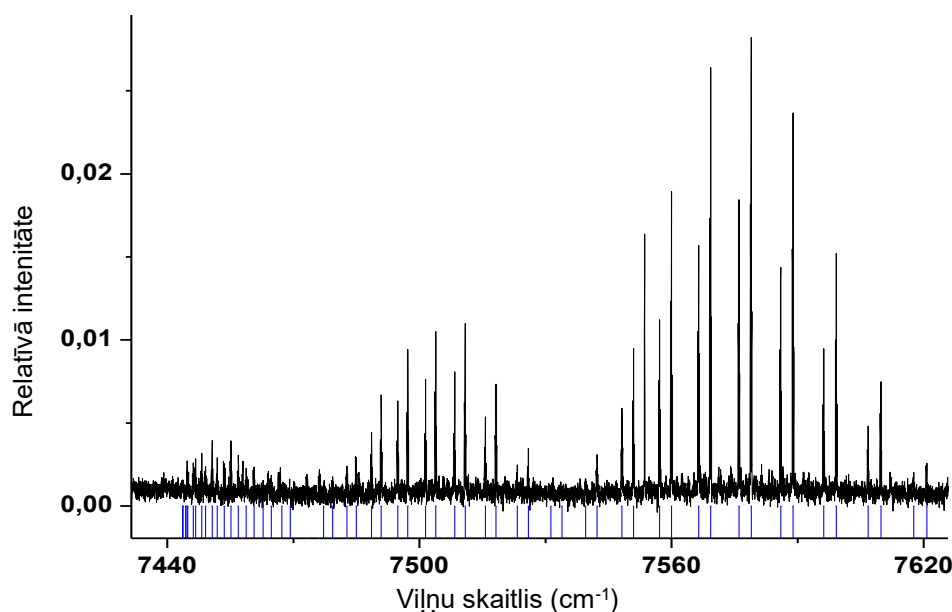
2.7. att. Reģistrētā spektra ar B pastiprinājumu tripleta daļa

Un pēdējā solī tika ievietots filtrs FEL1200 un uzlikts lielākais pastiprinājums (C), kā arī palielināts spektra uzņemšanas laiks.



2.8. att. Reģistrētais spektrs ar filtru FEL1200 un ar C pastiprinājumu

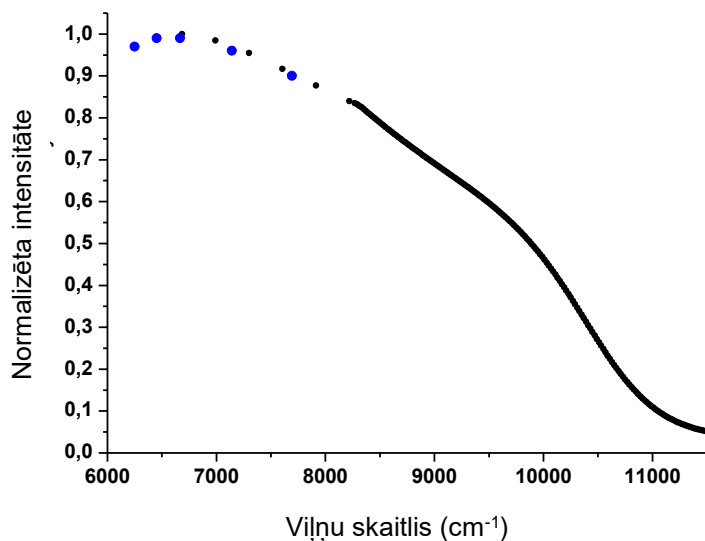
Attēlā 2.8. var redzēt to, ka ir novērojama fluorescences uz tripletu ne tikai no $J' = 97$, kam līniju pozīcijas atzīmētas vertikālām ar zilām līnijām, bet arī no $J' = 80$, $J' = 100$ un $^{87}\text{RbCs}$ $J' = 91$, kam pozīcijas atzīmētas attiecīgi ar sarkanām, brūnām un zaļām līnijām. Savukārt līniju no $J' = 97$ uz singletu pozīcijas atzīmētas ar raustītām zilām līnijām. Attēlā 2.9. ir palielināta attēla 2.8. spektra daļa, kur redzama fluorescences uz tripletu no $J' = 97$.



2.9. att. Reģistrētā spektra ar C pastiprinājumu tripleta daļa

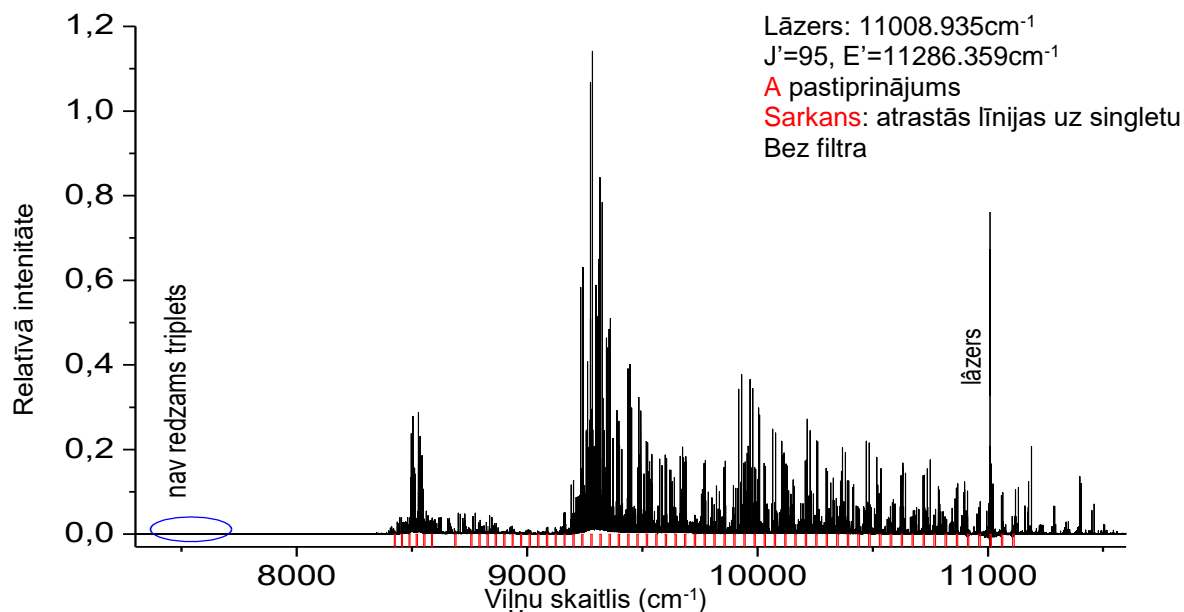
Spektru analīzē tiek veikta līniju intensitāšu salīdzināšana spektros, kas uzņemti ar atšķirīgiem pastiprinājuma koeficientiem. Lai varētu salīdzināt intensitātes, nepieciešams kalibrēt intensitātes uz vienu pastiprinājumu. Izmantojot līnijas, kas novērojamas spektros ar atšķirīgiem pastiprinājuma koeficientiem, tika iegūti pārejas koeficienti.

