

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS
FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**ELEKTRONISKO PĀREJU UZ ZEMĀKO TRIPLETA
STĀVOKLI $a^3\Sigma(+)$ REĢISTRĀCIJA UN ANALĪZE RbCs
UN Kcs MOLEKULĀS**

MAĢISTRA DARBS

Autors: Valts Krūmiņš

Studenta apliecības Nr.: 19084

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

RĪGA 2021

ANOTĀCIJA

Maģistra darbā tika pētītas pārejas no sajauktiem ierosinātiem elektroniskiem stāvokļiem uz $a^3\Sigma^+$ stāvokli RbCs un KCs molekulās. Pielietojot lāzeru inducētās fluorescences (LIF) augstas izšķirtspējas Furjē transformāciju spektroskopiju, RbCs molekulā ir novērotas un analizētas pārejas no $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ kompleksa uz $a^3\Sigma^+$, kas ļauj pārlicināties par aprēķināto $A \sim b$ kompleksa viļņu funkciju precizitāti, kā arī pārbaudīt pārejas dipola momenta funkciju aprēķinu korektumu. KCs molekulā tika novērotas LIF pārejas no $c^3\Sigma^+$ stāvokļa uz $a^3\Sigma^+$ stāvokli. Tas ļāva noteikt $c^3\Sigma^+$ stāvokļa līmeņu enerģijas, kas nepieciešams šī stāvokļa potenciāla iegūšanai. Pāreja $c^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ tika izmantota arī spektru reģistrācijai uz $a^3\Sigma^+$ stāvokļa atgrūšanās daļu virs disociācijas robežas, kas dod informāciju par šī stāvokļa potenciālu šajā diapazonā.

ABSTRACT

Transitions from excited mixed electronic states to the state $a^3\Sigma^+$ in RbCs and KCs were investigated in this thesis. Laser-induced fluorescence (LIF) high resolution Fourier transformation spectroscopy was used in RbCs molecule to register and analyze transitions from $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ complex to $a^3\Sigma^+$. That allows to check accuracy of the calculated $A \sim b$ complex wave functions as well as to check correctness of transition dipole moment calculations. LIF transitions from state $c^3\Sigma^+$ to state $a^3\Sigma^+$ were recorded in KCs molecule. That allowed finding out the energies of levels of the $c^3\Sigma^+$ state, that are necessary for construction of a potential for this state. Transition $c^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ was also used for registration of spectra to the repulsive part above the dissociation limit of the $a^3\Sigma^+$ state. That provides information about the potential of this state in this range.

SATURS

ANOTĀCIJA.....	1
ABSTRACT	2
APZĪMĒJUMU SARAĶSTS	5
IEVADS	6
1. FIZKĀLO LIELUMU SKAIDROJUMS.....	8
1.1. Hunda saites	9
1.2. Izvēles likumi.....	10
1.3. Pārejas intensitātes	11
1.4. Supersīkstruktūra	11
2. EKSPERIMENTĀLĀS IEKĀRTAS APRAKSTS.....	12
2.1. Eksperimentālā iekārta.....	12
3. LĀZERA INDUCĒTĀS FLUORESCENCES PĀREJU $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ UN $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$ REĢISTRĀCIJA RbCs MOLEKULĀ UN TO ANALĪZE	14
3.1. Literatūras apskats	14
3.2. Eksperiments.....	15
3.3. Spektru reģistrācija un analīze	15
3.4. Relatīvo intensitāšu sadalījuma progresijās un tripleta/singleta pāreju sazaršanās attiecību noteikšana	19
3.5. Rezultāti	23
4. $c^3\Sigma^+$ STĀVOKLIS KCs MOLEKULĀ	25
4.1. Literatūras apskats	25
4.2. Eksperiments.....	26
4.3. Spektru analīze.....	27
4.4. Rezultāti	32
5. PĀREJAS UZ STĀVOKĻA $a^3\Sigma^+$ NESAISTĪTO ATGRŪŠANĀS DAĻU	36
5.1. Literatūras apskats	36
5.2. Eksperiments.....	36
5.3. Spektru piemēri.....	37

5.4. Rezultāti	41
6. SECINĀJUMI	42
6.1. Publicēšana	42
6.2. Darba autora ieguldījums	43
IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI	44
PATEICĪBAS	47

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

LIF – lāzer-inducētā fluorescence

FT – Furjē transformācija

SSS - supersīkstruktūra

IEVADS

Maģistra darbā pētītas lāzer-inducētās fluorescences (LIF) pārejas uz pirmo (zemāko) tripleta $a^3\Sigma^+$ stāvokli RbCs un KCs molekulās no ierosinātiem elektroniskiem stāvokļiem, kuriem piemīt gan singleta stāvokļa, gan tripleta stāvokļa īpašības. Smagās molekulās, tai skaitā RbCs un KCs molekulās, pavisam “tīri” stāvokļi ir retums. Tas paver iespējas pielietot lāzeru starojumu, lai molekulas no singleta pamatstāvokļa ierosinātu kādā no samaisītiem stāvokļiem un novērotu fluorescences pārejas uz tripleta, singleta, vai vienlaicīgi uz abiem stāvokļiem.

Maģistra darbā risinātas vairākas problēmas. Viena no tām ir LIF pāreju $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$ un $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ reģistrācija un analīze RbCs molekulā. Singleta $A^1\Sigma^+$ un tripleta $b^3\Pi$ stāvokļi RbCs molekulā ir tik spēcīgi samaisīti spin-orbitālās mijiedarbības dēļ, ka tos var aprakstīt tikai kā vienotu $A\sim b$ kompleksu. Jāatzīmē, ka RbCs molekulas $A\sim b$ komplekss ir ļoti labi izpētīts mūsu grupas darbos, skat. [1] [2]. Vienkāršības dēļ šīs pārejas apzīmēsim kā $A\sim b \rightarrow a$ un $A\sim b \rightarrow X$ pārejas. Līdz šim šāda tipa pārejas ir novērotas tikai NaK molekulā. Viens no iemesliem varētu būt procesa $A\sim b \rightarrow a$ ļoti mazā varbūtība elektroniskās pārejas dipola momenta d_{ba} mazo vērtību dēļ. Maģistra darbā ir pierādīts, ka, rūpīgi plānojot eksperimentu, šīs pārejas ir iespējams novērot arī citās molekulās, konkrēti RbCs molekulā. Mūsu mērķis bija eksperimentāli noteikt pāreju $A\sim b \rightarrow a$ un $A\sim b \rightarrow X$ relatīvo intensitāšu attiecības progresijās ar kopīgu augšējo ierosināto svārstību-rotācijas līmeni, kā arī summāro tripleta un singleta progresiju intensitāšu attiecības, un eksperimentālos rezultātus salīdzināt ar teorētiskiem aprēķiniem. Eksperimentā LIF spektri tika reģistrēti ar augstas izšķiršanas spējas Furjē transformāciju spektrometru, kas nodrošināja viennozīmīgu LIF progresiju identifikāciju sarežģītos spektros, kā arī ļāva veikt korektus līniju intensitāšu mērījumus. Maģistra darbs ir turpinājums manam bakalaura darbam “Lāzer-inducētās fluorescences pāreju no $A\sim b$ kompleksa uz $(1)3\Sigma(+)^+$ stāvokli novērošana un analīze RbCs molekulā”, kas tika aizstāvēts 2019. gadā. Darba turpinājumā ir precizēta iekārtas spektrālās jutības līkne, veikta atkārtota līniju intensitāšu analīze un iegūti spektrālo līniju relatīvo intensitāšu sadalījumi progresijās uz X un a stāvokļiem atsevišķi, kā arī iegūta summārā pāreju triplets/singlets sazaršanās attiecība. Eksperimentālie rezultāti salīdzināti ar diviem ar dažādu metodoloģiju veiktiem teorētiskiem aprēķiniem Maskavas Valsts universitātē (A. Stoļarovs) un Sanktpēterburgas kodolfizikas institūtā (A. Zaicevskis).

Nākamā problēma, kas risināta maģistra darbā, saistīta ar KCs molekulas spektroskopiskiem pētījumiem, konkrēti, LIF pāreju no trešā ierosinātā tripleta $c^3\Sigma^+$ stāvokļa uz pirmo ierosināto $a^3\Sigma^+$ stāvokli reģistrāciju un analīzi. Tripleta $c^3\Sigma^+$ stāvoklis spin-orbitālās

mijiedarbības dēļ ir sajaukts ar singleta $B^1\Pi$ stāvokli, tādēļ ir iespējams to ierosināt no singleta pamatstāvokļa. Motivācija šī pētījuma veikšanai ir divējāda. KCs molekulas $a^3\Sigma^+$ stāvokļa potenciāla saistītā daļa, t.i. potenciālā bedre, ir detalizēti izpētīta mūsu grupas darbos [3] [4], bet nesaistītā daļa virs disociācijas robežas tiek iegūta ekstrapolējot potenciālu uz maziem starpkodolu attālumiem R , kas var radīt būtiskas neprecizitātes. Reģistrējot LIF pārejas no saistītā $c^3\Sigma^+$ stāvokļa uz $a^3\Sigma^+$ stāvokļa potenciāla daļu virs tā disociācijas robežas no eksperimenta ir iespējams rekonstruēt šī stāvokļa potenciāla nesaistīto atgrūšanās daļu pie ļoti maziem R . Šīm, tā sauktajām “saistītas - nesaistītas” (angļu termins “bound-free”) pārejām raksturīgs nepārtraukts spektrs ar oscilējošu intensitāšu sadalījumu, kura formu nosaka gan augšējā, gan apakšējā stāvokļa potenciāls un pārejas dipola moments d_{ca} . Augšējais $c^3\Sigma^+$ stāvoklis KCs molekulā ir pētīts darbā [5], bet, jau uzsākot mūsu pētījumu, kļuva skaidrs, ka šajā darbā iegūtais $c^3\Sigma^+$ stāvokļa potenciāls neļauj iegūt pietiekoši precīzas svārstību viļņu funkcijas, lai aprakstītu novērotās oscilācijas intensitāšu sadalījumus. Tādēļ tika izvirzīts uzdevums maģistra darbā reģistrēt iespējami daudz $c^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ pāreju LIF spektrus, lai papildinātu esošo datu klāstu par $c^3\Sigma^+$ stāvokļa svārstību-rotācijas termu vērtībām, kas perspektīvā ļautu uzlabot $c^3\Sigma^+$ stāvokļa potenciālu. Bez tam, tika dots uzdevums noteikt optimālos eksperimenta apstākļus (ierosināmie svārstību-rotācijas līmeņi, lāzera frekvences u.t.t.) oscilējošā nepārtrauktā LIF signāla reģistrācijai.