Tā kā tiek salīdzinātas intensitātes plašā spektrālajā apgabalā, tad ir jāņem vērā arī iekārtas jutības līkne, kas redzama 2.11. attēlā. No 8300 cm^{-1} līdz 11500 cm^{-1} jutības līkne tika iegūta no liela daudzuma intensitāšu sadalījuma $A\sim b\rightarrow X$ progresijām dažādās molekulās, kas senāk tikušas pētītas Lāzeru centrā, piemēram, KCs, K_2 un RbCs. Lai iegūtu jutības līkni plašākā diapazonā, šī jutības līkne tika savietota ar ražotāja (Hamamatsu) doto InGaAs diodes jutības līkni [15]. No 6000 cm^{-1} līdz 10000 cm^{-1} jutības līkne var tikt uzskatīta par precīzu, bet no 10000 cm^{-1} līdz 11000 cm^{-1} iespējamās sistemātiskas novirzes.



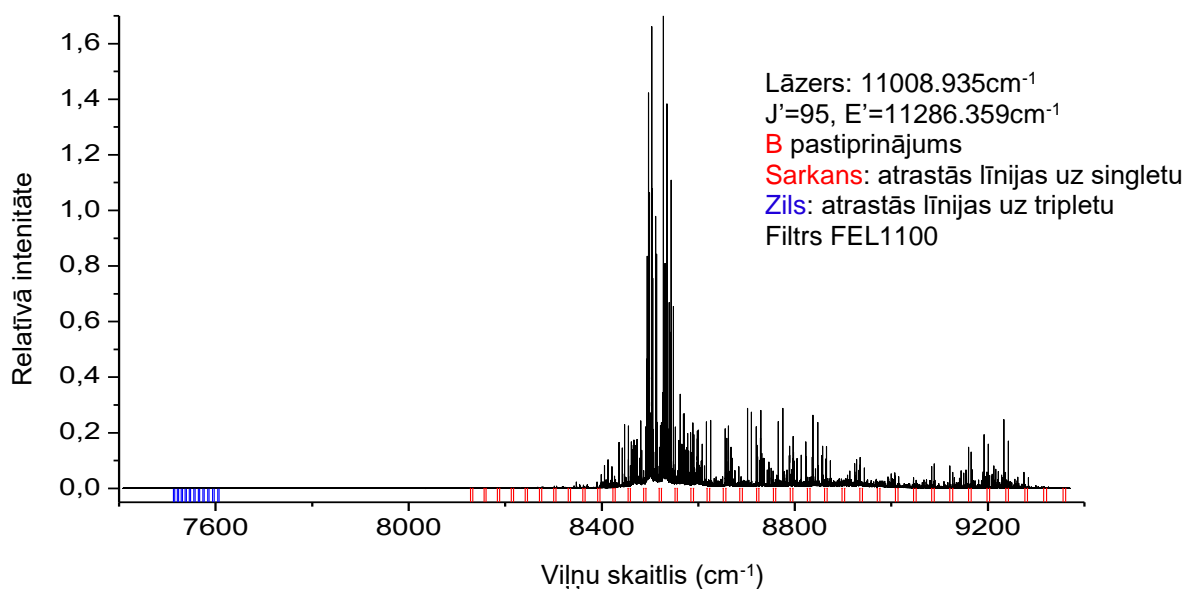
2.10. att. Izmantotā iekārtas jutības līkne

Aplūkosim citu piemēru, kur ir izvēlēta lāzera frekvence, lai ierosinātu $A\sim b$ kompleksa līmeni $J' = 95, E' = 11286.359\text{ cm}^{-1}$.



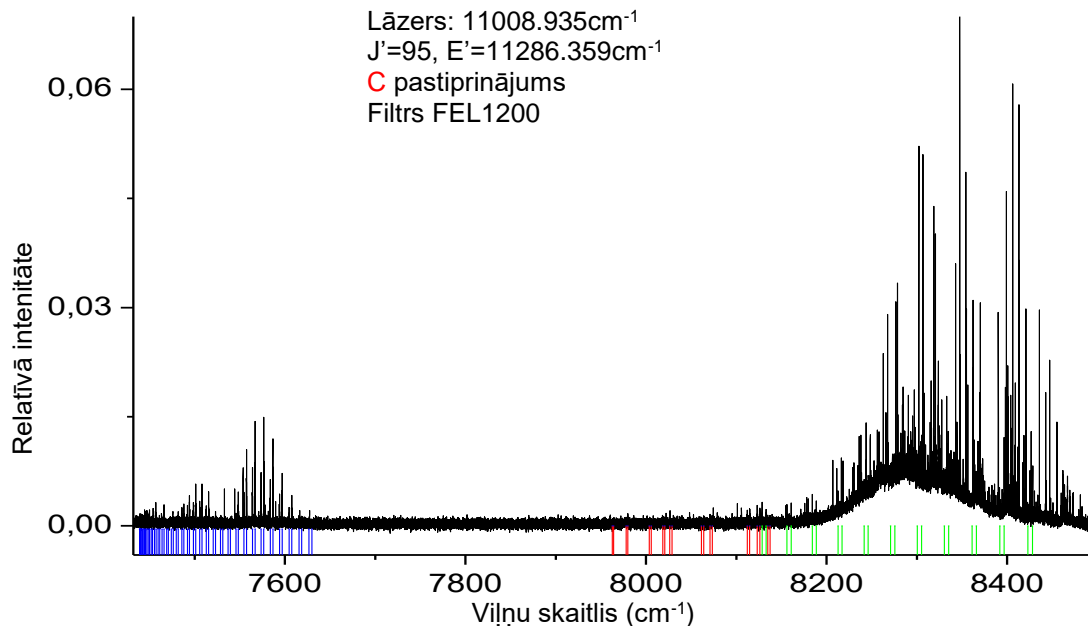
2.11. att. Reģistrētais spektrs bez filtra un ar A pastiprinājumu

Attēlā 2.11. novēroto līniju no līmeņa $J' = 95$, $E' = 11286.359 \text{ cm}^{-1}$ A~b kompleksā uz singletu pozīcijas ir atzīmētas ar sarkanām vertikālām līnijām. Arī šeit fluorescenci uz tripletu novērot nevar, bet fluorescenci uz singletu ir spēcīga.

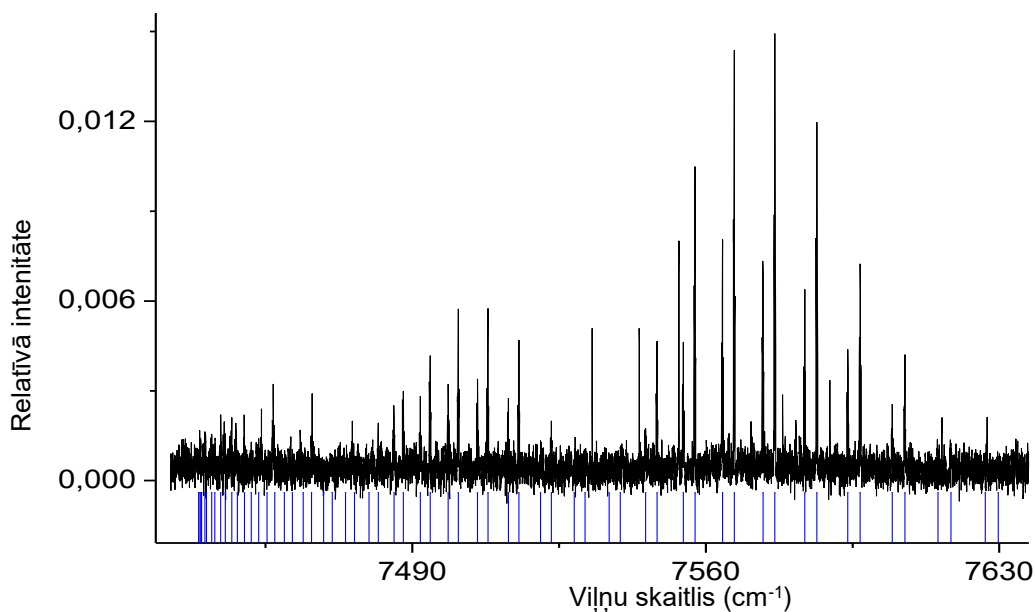


2.12. att. Reģistrētais spektrs ar filtru FEL1100 un ar B pastiprinājumu

Attēlā 2.12. ar sarkanām vertikālām līnijām ir atzīmētas pozīcijas novērotajām līnijām no $J' = 95$ uz singletu, bet ar zilām – uz tripletu.



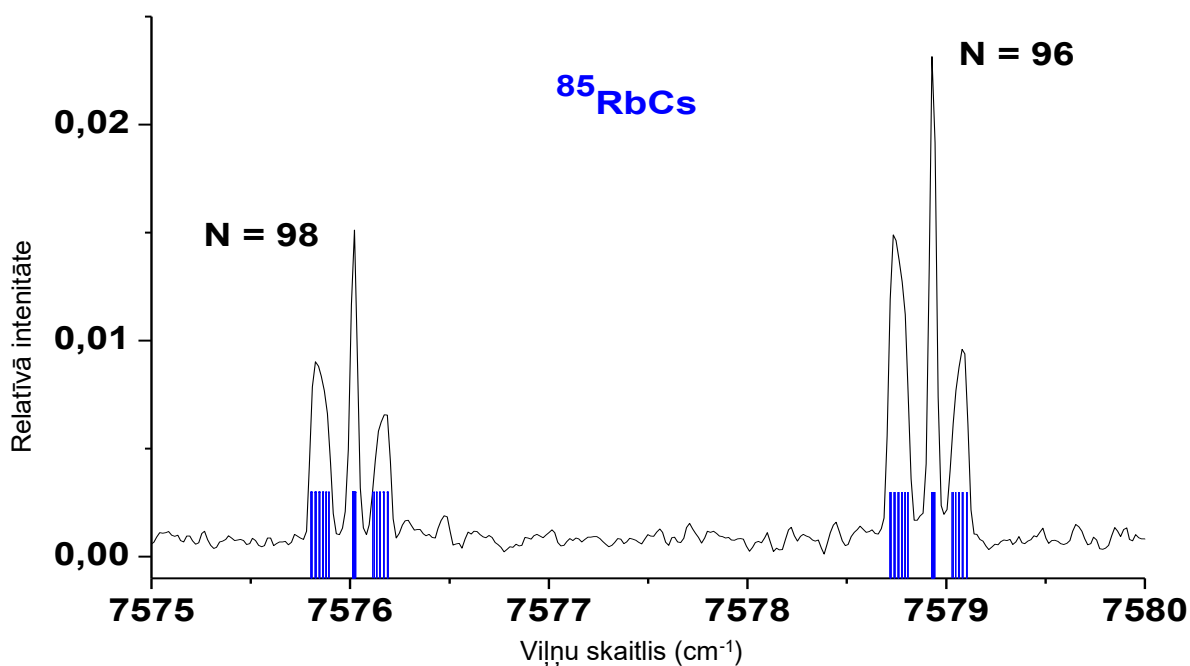
2.13. att. Reģistrētais spektrs ar filtru FEL1200 un ar C pastiprinājumu



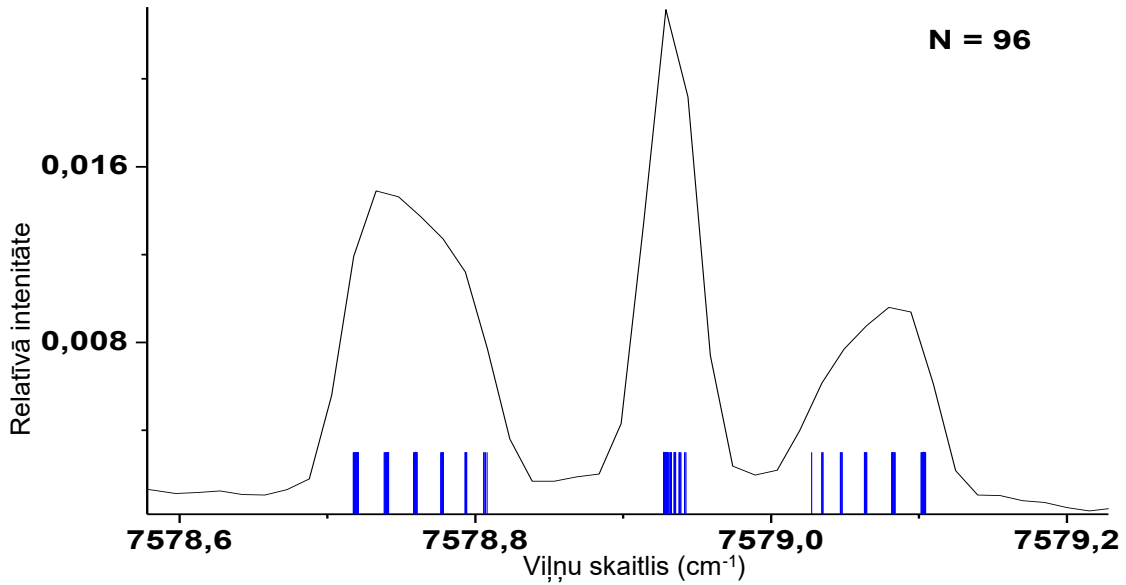
2.14. att. Reģistrētā spektra ar C pastiprinājumu tripleta daļa

Attēlā 2.13. ir redzams, ka ir novērojama fluorescence uz tripletu ne tikai no $J' = 95$, kam līniju pozīcijas atzīmētas ar vertikālām zilām līnijām, bet arī no $J' = 86$, kam līniju pozīcijas atzīmētas ar vertikālām sarkanām līnijām. Līniju pozīcijas no $J' = 95$ uz singletu atzīmētas ar zaļām vertikālām līnijām.