Maģistra darbā tika izvirzīti sekojoši uzdevumi:

1. RbCs molekulā reģistrēt LIF spektrus pārejās $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ un $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$ un eksperimentāli noteikt relatīvos intensitāšu sadalījumus progresijās, kā arī pilnās intensitāšu attiecības šajās pārejās;
2. KCs molekulā reģistrēt un analizēt LIF spektrus $c^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ pārejā un noteikt $c^3\Sigma^+$ stāvokļa termu enerģijas;
3. Reģistrēt LIF pārejas $c^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ uz $a^3\Sigma^+$ stāvokļa atgrūšanās daļu virs disociācijas robežas un veikt to analīzi.

Visi formulētie uzdevumi ir izpildīti un to izpildes gaita izklāstīta maģistra darba oriģinālajā daļā.

1. FIZKĀLO LIELUMU SKAIDROJUMS

Šajā nodaļā informācija izklāstīta izmantojot grāmatas [6] un [7].

Molekulas var aprakstīt ar Šrēdingera vienādojumu

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

Kur \mathbf{H} ir molekulas pilnais Hamiltoniānis, ψ – līmeņa viļņu funkcija un E - līmeņa enerģija.

Šrēdingera vienādojumu ar pilno Hamiltoniāni nav iespējams analītiski atrisināt. Lai to būtu iespējams risināt, tiek lietoti tuvinājumi. Viens no galvenajiem tuvinājumiem ir Borna – Openhaimera jeb adiabatiskais tuvinājums, kas ļauj atdalīt elektronu viļņu funkciju ψ_{el} un kodolu viļņu funkciju, ko vēl var sadalīt svārstību ψ_v un rotācijas ψ_{rot} viļņu funkcijās, jo elektronu pārkārtošanās notiek daudz ātrāk nekā kodolu, kā arī svārstības daudz ātrāk nekā rotācija.

$$\psi \approx \psi_{BO} = \psi_{el} \psi_{kod} = \psi_{el} \psi_v \psi_{rot} \quad (2)$$

Tas ļauj rēķināt atsevišķi Šrēdingera vienādojumu elektroniem un kodoliem.

$$\mathbf{H}_{el}\psi_{el} = U_{el}\psi_{el} \quad (3)$$

$$\mathbf{H}_{kod}\psi_{kod} = E_{ad}\psi_{kod} \quad (4)$$

Kur \mathbf{H}_{el} ir elektroniskais Hamiltoniāns, U_{el} ir starpatomu potenciāls, kas atkarīgs no starpkodolu attāluma, E_{ad} ir pilnā enerģija adiabatiskajā tuvinājumā, \mathbf{H}_{kod} ir svārstību – rotācijas Hamiltoniāns

$$\mathbf{H}_{kod} = -\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar}{2\mu R^2} [J(J+1) - \Omega^2 + f] + U_{el} \quad (5)$$

Tas ļauj iegūt radiālo Šrēdingera vienādojumu

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar}{2\mu R^2} [J(J+1) - \Omega^2 + f] + U_{el} \right] \psi_{kod} = E_{ad}\psi_{kod} \quad (6)$$

Kur J ir rotācijas kvantu skaitlis, bet v svārstību. Savukārt f var iegūt attiecīgi Hunda a un c saites gadījumā kā

$$f^a = S(S+1) - \Sigma^2 + L(L+1) - \Lambda^2 \quad (7)$$

$$f^c = J_a(J_a+1) - \Omega^2 \quad (8)$$

Vienādojumu (8) var arī aplūkot kā daļiņu, kas kustās efektīvajā potenciālā

$$U_{eff} = U_{el} + \frac{\hbar}{2\mu R^2} [J(J+1) - \Omega^2 + f] \quad (9)$$

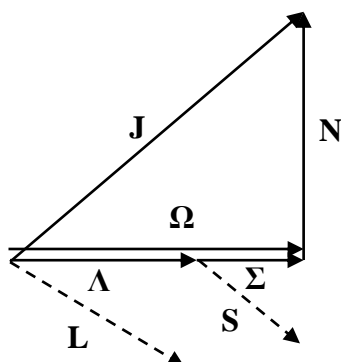
Šī efektīvā potenciāla iegūšana ļauj aprakstīt svārstību – rotācijas līmeņus un aprēķināt to enerģijas.

Molekulās ar smagiem atomiem ierosinātajiem stāvokļiem Borna – Openhaimera tuvinājums ne vienmēr izpildās, līdz ar to parādās perturbācijas. Perturbācijas var iedalīt

sistemātiskajās perturbācijās, kas ir stāvokļu sajaukšanās, un lokālajās perturbācijās, kas ietekmē tikai konkrētus līmeņus, kam ir spēcīga mijiedarbība ar kāda cita stāvokļa līmeni.

1.1. Hunda saites

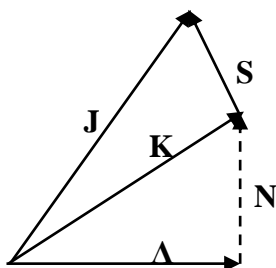
Darbā izmantotie stāvokļu apzīmējumi atbilst Hunda a saitei. Tā strādā, ja elektronu spina S un orbitālā leņķiskā momenta L mijiedarbība ar starpkodolu asi ir daudz spēcīgāka nekā ar kodolu rotācijas leņķisko momentu N . Tas nozīmē, ka L un S projekcijas uz starpkodolu asi, attiecīgi Λ un Σ ir labi kvantu skaitļi. Līdz ar to pilnais leņķiskais moments J ir iegūstams, saskaitot pilno elektronu leņķisko momentu Ω ar N . Tā ilustrāciju skatīt attēlā 1.1.



1.1.att. Hunda saites a mijiedarbības shēma

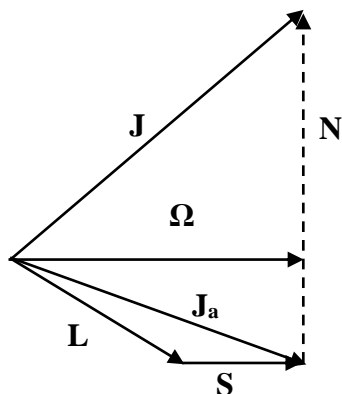
Molekulu elektroniskos stāvokļus apzīmē ar $^{2S+1}\Lambda$, kur Λ tiek apzīmēts ar lielo grieķu alfabēta burtu atbilstoši Σ , ja $\Lambda=0$, Π , ja $\Lambda=1$, Δ , ja $\Lambda=2$. Ar latīņu burtiem tiek norādīts, kurš pēc kārtas tas ir ierosinātais stāvoklis. Singleta stāvokļus apzīmē ar lielajiem burtiem, pamatstāvokli apzīmējot ar X un ierosinātos stāvokļus ar $A, B, C\dots$ savukārt tripleta stāvokļus ar mazajiem burtiem – $a, b, c\dots$

Hunda b saites apraksts ir izmantojams, kad S nav saistīts ar starpkodolu asi, tad neeksistē Ω , bet Λ un N veido K , kas kopā ar S veido J . Mijiedarbības shēmu skatīt attēlā 1.2.



1.2.att. Hunda saites b mijiedarbības shēma

Smagās molekulās tuvāk realitātei atbilst Hunda c saite. Tās gadījumā mijiedarbība starp **L** un **S** ir spēcīgāka par mijiedarbību ar starpkodolu asi katram no tiem. Līdz ar to tie kopā veido **J_a**, kura mijiedarbība ar starpkodolu asi veido **Ω**.



1.1.att. Hunda saites c mijiedarbības shēma

1.2. Izvēles likumi

Svarīgs parametrs līmeņu raksturojumā ir paritāte. Tā raksturo to, vai viļņu funkcija ir simetriska vai antisimetriska pret sākumpunktu. Līmeņus, kuru viļņu funkcijas zīme mainās, nomainot zīmi visām koordinātām, apzīmē ar -, bet, ja nemainās, tad ar +.

Paritātei ir izvēles likums, ka notiek tikai pārejas starp līmeņiem ar pretēju paritāti.

Eksistē dažādi iedalījumi, kurus visus sauc par paritāti, kas atšķiras ar to, uz ko iedarbojas inversijas operators:

- 1) Pilnā paritāte, kur tiek aplūkota inversija pilnajai viļņu funkcijai. Izvēles likums attiecas uz šo paritāti.
- 2) Iedalījums e un f līmeņos, kur + līmeņi ir e un – līmeņi ir f. Tā ir pilnā paritāte, izņemot rotācijas faktoru $(-1)^J$.
- 3) Elektronisko viļņu funkciju simetrija stāvokļiem $\Lambda=0$. Tad tos attiecīgi apzīmē kā Σ^+ vai Σ^- stāvokļus.

Citi izvēles likumi ir saistīti ar leņķiskā momenta kvantu skaitļiem. Elektriskā dipola pārejās vienmēr izpildās

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (10)$$

Pārejas, kur $\Delta J = 0$, apzīmē ar Q, savukārt $\Delta J = -1$ un $\Delta J = +1$ attiecīgi apzīmē ar P un R. Ņemot vērā paritātes izvēles likumu, redzams, ka Q pārejas var notikt tikai no f līmeņiem un PR pārejas tikai no e līmeņiem.