2.3. Supersīkstruktūra



2.15. att. Supersīkstruktūra $^{85}\text{RbCs}$ līnijām. Zilās vertikālās līnijas: teorētiskās sīkstruktūras komponentu pozīcijas



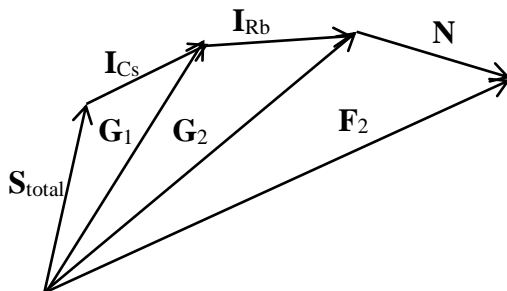
2.16. att. Palielināta līnija ar supersīkstruktūru

Spektros pārejām uz $a^3\Sigma^+$ stāvokli līnijām varēja novērot supersīkstruktūras sašķelšanos, jo šī stāvokļa summārais elektroniskais spins ir 1, bet pārejām uz $X^1\Sigma^+$ supersīkstruktūra nav novērojama, jo šī stāvokļa summārais elektroniskais spins ir 0, līdz ar to sašķelšanās ir ievērojami mazāka. Sārnu metālu dimēros $a^3\Sigma^+$ stāvokļa supersīkstruktūru nosaka Fermī kontakta mijiedarbība [16], kas ir magnētiskā mijiedarbība starp elektroniem un kodoliem. Tā kā kodola magnētiskais moments ir ievērojami mazāks nekā elektrona, tad supersīkstruktūras sašķelšanās ir ļoti neliela. Supersīkstruktūru $a^3\Sigma^+$ stāvoklim ir iespējams aprēķināt zinot Rb un Cs kodolu spinus $I_{Cs} = 7/2$, $I^{85}_{Rb} = 5/2$, $I^{87}_{Rb} = 3/2$ un pieņemot, ka izpildās Hunda saite $b_{\beta S}$, kas nozīmē, ka vispirms tiek ņemta vērā mijiedarbība starp kodolu spinu I un elektronu spinu S , un šim iegūtajam leņķiskajam momentam tikai tad tiek pieskaitīts kodolu rotācijas leņķiskais moments N .

$$S_{pilns} + I_{Cs} = G_1 \quad (28)$$

$$G_1 + I_{Rb} = G_2 \quad (29)$$

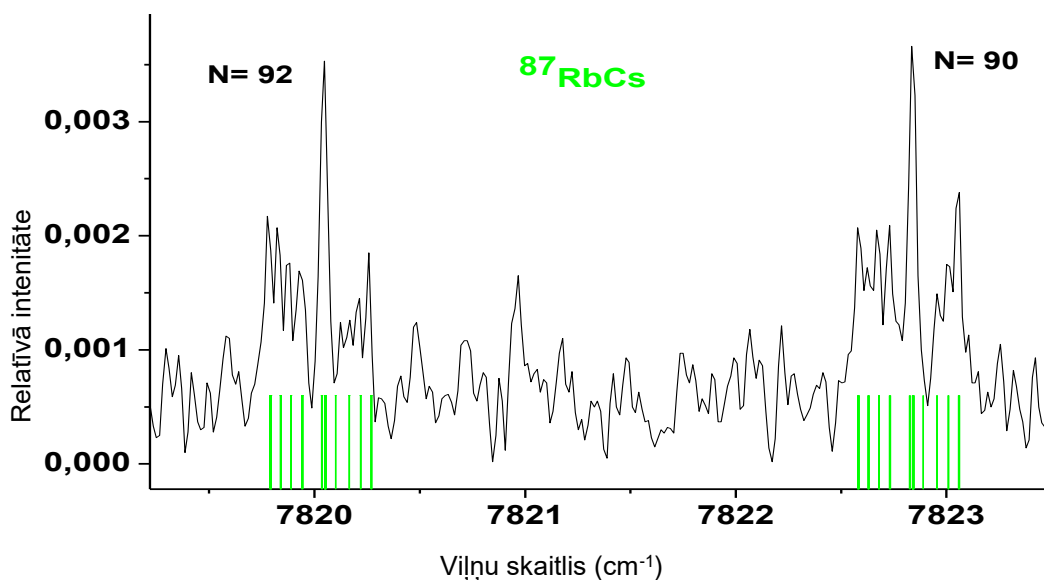
$$G_2 + N = F_2 \quad (30)$$



2.17. att. Supersīkstruktūras veidošanās RbCs molekulā

$^{85}\text{RbCs}$ supersīkstruktūra $a^3\Sigma^+$ līmenim sastāv no 144 līnijām, kas veido trīs grupas. Šajā darbā tiek izmantotas A. Pashov (Sofijas Universitāte) aprēķinātās teorētiskās pozīcijas supersīkstruktūras komponentēm, kas attēlos 2.15., 2.16., un 2.18. ar vertikālām līnijām iezīmētas zem spektra. Supersīkstruktūras atkarība no v'' ir nenozīmīga, kā to rāda pētījumi [9], lai gan tuvu disociācijas robežai nāktos ņemt vērā stāvokļa $a^3\Sigma^+$ mijiedarbību ar $X^1\Sigma^+$ stāvokli. Aprēķinos izmantotās konstantes Fermī kontakta mijiedarbībai ir $A_{Cs} = 0.077\text{cm}^{-1}$; $A_{\text{Rb}}^{85} = 0.0337\text{cm}^{-1}$; $A_{\text{Rb}}^7 = 0.1139\text{cm}^{-1}$ [17].

Tā kā $^{85}\text{RbCs}$ molekulas $a^3\Sigma^+$ stāvoklī visas supersīkstruktūras pārejas uz katru rotācijas līmeni veido trīs grupas no līnijām, kas pārklājas, tad katras grupas ieguldījums kopējā līnijas intensitātē tika noteikts integrējot laukumu zem līnijas profila. Šim nolūkam tika izmantotas tikai līnijas ar signāla pret trokšņa attiecību virs 10, šādu līniju bija 14. Vidējot visus aprēķinus, tika iegūts, ka, normalizējot pret centrālo grupu, katras grupas ieguldījums ir 1.3 kreisajai, 1.0 centrālajai un 0.8 labajai grupai (kā kreisā tiek saukta grupa ar mazāko frekvenci, bet labā – ar lielāko). Līdz ar to visu līniju veidojošo grupu laukumu summa ir 3.1 reizes lielāka nekā centrālās grupas laukums. Tika arī veikts salīdzinājums centrālo pārejas uz tripleta stāvokli grupu laukuma un pīķa augstuma attiecībai ar pārejas uz singleta stāvokli līnijas laukuma un pīķa augstuma attiecību. Šādi tika iegūts, ka tripleta centrālās grupas laukums ir 1.19 reizes lielāks pie vienāda pīķa augstuma. Līdz ar to kopējā tripleta līniju intensitāte tika iegūta reizinot centrālo grupu intensitātes ar 3.69.



2.18. att. Supersīkstruktūra $^{87}\text{RbCs}$ līnijām. Zaļās vertikālās līnijas: teorētiskās sīkstruktūras komponentu pozīcijas

$^{87}\text{RbCs}$ supersīkstruktūra sastāv no 96 līnijām, kas veido deviņas grupas. Arī $^{87}\text{RbCs}$ gadījumā tika veikta integrēšana zem līnijas profila. Šajā gadījumā visu grupu laukumu summa ir 3.0 reizes lielāka par centrālās grupas laukumu.