Ja Λ ir labs kvantu skaitlis, tad izpildās arī izvēles likums

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad (11)$$

Un ja Σ ir labs kvantu skaitlis, tad izpildās

$$\Delta\Sigma = 0 \quad (12)$$

Tā kā Hunda saites ir idealizācija, tad pēdējie 2 izvēles likumi nav stingri.

1.3. Pārejas intensitātes

Pārejas intensitātes elektriskā dipola pārejās ir iespējams aprēķināt, izmantojot

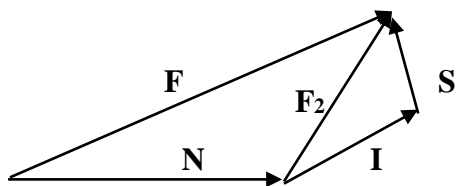
$$I_{ik} \sim \nu^4 M_{ik}^2 \quad (13)$$

$$M_{ik} = \int \psi_{kod_i}^* \left[\int \psi_{kod_i}^*(q\mathbf{r}) \psi_{kod_k} \right] \psi_{kod_k} d\mathbf{r} = \langle \psi_{kod_i} | d_{ik} | \psi_{kod_k} \rangle \quad (14)$$

Kur M_{ik} ir pārejas matricas elements pārejai starp līmeni i un k , ψ_{kod} ir kodolu viļņu funkcija, ψ_{el} - elektronu viļņu funkcija un d_{ik} pārejas dipola moments. Pārejas intensitāte ir atkarīga no pārejas dipola momenta un kodolu svārstību viļņu funkcijas, bet atkarība no rotācijas ir nenozīmīga. Integrējot svārstību viļņu funkciju pārklāšanos, tiek iegūts Franka-Kondona faktors.

1.4. Supersīkstruktūra

Supersīkstruktūras sašķelšanos nosaka Fermī kontakta mijiedarbība atomos. Leņķisko momentu mijiedarbības var aprakstīt izmantojot Hunda saiti $b_{\beta S}$. Tās gadījumā vispirms tiek ņemta vērā mijiedarbība starp elektronu spiniem \mathbf{S} un kodolu spiniem \mathbf{I} , veidojot leņķisko momentu \mathbf{F}_2 , un pēc tam tas mijiedarbojas ar kodolu rotācijas leņķisko momentu \mathbf{N} , veidojot kopējo leņķisko momentu \mathbf{F} . Mijiedarbības shēmu var redzēt attēlā 1.4.

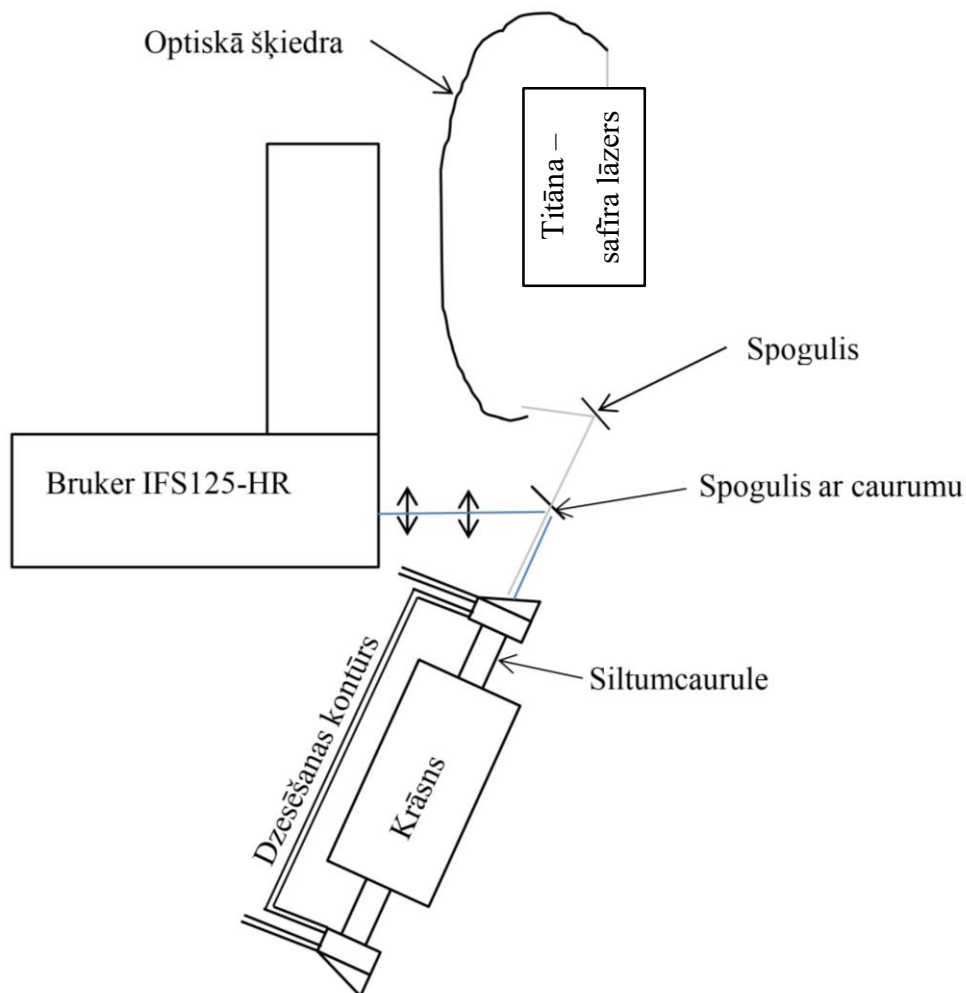


1.4.att. Hunda saites $b_{\beta S}$ mijiedarbības shēma

2. EKSPERIMENTĀLĀS IEKĀRTAS APRAKSTS

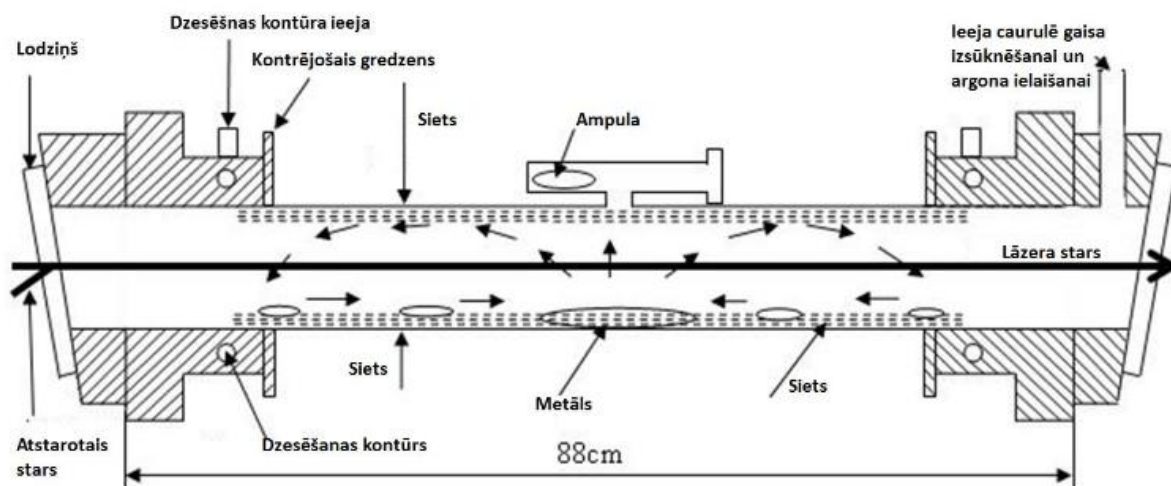
2.1. Eksperimentālā iekārta

Eksperiments tika veikts ar 2.1. attēlā shematiski attēloto iekārtu.



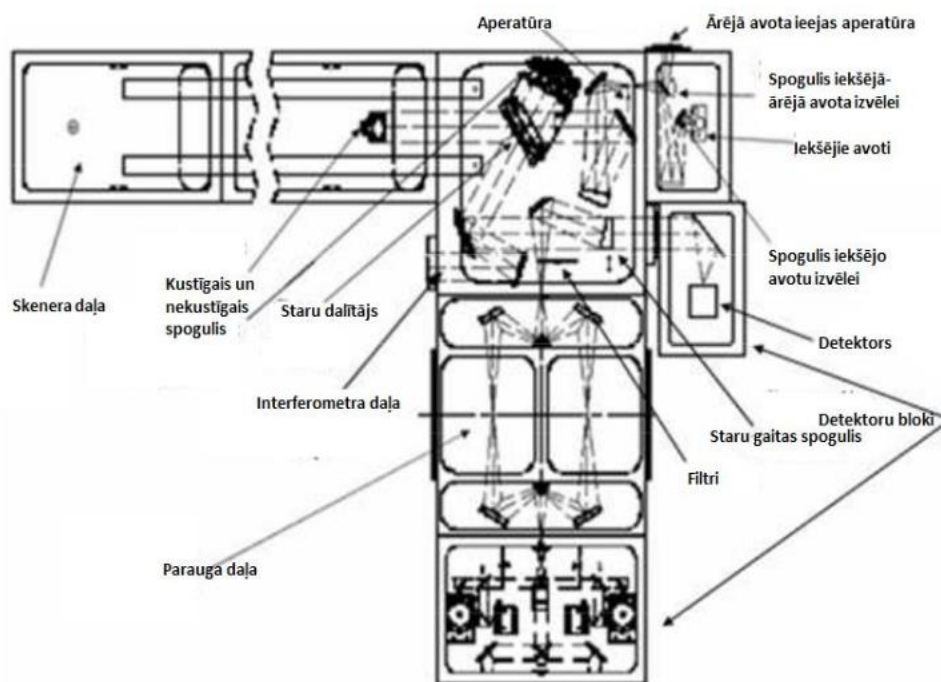
2.1.att. Eksperimentālā iekārta

Molekulas tika iegūtas siltumcaurulē, kurā iepildīts ~1mBar argona, lai samazinātu metāla tvaiku kondensāciju uz lodziņiem. Siltumcaurules shēma attēlota attēlā 2.2.



2.2.att. Siltumcaurules uzbūve [8].

Spektrus reģistrēja ar Furjē transformācijas spektrometru Bruker IFS125-HR ar CaF staru dalītāju un InGaAs diodes detektoru. Spektri tika iegūti spektrālajā diapazonā 12000 – 6000 cm^{-1} . Spektrometra shēma redzama attēlā 2.3.

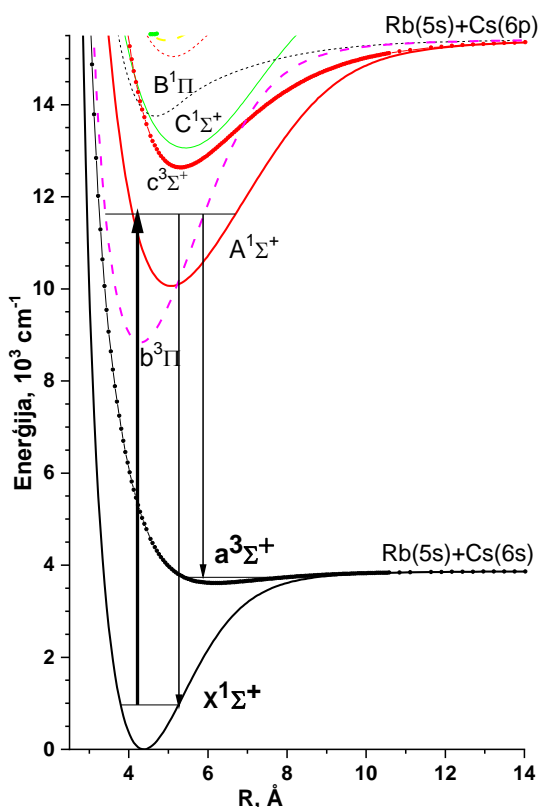


2.3.att. Spektrometra Bruker IFS125-HR uzbūves shēma [9].

3. LĀZERA INDUCĒTĀS FLUORESCENCES PĀREJU $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ UN $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$ REĢISTRĀCIJA RbCs MOLEKULĀ UN TO ANALĪZE

3.1. Literatūras apskats

Stāvokļi $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$, kurus varam aplūkot attēlā 3.1., ir saistīti (sajaukti) spin-orbitālās mijiedarbības dēļ un veido $A \sim b$ kompleksu. Tā kā RbCs molekulas $A \sim b$ komplekss ir iepriekš labi izpētīts ar LIF metodi [2], tad kompleksa svārstību – rotācijas līmeņiem ir labi zināmas samaisīšanās pakāpes un to enerģijas, skatīt arī [10]. Arī stāvoklis $a^3\Sigma^+$ ir ticis detalizēti pētīts gan RbCs [11], gan citās sārnu metālu molekulās [12] [3] [13]. Tas paver iespējas iegūt relatīvos intensitāšu sadalījumus un sazarotās attiecības.



3.1.att. RbCs molekulas termu shēma Hunda a saites gadījumā [14].

Lai gan $A \sim b$ komplekss tika pētīts ļoti detalizēti gan RbCs [2], gan citās molekulās, netiek novērotas pārejas no $A \sim b$ kompleksa uz $a^3\Sigma^+$, izņemot NaK [15]. Tas skaidrojams ar ļoti mazu pārejas dipola momentu šai pārejai.

Termu shēmā parādīta arī LIF shēma, kas izmantota šajā pētījumā. Visi spektri tika reģistrēti ar 0.03 cm^{-1} izšķirtspēju.

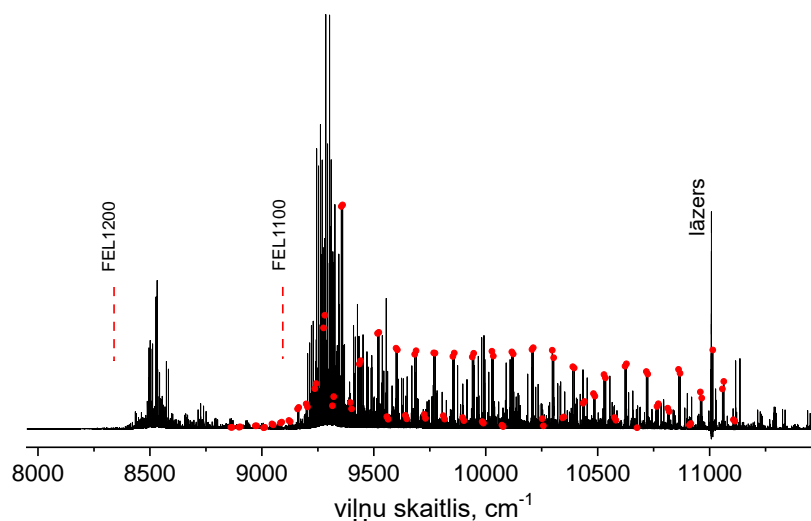
3.2. Eksperiments

RbCs molekulu $A\sim b$ komplekss tika ierosināts izmantojot titāna-safīra lāzeru Coherent MBR-110, kas tika pumpēts ar 532nm lāzeru Coherent Verdi V-18. Izmantotais lāzera frekvenču diapazons ir $10780 - 11010 \text{ cm}^{-1}$. Tipiskā lāzera starojuma jauda bija aptuveni 300 - 400 mW pie ieejas lodziņa siltumcaurulē. Tika izmantota siltumcaurule, kura sākotnēji tika sagatavota, ievietojot tajā 8g Cs un 10g Rb metālu. Siltumcaurules darba temperatūra bija 300°C .

Tā kā $A\sim b$ komplekss ir labi zināms, tad lāzera frekvences tika piemeklētas līmeņiem ar salīdzinoši augstu $b^3\Pi$ stāvokļa piemaisījumu, lai novērotu intensīvākas pārejas uz stāvokli $a^3\Sigma^+$.

3.3. Spektru reģistrācija un analīze

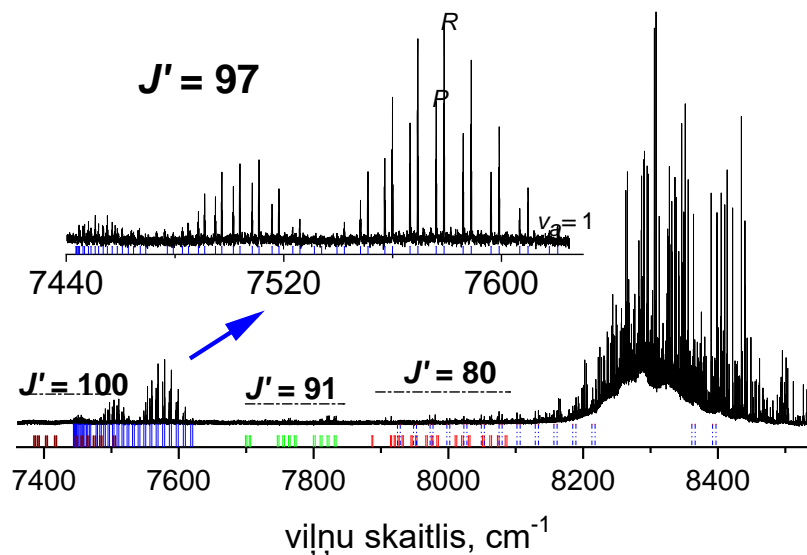
Tā kā pārejas $A\sim b \rightarrow a^3\Sigma^+$ ir daudz vājākas nekā $A\sim b \rightarrow X^1\Sigma^+$, tad mērījumi tika veikti vairākos soļos. Pirmajā solī tika uzņemts spektrs bez filtra ar zemāko pastiprinājumu (A). Otrajā solī tika izmantots filtrs FEL1100, kas nozīmē, ka tiek laista cauri tikai fluorescences, kuras viļņa garums pārsniedz 1100 nm jeb ir zemāka frekvence nekā 9090 cm^{-1} un vidējais pastiprinājums (B). Trešajā solī – filtrs FEL1200 un lielākais pastiprinājums (C). Lai salīdzinātu intensitātes starp šajos soļos reģistrētajiem spektriem, tika iegūti pārejas koeficienti, izmantojot spēcīgākās līnijas, kurām signāla/trokšņa attiecība pārsniedz 10. Kopumā spektrālās līnijas izmantojot C pastiprinājumu tika pastiprinātas aptuveni 40 reizi salīdzinot ar A.



3.2.att. Spektra piemērs bez filtra un ar A pastiprinājumu

Attēlā 3.2. ar sarkaniem punktiem attēlotas pozīcijas līnijām, kas pieder progresijai uz $X^1\Sigma^+$ no līmeņa ar $J'=97$, $E'=11291.672\text{cm}^{-1}$, kuru bija paredzēts ierosināt. Ar raustītām sarkanām līnijām ir iezīmēta katra filtra caurlaidības robeža. Spektros, kas iegūti ar A pastiprinājumu, pārejas uz tripleta stāvokli netika reģistrētas, bet, izmantojot C pastiprinājumu, tās ir iespējams novērot, skatīt attēlu 3.3.