2.4. Kļūdu novērtējums

Lai novērtētu mērījuma kļūdu, tika iegūts tripleta intensitāšu sadalījums katram no 5 spektriem, kas tika uzņemti pie vienas lāzera frekvences un jaudas. Tad šie intensitāšu sadalījumi tika normēti pret intensīvāko līniju, un tad 6 dubletiem, kuru līnijām bija augstākā signāla pret trokšņa attiecība, tika aprēķināta standartnovirze, ko dalot ar vidējo intensitāti tika iegūta relatīvā kļūda. Aprēķinot vidējo relatīvo kļūdu izmantotajām līnijām, tika iegūti 3.8%.

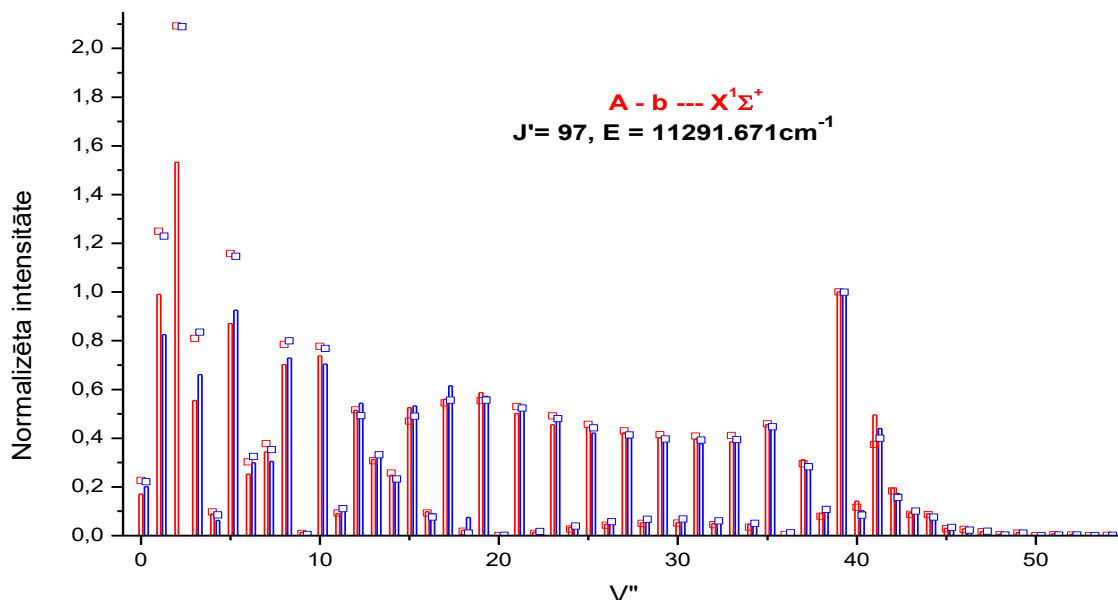
Tika novērtēta kļūda arī laukumu attiecības koeficientam starp centrālo un sānu grupām. Standartnovirze abām grupām tika iegūta 0.10, kas ir 8% no kreisās komponentes un 13% no labās. Savukārt visu grupu laukumu summai, kas normēta pret centrālo grupu, tika iegūta standartnovirze 0.16 jeb 5.1%.

Standartnovirze laukumu attiecības koeficientam $^{87}\text{RbCs}$ gadījumā tika iegūta tikai 0.13, kas nevar tikt uzskatīta par galveno kļūdas avotu, jo šo līniju intensitāte ir ļoti maza līdz ar to fona trokšņa ietekme ir būtiska.

Līdz ar to varam secināt, ka noteikto singleta intensitāšu kļūda ir aptuveni 3.8%, bet tripleta intensitāšu kļūda ir aptuveni 6.4%.

3. REZULTĀTI

3.1. Relatīvie intensitāšu sadalījumi $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+ / a^3\Sigma^+$ progresijās

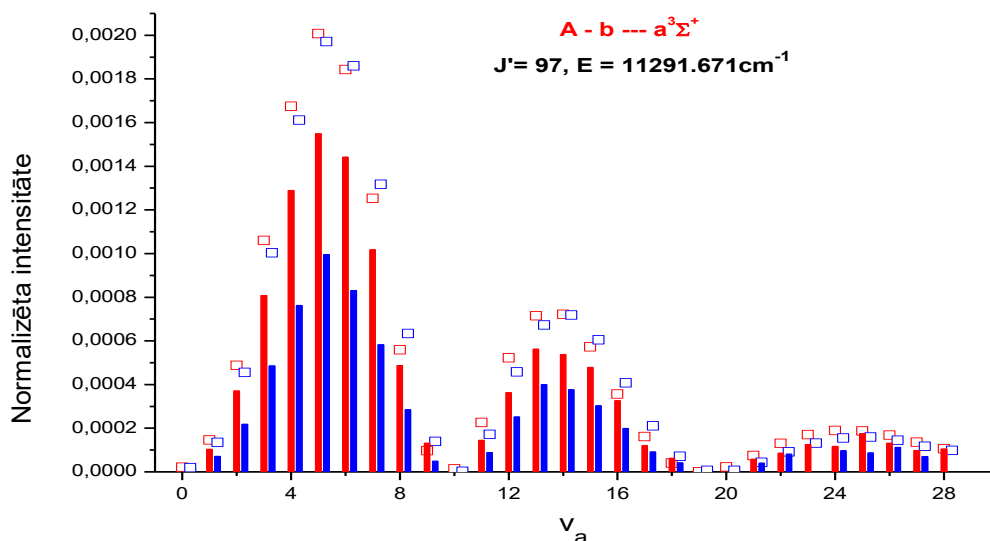


3.1. att. Intensitāšu sadalījums progresijai uz singletu

Attēlā 3.1. parādīts LIF līniju intensitāšu sadalījums $A - b \rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejā no līmeņa no $J' = 97, E = 11291.671 \text{ cm}^{-1}$. Līniju intensitātes ir normētas pret R komponenti $v'' = 39$ pārejai uz $X^1\Sigma^+$ stāvokli, jo, pirmkārt, šai līnijai spektrā ir labākā signāls pret troksni attiecība un, otrkārt, līnijas pozīcija spektrā (ap 9300 cm^{-1}) nodrošina relatīvi mazu detektora spektrālās jutības kļūdu, skat. Att. 2.11. Ar sarkano krāsu apzīmētas R komponentes, bet ar zilo P komponentes. Ar stabiņiem attēlotas eksperimentāli noteiktās intensitātes, bet ar tukšajiem kvadrātiem - A. V. Stoļarova no Lomonosova Maskavas Valsts Universitātes teorētiski aprēķinātās intensitātes. Redzams, ka pie lielākām v'' vērtībām eksperiments labi sakrīt ar teoriju, bet pārejās uz zemākiem v'' eksperimentālās intensitātes sistemātiski ir mazākas par teorētiskajām. No eksperimenta viedokļa to varētu ietekmēt fakts, ka šajā frekvenču diapazonā (ap 11000 cm^{-1}) detektora jutība ir ļoti zema līdz ar to koriģējot intensitātes pēc jutības līknes rodas lielāka kļūda. Šīs sistemātiskās novirzes varētu būt saistītas arī ar pārejas dipola momenta funkcijas neprecizitāti.

Attēlā 3.2. ir parādīts relatīvais intensitāšu sadalījums $A-b \rightarrow a^3\Sigma^+$ pārejā no šī paša līmeņa no $J' = 97, E = 11291.671 \text{ cm}^{-1}$. Intensitāšu skala arī šeit ir normēta uz singleta pārejas intensitāti $v'' = 39$ līmeni. Ņemot vērā supersīkstruktūras komponentu ietekmi pārejās uz $a^3\Sigma^+$, eksperimentālās P,R līniju intensitātes pareizinātas ar koeficientu 3.69 atbilstoši sadaļā

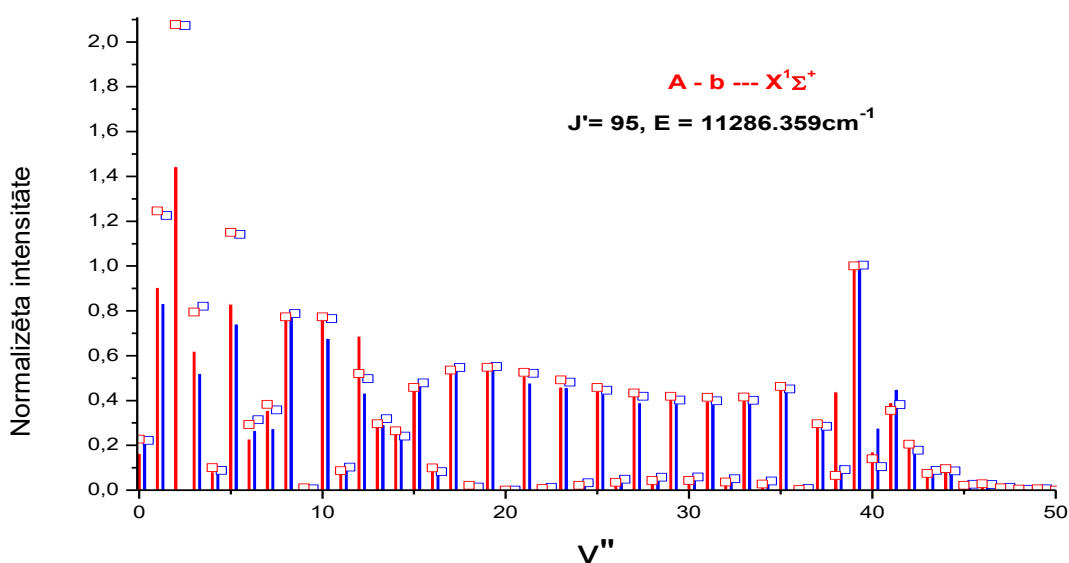
2.3. veiktajai analīzei. Atzīmējams, ka šīs intensitātes ir ļoti mazas salīdzinot ar pārejā uz singleta stāvokli, tādēļ var uzskatīt, ka sakritība starp eksperimentu un teoriju ir apmierinoša.



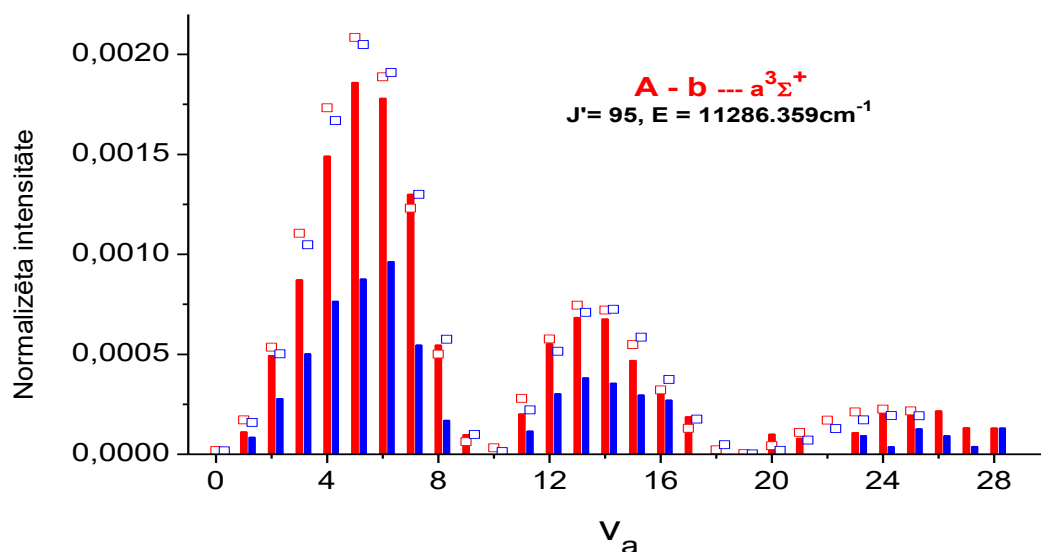
3.2. att. Intensitāšu sadalījums progresijai uz tripletu: eksperiments (stabiņi, sarkanie R, zilie P), teorija (tukšie kvadrāti)

Tomēr, jāatzīmē būtiska eksperimenta nesakritība ar teoriju starp P un R līniju intensitātēm. Kā Att. 3.2. redzams, eksperimentāli dubletā R komponente ir ievērojami lielāka nekā P, bet teorija šādas P,R līniju intensitāšu atšķirības neparedz. Šis efekts pagaidām nav skaidrs. Monogrāfijā [18] ir aprakstīti līdzīgi novērojumi, kas tika skaidroti ar stāvokļu interferences efektu perturbācijas apstākļos.

Šis efekts tika novērots lielākajā daļā spektru LIF pārejās uz tripleta stāvokli, kā, piemēram, tas ir parādīts Att. 3.4. pārejās no līmeņa $J' = 95, E = 11286.350 \text{ cm}^{-1}$

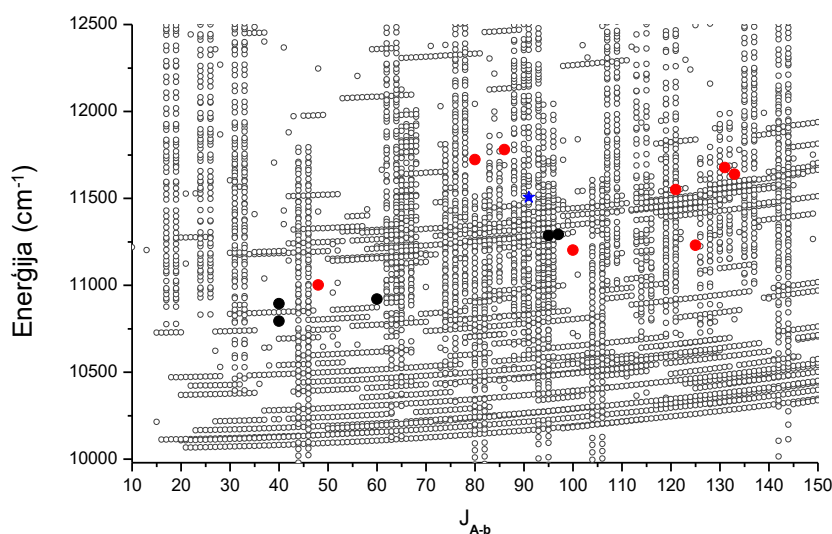


3.3. att. Intensitāšu sadalījums progresijai uz singletu: eksperiments (stabiņi, sarkanie R, zilie P), teorija (tukšie kvadrāti)