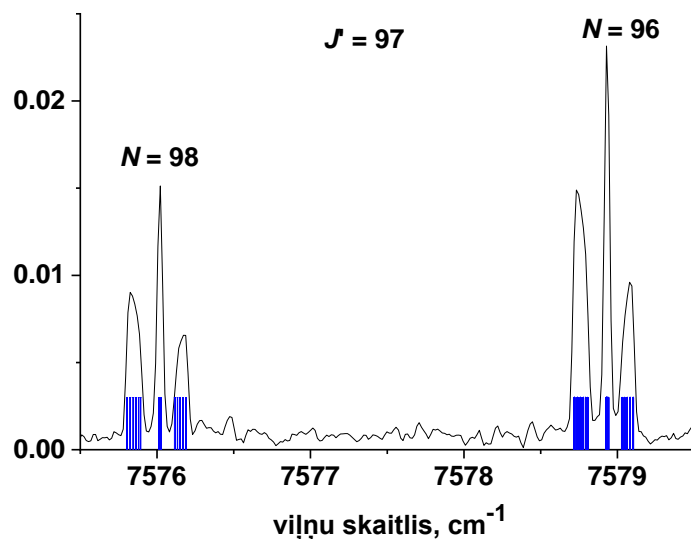
Spektrālo līniju identificēšana tika veikta, izmantojot programmas “find” un “ident”, ko izstrādājis A. Pashov no Sofijas Universitātes, un programmu “velns”, ko izstrādājis K. Alps. Programma “find” risina Šrēdingera vienādojumu izmantojot RbCs X stāvokļa potenciālu [11], un atrod teorētiskās līmeņu enerģijas progresijā. Programma “ident” ļauj ievadīt līniju pozīcijas, un tad salīdzina starpības starp P un R līnijām dubletā, kā arī attālumus starp dubletiem ar aprēķinātajiem, lai noteiktu ticamāko ierosināto līmeni, no kura tiek novērota šī progresija. Savukārt programma “velns” šo procesu automatizē.



3.3.att. Spektra piemērs ar filtru FEL1200 un C pastiprinājumu

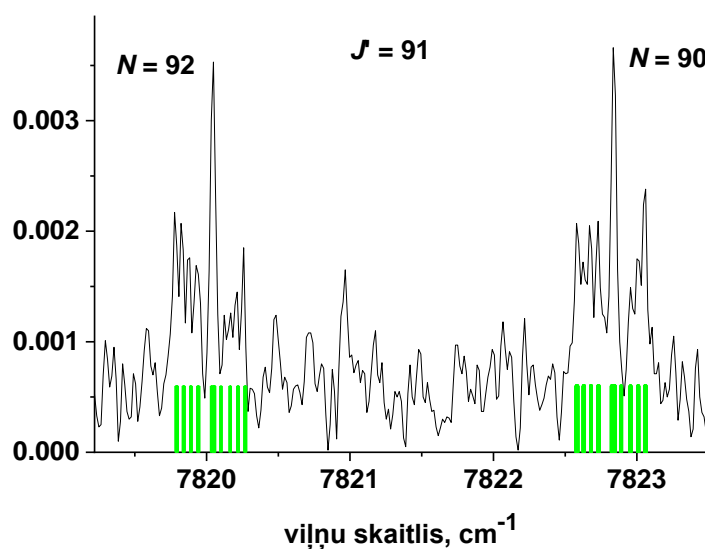
Attēlā 3.3. var redzēt progresiju no $A\sim b$ $J'=97$, $E'=11291.672\text{cm}^{-1}$ uz $a^3\Sigma^+$, kas atzīmēta ar zilām līnijām. Raustītās līnijas atbilst ļoti vājām pārejām no šī līmeņa uz X stāvokli. Papildus novērojamas vairākas netieši ar šo pašu lāzera frekvenci, ierosinātas progresijas – $J'=80$, kas atzīmēta ar sarkanām līnijām, $J'=100$ ar violetām. Visas līdz šim nosauktās LIF progresijas ir iztopologam $^{85}\text{RbCs}$. Savukārt ar zaļām līnijām attēlota progresija $J'=91$ izotopologam $^{87}\text{RbCs}$.

Pārejām $A\sim b \rightarrow a^3\Sigma^+$ ir novērojama supersīkstruktūras (SSS) sašķelšanās, kuras dēļ līniju veido vairākas grupas. Supersīkstruktūras sašķelšanos $a^3\Sigma^+$ stāvoklim var aprakstīt balstoties uz Hunda saiti $b_{\beta S}$, kuras shēma redzama attēlā 1.4. Izotopologam $^{85}\text{RbCs}$ supersīkstruktūra sastāv no 144 līnijām un varam novērot to veidotās 3 grupas, piemēru skatīt attēlā 3.4. Struktūru no 3 grupām ietekmē cēzija atoms, kura kodola spinam $I_{\text{Cs}} = 7/2$, kombinējot ar elektronu spinu $S=1$, tiek iegūtas 3 leņķiskā momenta vērtības $G_1 = 5/2, 7/2$ un $9/2$. Leņķiskais moments G_1 tālāk mijiedarbojas ar rubīdija kodola spinu $I^{85}_{\text{Rb}} = 5/2$, veidojot G_2 , kas tad mijiedarbojas ar N, veidojot F_2 .



3.4.att. Supersīkstruktūras sašķelšanās $^{85}\text{RbCs}$

Attēlā 3.4. ir redzams dubleta piemērs $^{85}\text{RbCs}$ molekulā pārejai $A \sim b \rightarrow a^3\Sigma^+$, kur ar zilām vertikālām līnijām atzīmētas teorētiskās pozīcijas supersīkstruktūras līnijām. Tā kā stāvoklim $a^3\Sigma^+$ izpildās Hunda saite b un $\Lambda=0$, tad $K=N$ un kā rotācijas kvantu skaitli izmanto N.



3.5.att. Supersīkstruktūras sašķelšanās $^{87}\text{RbCs}$

Savukārt izotopologam $^{87}\text{RbCs}$ supersīkstruktūra sastāv no 96 līnijām un to veidoto grupu skaits ir 9. Piemēru skatīt attēlā 3.5. Ņemot vērā, ka vienīgā šī izotopologa LIF progresija tika ierosināta nejauši, tad tā ir vāja, un trokšņa ietekme ir būtiska. Grupu struktūru arī šajā gadījumā var izskaidrot apskatot leņķisko momentu mijiedarbību Hunda saites $b_{\beta S}$ gadījumā. Gadījumā

$G_1 = 5/2$, mijiedarbībā ar rubīdija kodola spinu, $I_{\text{Rb}}^{87} = 3/2$, veidojas 4 leņķiskā momenta vērtības $G_2 = 1, 2, 3$ un 4 . Līdzīgi, ja $G_1 = 9/2$, tad $G_2 = 3, 4, 5$ un 6 . Lai gan, ja $G_1 = 7/2$, tad $G_2 = 2, 3, 4$ un 5 , tomēr starp šīm komponentēm ir mazāka sašķelšanās un tās veido vienu centrālo grupu.

3.4. Relatīvo intensitāšu sadalījuma progresijās un tripleta/singleta pāreju sazarosšanās attiecību noteikšana

Spektrālo līniju intensitātes progresijās uz singleta stāvokli tika mērītas, nosakot līnijas kontūras maksimālo vērtību no spektra. Pārejās uz tripleta stāvokli tika mērīta centrālās grupas (c_g) kontūras vērtība. Līniju intensitātes var aprēķināt ar formulām 15 un 16.

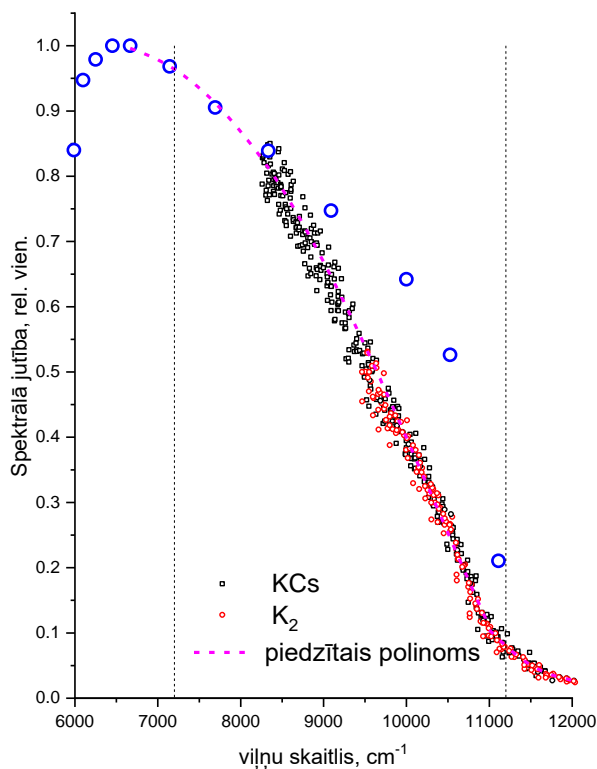
$$I_{A\sim b\rightarrow X}(J', v_X, J_X) \sim v_{A\sim b\rightarrow X}^4 \left| \langle \phi_A^{J'} | d_{AX}^{ab} | \chi_X^{J_X} \rangle \right|^2 \quad (15)$$

$$I_{A\sim b\rightarrow a}(J', v_a, N_a) \sim v_{A\sim b\rightarrow a}^4 \left| \langle \phi_{b0+}^{J'} | d_{ba}^{ab} | \chi_a^{N_a} \rangle \right|^2 \quad (16)$$

$$R_{a/X} = \frac{\sum v_a \sum N_a I_{A\sim b\rightarrow a}}{\sum v_X \sum J_X I_{A\sim b\rightarrow X}} \quad (17)$$

Formula 15 tiek izmantota, lai iegūtu intensitātes līnijām pārejās no $A\sim b$ kompleksa uz $X^1\Sigma^+$. Redzams, ka intensitāte ir atkarīga no līnijas frekvences ceturtajā pakāpē $v_{A\sim b\rightarrow X}^4$, pārejas dipola momenta d_{AX}^{ab} pārejai starp $A^1\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ un pārklāšanās starp $A\sim b$ kompleksa viļņu funkcijas daļu, kas atbilst A stāvoklim, $\phi_A^{J'}$ un pamatstāvokļa kodolu viļņu funkciju $\chi_X^{J_X}$. Līdzīgi formula 16 ir izmantojama, lai iegūtu intensitātes no $A\sim b$ kompleksa uz $a^3\Sigma^+$. Tāpat tā ir atkarīga no frekvences ceturtajā pakāpē $v_{A\sim b\rightarrow a}^4$, pārejas dipola momenta d_{ba}^{ab} pārejai starp $b^3\Pi_{0+}$ un $a^3\Sigma^+$, kā arī pārklāšanos starp $\phi_{b0+}^{J'}$ un $\chi_a^{N_a}$, kur $\phi_{b0+}^{J'}$ ir $A\sim b$ kompleksa viļņu funkcijas daļa, kas atbilst stāvoklim $b^3\Pi_{0+}$, bet $\chi_a^{N_a}$ ir stāvokļa $a^3\Sigma^+$ kodola viļņu funkcija.

Lai korekti noteiktu relatīvo intensitāšu sadalījumu progresijās uz X un a stāvokļiem, kā arī tripleta/singleta pāreju sazarosšanās attiecības, ir jāņem vērā detektējošās sistēmas spektrālā jutība (a), kā arī supersīkstruktūras ietekme (b).



3.6.att. Spektrālās jutības līkne

Spektrālās jutības līkne tika iegūta, izmantojot salīdzinājumu starp eksperimentālajām un teorētiski aprēķinātajām intensitātēm. 3.6. attēlā ar melnajiem punktiem ir attēlotas vērtības, kas iegūtas dalot eksperimentālās intensitātes ar teorētiskajām intensitātēm līnijām pārejās $A\sim b\rightarrow X$ KCs molekulās, bet ar sarkanajiem K_2 molekulās. Šī metode ir ticama tāpēc, ka *ab initio* pārejas dipola momentu kļūda nepārsniedz 1-2%. Zilie punkti ar tukšu vidu savukārt attēlo ražotāja norādīto jutības līkni detektoram. Darbā iegūto spektru korekcijai tika pielietots ar raustīto rozā līniju attēlotais polinoms, kas piedzīts šiem datu punktiem.

Lai intensitāšu salīdzinājumā ņemtu vērā supersīkstruktūras ietekmi, tad tika integrēts laukums spektrālajām līnijām. Šādi tika iegūts, ka pārejām uz $a^3\Sigma^+$ $^{85}\text{RbCs}$ molekulā līniju supersīkstruktūras grupu laukumu attiecība ir 1.3:1.0:0.8 attiecīgi kreisajai, centrālajai un labajai grupai. Bez tam, ņemot vērā ka centrālā grupa SSS ietekmē ir nedaudz paplašināta salīdzinot ar līnijām uz X-stāvokli, tika salīdzināta pīķa augstuma un laukuma attiecība centrālajai grupai un pārejai uz $X^1\Sigma^+$, un iegūts, ka tripleta centrālā grupa ir jāpareizina vēl ar 1.19. Līdz ar to kopējais koeficients, ar ko nepieciešams pareizināt centrālās grupas intensitāti ir 3.69.

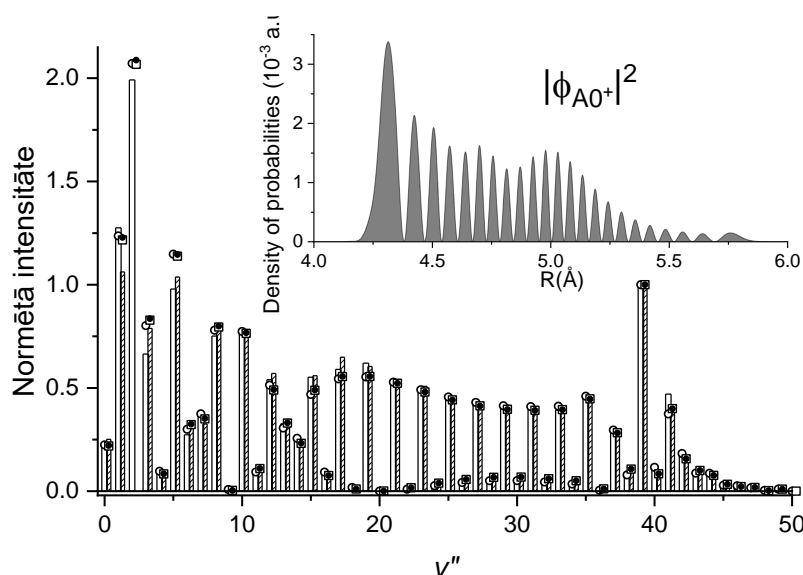
Savukārt $^{87}\text{RbCs}$ integrējot zem līnijas profila tika iegūts, ka līnijas summārais laukums ir 3.0 reizes lielāks nekā centrālās grupas laukums.

Laukumu attiecībai starp sānu grupām un centrālo grupu standartnovirze ir 0.1, kas ir 13% no labās komponentes un 8% no kreisās. Savukārt koeficientam ar visu grupu laukumu summu, normējot pret centrālo, standartnovirze ir 0.16 jeb 5.1%.

$^{87}\text{RbCs}$ gadījumā standartnovirze attiecībai starp kopējo līnijas laukumu un centrālās grupas laukumu tika iegūta 0.13, kas būtu tikai 4.3%, bet tā kā līniju intensitāte ir ļoti vāja, tad fona trokšņa ietekme ir būtiska un patiesā kļūdas vērtība ir ievērojami lielāka.

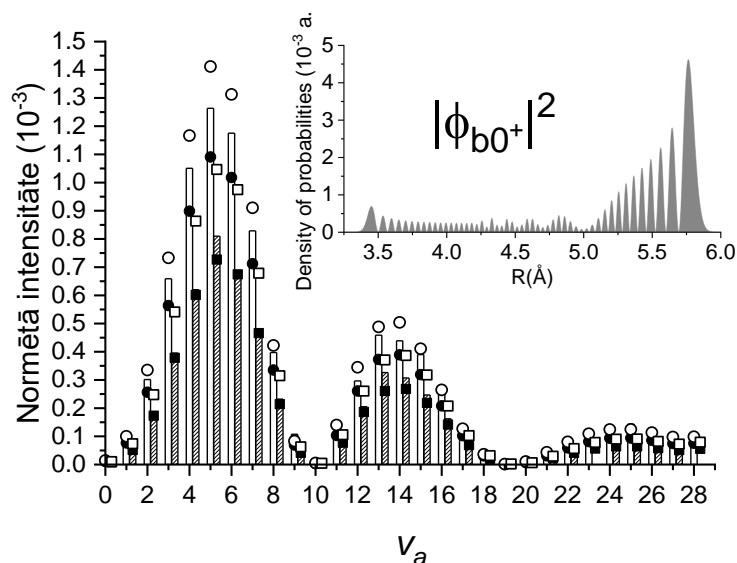
Lai novērtētu mērījumu gadījuma kļūdu, tika uzņemti 5 spektri ar identisku lāzera frekvenci un jaudu, un katram no tiem izveidots intensitāšu sadalījums. Tie tika normēti pret intensīvāko līniju. Tiem 6 dubletiem, kam bija augstākā signāla pret trokšņa attiecība, tika iegūta standartnovirze, no kuras iegūst, ka relatīvā kļūda izmantotajām līnijām ir 3.8%.

Attēlā 3.7. redzams ar stabīņiem attēlots eksperimentāli iegūtais relatīvais intensitāšu sadalījums, kas ticis normēts pret $v''=39$. Ar baltiem stabīņiem atzīmētas R komponentes, bet svītrotiem P komponentes. Lai gan līnijas $v''=1$ un $v''=2$ ir intensīvākas, tās netika izmantotas normēšanai, jo detektora jutība tajā diapazona galā ir ievērojami zemāka līdz ar to, tām ir mazāka signāla trokšņa attiecība. Ar punktiem atzīmētas teorētiski aprēķinātās intensitātes. Apaļi punkti ir R komponentēm, bet kvadrāti – P. Tukšie punkti ir iegūti ar pilno relativistisko (FSRCC-FF) dipola momenta funkciju, kuru aprēķinājis A. Zaicevskis no Sanktpēterburgas Kodolfizikas Institūta, bet pilnie punkti ar skalāri relativistisko (CI-CPP) pārejas dipola momenta funkciju, kuru aprēķinājis A. Stoļarovs no Lomonosova Maskavas Valsts Universitātes. Redzams, ka sakritība teorētiskajiem aprēķiniem ar eksperimentu ir ļoti laba abām aprēķinu metodēm, kā arī abu metožu rezultāti ir gandrīz vienādi.



3.7.att. Intensitāšu sadalījums pārejām uz $X^1\Sigma^+$ no līmeņa ar $J'=97$, $E'=11291.672\text{cm}^{-1}$ un A~b kompleksa A stāvokļa komponentes svārstību viļņu funkcijas blīvums augšējā stūrī

Attēla augšējā stūrī redzams grafiks, kurā atspoguļots teorētiski aprēķinātais varbūtību blīvums ierosinātajā $A^1\Sigma^+$ stāvokļa līmenī. Tā kā ir atļautas tikai pārejas starp singleta un singleta vai tripleta un tripleta stāvokļiem, tad intensitātes noteikšanai no $A\sim b$ kompleksa uz $X^1\Sigma^+$ ir nepieciešams aplūkot $A^1\Sigma^+$ stāvokļa daļu $A\sim b$ kompleksa līmenī.



3.8.att. Intensitāšu sadalījums pārejām uz $a^3\Sigma^+$ no līmeņa ar $J'=97$, $E'=11291.672\text{cm}^{-1}$ un $A\sim b$ kompleksa b stāvokļa komponentes svārstību viļņu funkcijas blīvums augšējā stūrī

Attēlā 3.8. var redzēt intensitāšu sadalījumu fluorescenci no tā paša $A\sim b$ kompleksa līmeņa, bet uz stāvokli $a^3\Sigma^+$. Arī šīs intensitātes ir normētas pret pāreju uz $X^1\Sigma^+$ līmeņa ar $v''=39$. Redzams, ka abām teorijas metodēm atšķiras rezultāti, mēģinot aprakstīt pārejas uz tripletu, kā arī to sakritība ar eksperimentu nav tik laba kā singleta gadījumā. To ietekmē tas, ka, ja pārejas dipola moments ir ļoti mazs, tad izteiktāk ir novērojama dažādu efektu ietekme. Papildus var ievērot to, ka $b^3\Pi_1$ piemaisījuma dēļ R komponentes ir lielākas nekā P, kas tika novērots arī citos spektros.