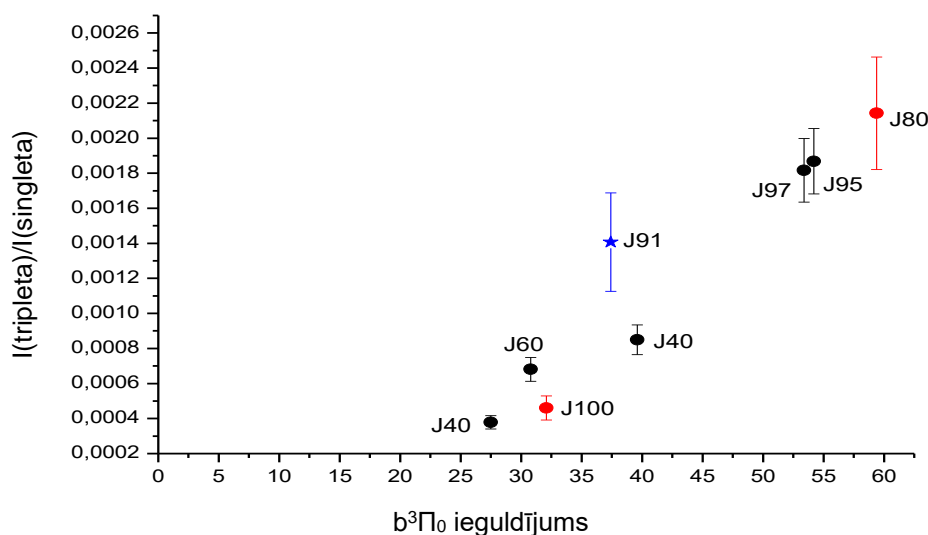
3.4. att. Intensitāšu sadalījums progresijai uz tripletu: eksperiments (stabiņi, sarkanie R, zilie P), teorija (tukšie kvadrāti)

Pavisam šajā pētījumā tika izvēlēti 5 A-b kompleksa līmeņi ar dažādu singlets – triplets samaisīšanās pakāpi no kuriem novērota LIF uz tripleta stāvokli. Papildus analīze atklāja šajos spektros citas progresijas (daudz vājākas un fragmentārākas) no nejausi ierosinātiem līmeņiem. Kopumā šādi nejausi ierosināti līmeņi bija 9. Eksperimenta kopsavilkums pa līmeņiem ir dots Tabulā 3.1. A~b komplekss RbCs molekulā ir labi izpētīts [5], līdz ar to A~b kompleksa līmeņiem ir iespējams aprēķināt katra to veidojošā līmeņa ieguldījumu, skat 5. kolonu tabulā. Kā redzams no tabulas 3.1. $b^3\Pi_0$ stāvokļa piemaisījums šajos līmeņos variējas no apmēram 27% līdz 62%. Vizualizācijai pētīto līmeņu pozīcijas A-b kompleksa enerģiju datu laukā ir parādītas Att. 3.5.



3.5. att. Līmeņi A~b kompleksā no kuriem tika iegūta fluorescence uz tripletu.

Grafikā ar tukšajiem punktiem ir attēloti darbā [5] eksperimentāli novērotie A~b kompleksa līmeņi pētījumā, kas veikts LU Lāzeru centrā. Tikai šie līmeņi ir izvēlēti, lai nepārslogotu Att. 3.5. Ar melnajiem punktiem iezīmēti izvēlētie līmeņi, kuri tika ierosināti, lai novērotu fluorescenci uz tripleta stāvokli. Bet ar sarkaniem punktiem apzīmēti līmeņi, no kuriem arī tika novērota fluorescenci uz tripleta stāvokli no nejauši ierosinātiem līmeņiem. Tā kā šie līmeņi ir ierosināti nejauši, tad no tiem novērotā fluorescenci ir salīdzinoši vāja un fragmentāra. Savukārt ar zilu zvaigzni ir apzīmēts $^{87}\text{RbCs}$ molekulas līmenis, kas arī tika ierosināts nejauši. Kā redzams šie līmeņi grupējas relatīvi plašā enerģiju diapazonā no $10700 - 11700 \text{ cm}^{-1}$ apmēram 1000 cm^{-1} virs $A^1\Sigma^+$ stāvokļa apakšas, kas sākas apmēram no 10000 cm^{-1} .



3.6. att. Intensitāšu attiecība fluorescenci uz tripletu pret fluorescenci uz singletu atkarībā no tripleta piemaisījuma.

Izmantojot Tabulas 3.1. datus ir iespējams attēlot sakarību starp $b^3\Pi_0$ ieguldījumu A~b kompleksa līmenī un summāro intensitāšu attiecību pārejās no šī līmeņa uz $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļiem. Kopējās intensitātes pārejām uz tripletu un uz singletu tika iegūtas saskaitot visu novēroto progresijas līniju intensitātes. Tā kā $b^3\Pi_0$ ir tripleta stāvoklis, tad no tā ir atļautas pārejas uz stāvokli $a^3\Sigma^+$, līdz ar to ir sagaidāms, ka pie lielāka šī līmeņa ieguldījuma, būs lielāka pāreju uz tripletu pret singletu intensitāšu attiecība, kas arī ir novērojams eksperimentālajos rezultātos.

Eksperimenta kopsavilkums pa līmeņiem

Lāzera frekvence (cm ⁻¹)	J'	E _{eksp} (cm ⁻¹)	E _{teor} (cm ⁻¹)	Līmeņu maisījums A/b0 %	I(triplets)/I(singlets)
10787.753	60	10920.997	10920.989	69/31	1.84E-04
	48	11001.749	11001.745	46.5/53	
11008.935	95	11286.359	11286.354	43.8/54.2	5.06E-04
	86	11780.884	11780.88	38.2/61.8	
11007.865	97	11291.671	11291.668	45.7/53.4	4.92E-04
	91	11505.475	11505.47	62.6/37.4	3.81E-04
	80	11722.342	11722.337	40.5/59.4	5.81E-04
	100	11202.879	11202.882	67.9/32.1	1.25E-04
10743.007	40	10793.833	10793.829	72.5/27.5	1.03E-04
10843.555	40	10894.372	10894.369	60.3/39.6	2.30E-04
	125	11230.157	11230.157	72/28	
	133	11638.421	11638.421	39.9/59.9	
	121	11550.602	11550.598	39.9/59.4	
	131	11676.891	11676.891	37.8/61.8	

3.2. Rezultātu kopsavilkums

1. Reģistrētas lāzer-inducētās fluorescences $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$ pārejas no 14 A~b kompleksa līmeņiem.
2. Iegūti relatīvie intensitāšu sadalījumi pārejām no 8 līmeņiem uz $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļiem.
3. Novērtēta singleta – tripleta pāreju sazarosšanās 8 A~b kompleksa līmeņiem.
4. Salīdzinot ar teoriju relatīvos intensitāšu sadalījumus LIF progresijās ir iegūta apmierinoša sakritība.