Attēla augšējā labajā stūrī attēlots svārstību viļņu funkcijas blīvums atbilstošajam $b^3\Pi_0+$ stāvokļa līmenim.

3.5. Rezultāti

Darbā tika iegūta attiecība pārejas intensitātei uz $a^3\Sigma^+$ salīdzinājumā ar pārejām uz $X^1\Sigma^+$.

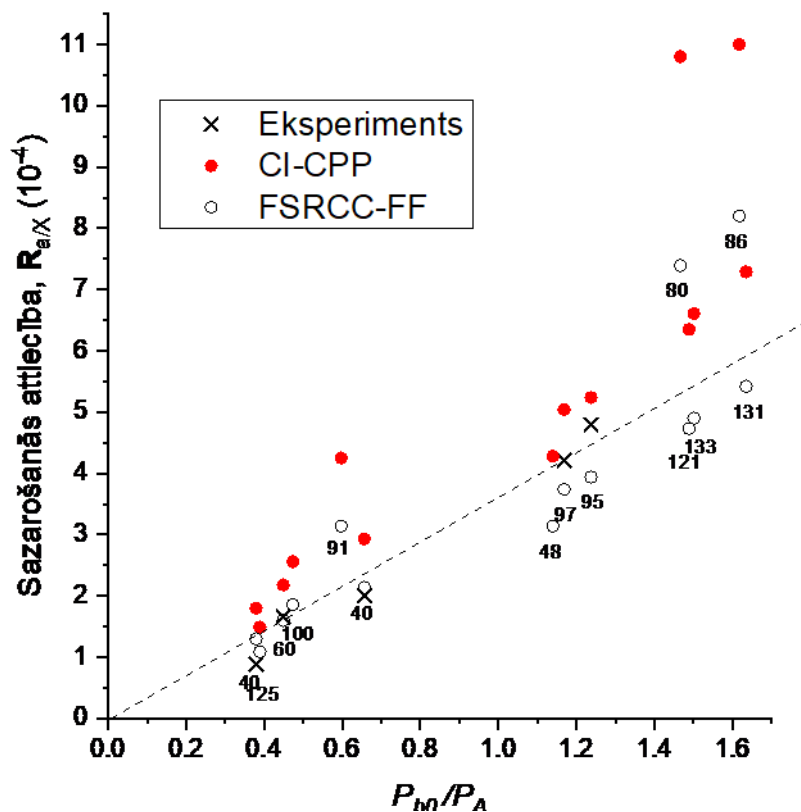
3.1.tabula

Teorētisko un eksperimentālo rezultātu kopsavilkums

$\nu_{\text{laser}}, \text{cm}^{-1}$	J'	E', cm^{-1}	A(%)	b0+(%)	c	$R_{\text{tot}}(\text{tr/s})$ 10^{-4}	RCC 10^{-4}	CPP 10^{-4}	ν_{max}^a	R_{expt}^v 10^{-3}	RCC 10^{-3}	CPP 10^{-3}	ν_a
10783.764	60	10920.997	69	31	t	1.66	1.6	2.18	31				
	48	11001.749	46.5	53			3.14	4.28	32	5.06	4.39	6	5-7
11008.935	95	11286.359	43.8	54.2	t	4.79	3.94	5.24	28				
	86	11780.884	38.2	61.8			8.2	11	29	11.6	21.9	29.6	0-2
11007.865	97	11291.671	45.7	53.4	t	4.21	3.74	5.04	28				
	91	11505.475	62.6	37.4	i		3.14	4.25	28	6.58	4.25	5.68	3-4
	80	11722.342	40.5	59.4			7.39	10.8	29	11.8	19.3	26.1	0-3
	100	11202.879	67.9	32.1			1.86	2.56	27	1.69	2.23	3.05	6-7
10743.007	40	10793.833	72.5	27.5	t	0.89	1.3	1.8	33				
10843.555	40	10894.372	60.3	39.6	t	2.01	2.14	2.93	33				
	125	11230.157	72	28			1.09	1.49	25	7.51	3.04	4.16	8-10
	133	11638.421	39.9	59.9			4.9	6.61	22	15.6	17.2	23.3	4-6
	121	11550.602	39.9	59.4			4.73	6.35	22	8.95	10.2	13.8	4-6
	131	11676.891	37.8	61.8			5.42	7.29	22	17.0	17.9	24.2	3-5

Tabulā (3.1.) redzams rezultātu apkopojums. Kolonnā ν_{laser} dota lāzera frekvence, kas izmantota līmeņu ierosināšanai. E' ir ierosinātā A~b kompleksa līmeņa enerģija līmenim ar J' . Kolonnā A(%) un b0+(%) attiecīgi redzami teorētiski aprēķinātās stāvokļu $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi_{0+}$ daļas konkrētajā līmenī. Kolonnā c atzīmēts ar t, ja progresija ir tā, ko bija paredzēts ierosināt. Ar i apzīmēts līmenis, kas ierosināts izotopologam $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$. Mērķēti ierosinātās progresijas bija pietiekami spēcīgas, lai aprēķinātu attiecību R, kopējo pāreju intensitāti uz $a^3\Sigma^+$ dalot ar kopējo pāreju intensitāti uz $X^1\Sigma^+$. Šī attiecība redzama kolonnā $R_{\text{tot}}(\text{tr/s})$. Savukārt nākamās 2 kolonnas pēc šīs, attiecīgi apzīmētas RCC un CPP, satur teorētiski aprēķinātās attiecības izmantojot 2 metodes – pilnās relativistiskās (FSRCC-FF) un skalāri relativistiskās (CI-CPP) pārejas dipola momenta funkcijas. Tā šī attiecība ir ļoti maza, tad jāievēro arī tas, ka šīm kolonnām ir reizinātājs 10^{-4} . Kopējais svārstību līmeņu skaits, kas teorētiski būtu novērojams katrā progresijā redzams kolonnā ν_{max}^a . Tā kā nejausi ierosinātās progresijas bija būtiski vājākas un fragmentāras, tad tām nav iegūts pilns intensitāšu sadalījums, bet dažām intensīvākajām līnijām, kuru svārstību kvantu skaitļi redzami kolonnā ν_a , novērtēta summārā intensitāte uz $a^3\Sigma^+$, kas normēta pret izvēlētu singleta līniju. Šī attiecība redzama kolonnā R_{expt}^v . Arī šai kolonnai seko kolonnas RCC un CPP, kas satur teorētiskās attiecības šīm pašām līnijām.

Grafiski attēlotu attiecību tam, kāda ir fluorescences intensitātes attiecība, var aplūkot attēlā 3.9. Uz x ass ir $b^3\Pi_{0+}$ stāvokļa daļas attiecība pret $A^1\Sigma^+$ stāvokļa daļu konkrētajā līmenī. Pie punktiem norādītie skaitļi ir rotācijas kvantu skaitlis J' .



3.9.att. Attiecība pilnai fluorescencei uz $a^3\Sigma^+$ pret $X^1\Sigma^+$ atkarībā no samaisīšanās

4. $c^3\Sigma^+$ STĀVOKLIS KCs MOLEKULĀ

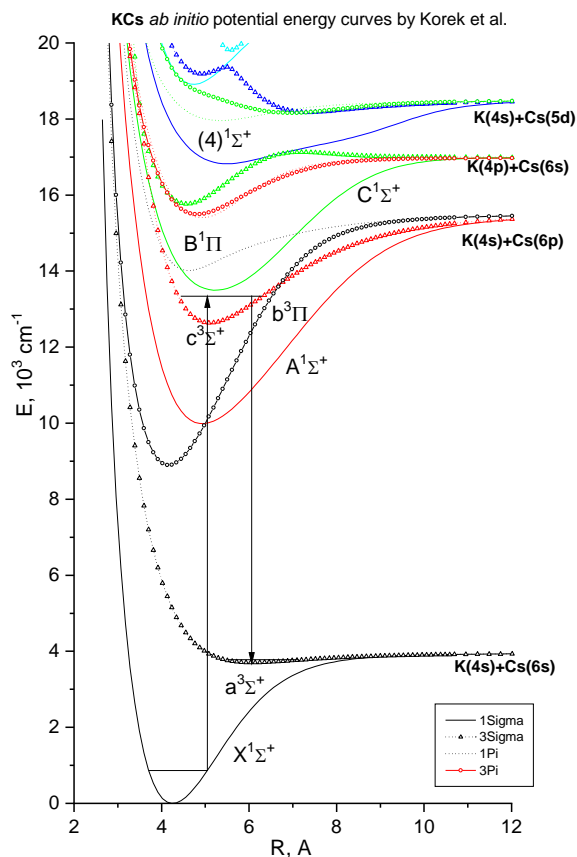
4.1. Literatūras apskats

Detalizēta informācija par $c^3\Sigma^+$ stāvokli sārnu metālu molekulās ir ļoti svarīga, lai izprastu un precīzi aprakstītu trīs stāvokļu, proti, $B^1\Pi$, $c^3\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ kopumu, jo tie savstarpēji mijiedarbojas.

Vispēcīgāk $c^3\Sigma^+$ stāvoklis mijiedarbojas ar $B^1\Pi$ stāvokli spin-orbitālās mijiedarbības dēļ, tādēļ $c^3\Sigma^+$ stāvokli ir iespējams ierosināt no singleta stāvokļiem.