Pētījuma rezultāti prezentēti divās starptautiskās konferencēs: [19] [20]

SECINĀJUMI

1. Pētījums apstiprina, ka RbCs molekulā spontānās pārejas $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$ ir ārkārtīgi vājas, bet sistemātiski novērojamas, nodrošinot noteiktus eksperimenta apstākļus.
2. Novērotās dubleta P,R komponentu intensitāšu atšķirības pārejās uz tripleta stāvokli var stimulēt turpmākos pētījumus, gan eksperimentālos, gan teorētiskos, un veicina padziļinātu izpratni par perturbācijām RbCs molekulā.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

- [1] A. Pashov, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel un E. Tiemann, «Potentials for modeling cold collisions between Na (3S) and Rb (5S) atoms,» *Phys. Rev. A*, sēj. 72, nr. 062505, pp. 1.-10., 2005.
- [2] O. Docenko, M. Tamanis, J. Zaharova, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel un E. Tiemann, «The coupling of the $X1\Sigma^+$ and $a3\Sigma^+$ states of the atom pair Na + Cs and modelling cold collisions,» *J. Phys. B*, sēj. 39, pp. S929.-S943, 2006.
- [3] A. Pashov, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel un E. Tiemann, «The coupling of the $X1\Sigma^+$ and $a3\Sigma^+$ states of KRb,» *Phys. Rev. A*, sēj. 76, nr. 022511, pp. 1.-10., 2007.
- [4] I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk un A. V. Stolyarov, «Modeling of the $X1\Sigma^+, a3\Sigma^+ - E(4)1\Sigma^- - X1\Sigma^+(v=0, J=0)$ optical cycle for ultracold KCs molecule production,» *Phys. Rev. A*, sēj. 85, nr. 062520, p. 1.10., 2012.
- [5] A. Kruzins, K. Alps, O. Docenko, I. Klincare, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk un A. V. Stolyarov, «Extended Fourier-transform spectroscopy studies and deperturbation analysis of the spin-orbit coupled $A1\Sigma^+$ and $b3\Pi$ states in RbCs,» *J. Chem. Phys.*, sēj. 141, nr. 184309, pp. 1.-13., 2014.
- [6] W. Demtröder, *Atoms, Molecules and Photons*, Berlin: Springer, 2006.
- [7] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*, Princeton: D. Van Nostrand Company, Inc., 1950.
- [8] A. R. Allouche, M. Korek, K. Fakherddin, A. Chaalan, M. Dagher, F. Taher un M. Aubert-Frécon, «Theoretical electronic structure of RbCs revisited,» *J. Phys. B*, sēj. 33, nr. 12, p. 2307, 2000.
- [9] R. Ferber, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, H. Knöckel, E. Tiemann un A. Pashov, « $X1\Sigma^+$ and $a3\Sigma^+$ states of the atom pair K+Cs studied by Fourier-transform spectroscopy,» *Phys. Rev. A*, sēj. 80, nr. 062501, pp. 1.-9., 2009.
- [10] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel un E. Tiemann, «Singlet and triplet potentials of the ground-state atom pair Rb+Cs studied by Fourier-transform spectroscopy,» *Phys. Rev. A*, sēj. 83, nr. 052519, pp. 1.-10., 2011.
- [11] M. Masters, J. Huennekens, W.-T. Luh, L. Li, A. M. Lyyra, K. Sando, V. Zafiropulos un W. C. Stwalley, «Bound-free $13\Pi \rightarrow 13\Sigma^+$ emission from the NaK molecule: Determination of the $13\Sigma^+$ repulsive wall above the dissociation limit,» *J. Chem. Phys.*,

- sēj. 92, nr. 10, pp. 5801-5813, 1990.
- [12] O. Martinsons, «NaCs molekulas A(1)Sigma(+) –b(3)Pi kompleksa spektroskopija ar Furjē transformāciju metodi: maģistra darbs.,» Latvijas Universitāte, Rīga, 2008.
- [13] *IFS-125HR (Bruker) User manual*, 2006.
- [14] K. Alps, «Lāzeru inducētās fluorescences Furjē transformācijas spektru analīze RbCs molekulā: A –b kompleksa izpēte: maģistra darbs.,» Latvijas Universitāte, Rīga, 2013.
- [15] Hamamatsu, [Tiešsaiste]. Available:
https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/g12180_series_kird1121e.pdf.
- [16] S. Kasahara, T. Ebi, M. Tanimura, H. Ikoma, K. Matsubara, M. Baba un H. Kato, «High-resolution laser spectroscopy of the X1S1 and (1)3S1 states of 23Na85Rb molecule,» *J. Chem. Phys.*, sēj. 105, nr. 5, pp. 1341-1347, 1996.
- [17] A. A. Radzig un B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*, Berlin: Springer, 1985.
- [18] H. Lefebvre-Brion un R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, Orlando: Academic Press, Inc., 1986.
- [19] V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, A. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk un A. V. Stolyarov, «Observation and analysis of laser-induced fluorescence (A1Σ+ - b3Π) → a3Σ+ spectra in the RbCs molecule,» *ECAMP13*, Florence, 2019.
- [20] V. Krūmiņš, A. Krūziņš, M. Tamanis un R. Ferbers, «Lāzeru inducētās fluorescences no A-b kompleksa uz tripleta pamatstāvokli novērošana un analīze RbCs molekulā,» *Latvijas Universitātes 77. Starptautiskā zinātniskā konference*, Rīga, 2019.

PATEICĪBAS

Vēlētos pateikties darba vadītājam Mārim Tamanim par ieguldīto laiku, enerģiju un pacietību gan skaidrojot teoriju, gan dodot norādījumus par darbu, gan palīdzot ar spektru apstrādi, gan visu pārējo.

Vēl vēlos pateikties laboratorijas vadītājam Ruvinam Ferberam par iespēju izstrādāt šo bakalaura darbu MOLPOL laboratorijā.

Arī vēlos pateikties Artim Krūziņam un Aigaram Znotiņam par iemācīšanu apieties ar iekārtām un palīdzību to izmantošanā, kā arī palīdzību un atbalstu daudzos citos gadījumos. Paldies arī citiem lāzercentra kolēģiem, kas man ir palīdzējuši un mani atbalstījuši.

Pateicos arī Gintam Salnājam un Vītoli fondam par stipendiju.

Pateicos arī mammai un vecmāmiņai par ļoti lielo atbalstu un to, ka tik tālu esmu nonācis.

Un paldies arī visiem, kuri man jebkad ir jebkādā veidā palīdzējuši.

Bakalaura darbs "Lāzer-inducētās fluorescences pāreju no A-b kompleksa uz (1)3Sigma(+) stāvokli novērošana un analīze RbCs molekulā" izstrādāts LU Fizikas, matemātikas un optometrijas fakultātē.

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

Autors: _____ Valts Krūmiņš

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: vadošais pētnieks Dr.h.phys. Māris Tamanis _____ 28.05.2019

Recenzents: docents Dr. phys. Ģirts Barinovs

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā __. __. 2019.

Dekāna pilnvarotā persona: _____

(vārds, uzvārds un paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē

06.06.2019. prot. Nr. __

Komisijas sekretārs/-e: _____

(vārds, uzvārds un paraksts)