KCs $B^1\Pi$ stāvoklis ir ticis iepriekš pētīts mūsu darbos [16] [17], tāpat arī $b^3\Pi$ [18] [19] [20]. Jāmin, ka ne $B^1\Pi$, ne $c^3\Sigma^+$ aprakstam iepriekš nav veikta deperturbācija, jo nav bijis pietiekami daudz datu par $c^3\Sigma^+$ stāvokli.

Līdz šim precīzākais KCs $c^3\Sigma^+$ stāvokļa apraksts ir iegūts darbā [5], kurā ar iezīmēto stāvokļu polarizācijas spektroskopijas metodi iegūtas 646 līmeņu enerģijas v' , J' diapazonā no 5 līdz 29 un no 38 līdz 106, respektīvi, ar precizitāti 0.1cm^{-1} . Tajā pētījumā iegūtais efektīvais potenciāls neņem vērā mijiedarbības ar citiem stāvokļiem, turklāt norādītā mērījumu kļūda būtiski ietekmē tā spējas precīzi aprakstīt līmeņu enerģijas. Bez tam darbā [5] ir novēroti tikai e – simetrijas līmeņi, lai gan būtu sagaidāma arī f – līmeņu ierosme kā parādīts darbā [21]. Tādēļ tika nolemts veikt $c^3\Sigma^+$ stāvokļa mērījumus plašākā svārstību-rotācijas kvantu skaitļu diapazonā pielietojot LIF FT spektroskopijas metodi, kas nodrošina lielāku precizitāti.



4.1.att. KCs molekulas potenciālu līknes [22]

4.2. Eksperiments

Siltumcaurulē tika ievietoti 10g K un 10g Cs metālu. Laika gaitā gan tie oksidējās, kas nozīmē, ka mērījumos metālu apjoms siltumcaurulē bija mazāks.

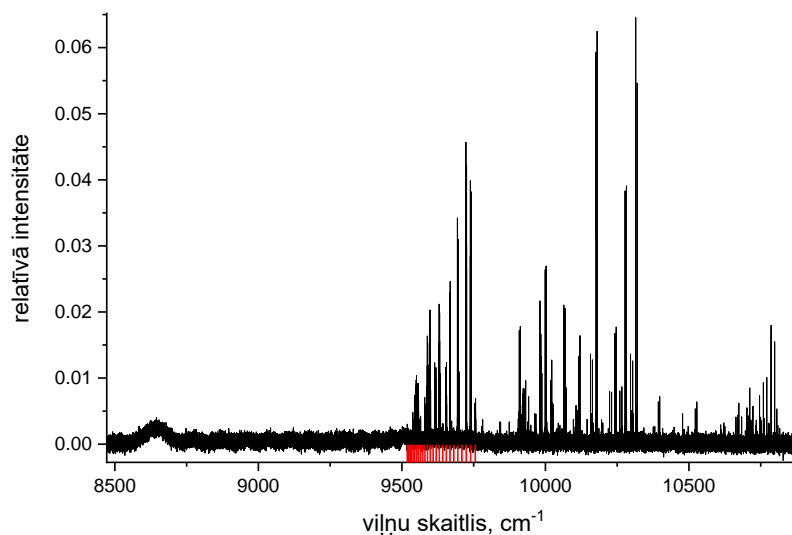
KCs molekulas tika ierosinātas ar titāna-safīra lāzeru M Squared SolsTiS, kas tika pumpēts ar 532nm lāzeru M Squared Equinox. Ierosmei tika izmantotas lāzera frekvences diapazonā $12229 - 13793 \text{ cm}^{-1}$. Tipiskā lāzera jauda bija aptuveni 500 mW, mērot pie ieejas siltumcaurulē. Lai izvēlētos lāzera frekvenci, tika, izmantojot efektīvo potenciālu no darba [5], aprēķināti Franka – Kondona faktori un aptuvenās frekvences, lai ierosinātu konkrētus līmeņus. Tā kā, izmantojot [5] potenciālu, aprēķinātās frekvences nav pietiekami precīzas, tad lāzera frekvence tika skenēta nelielā intervālā, vienlaikus novērojot signāla intensitāti spektrālajā diapazonā $9000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$ Furjē transformācijas spektrometra priekšskatījuma režīmā. Lāzera frekvence tika fiksēta, kad novērotais signāls bija vislielākais. LIF FT spektri tika reģistrēti ar 0.03 cm^{-1} spektrālo izšķiršanu, kas ļauj noteikt līmeņu enerģijas ar precizitāti $0.01 - 0.015 \text{ cm}^{-1}$. Lielākā daļa iegūto spektru satur vairākas progresijas, kas ļauj iegūt vairākus datu punktus no viena spektra.

Līdz ar $c^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ progresijām tika reģistrētas arī progresijas uz $X^1\Sigma^+$ no netieši ierosinātiem $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļiem KCs, K_2 un Cs_2 molekulās. Lai samazinātu šo progresiju

izraisīto troksni, tika pielietoti filtri FEL900, FEL950 un FEL1000, kas attiecīgi laiž tikai frekvences, kas zemākas nekā 11000, 10500 un 10000 cm^{-1} . Savukārt progresijas no zemiem v' ir stipri vājas, lai iepriekš minētā metode frekvences izvēlei būtu neefektīva un nāktos izmantot citu. Izmantotā metode ietver filtra izmantošanu priekšskatījuma režīmā, lai nogrieztu visu spektra diskrēto daļu un oscilāciju pēdējā maksimuma meklēšanu pie 8600 cm^{-1} , kas liecina par $c^3\Sigma^+$ stāvokļa ierosmi. Kad bija uzkrāts pietiekoši daudz datu (enerģiju vērtību), tika iegūts uz mūsu datiem balstīts potenciāls, lai ierosinātu viszemākos $v' \leq 4$.

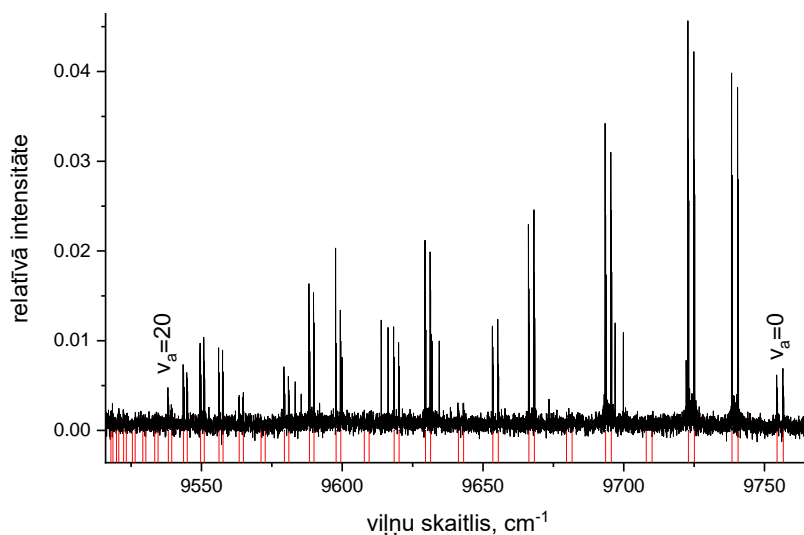
4.3. Spektru analīze

Tika novērotas pārejas gan no e, gan f līmeņiem $c^3\Sigma^+$ stāvoklim. Piemēru pārejām no e līmeņa skatīt attēlos – 4.5, 4.6, 4.7



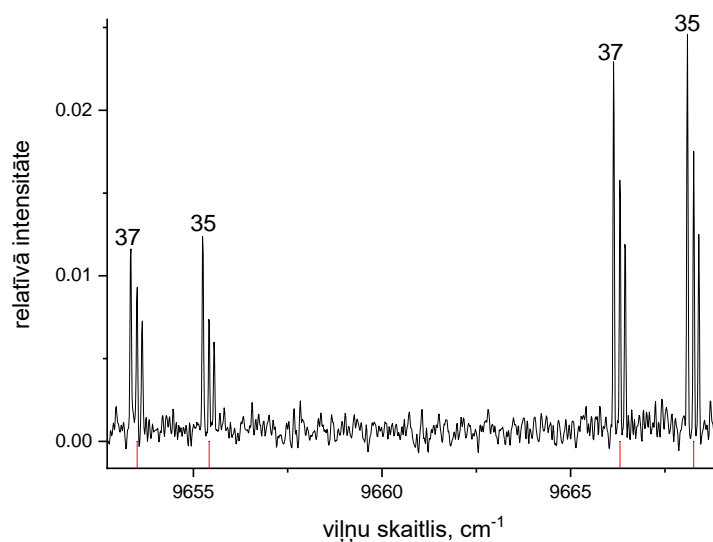
4.2.att. Spektra piemērs no līmeņa ar $v'=20$, $J'=36$, $E'=13586.065 \text{ cm}^{-1}$

Attēlā 4.2. redzams spektrs, kurā novērojama PR fluorescence no e līmeņa stāvoklī $c^3\Sigma^+$ uz stāvokli $a^3\Sigma^+$. Kreisajā malā ir redzama oscilāciju struktūra fluorescenci uz stāvokļa $a^3\Sigma^+$ nesaistīto daļu, savukārt labajā daļā ir redzama ne tikai ar līnijām atzīmētā progresija uz $a^3\Sigma^+$, bet jau iepriekš minētās pārejas uz $X^1\Sigma^+$ no netieši ierosinātiem līmeņiem.



4.3.att. Spektra piemērs ar pietuvinātu progresiju

Attēlā 4.3. redzama tikai tā spektra daļa, kas satur tikai progresiju no līmeņa ar $v'=20$, $J'=36$, $E'=13586.065\text{ cm}^{-1}$. Redzams, ka progresija sastāv no pārejām v_a diapazonā no 0 līdz 20. Attēlos 4.3. un 4.4. var izteiktāk redzēt to, ka līnijas sastāv no $N''=J'+1$ un $N''=J'-1$ komponentēm.

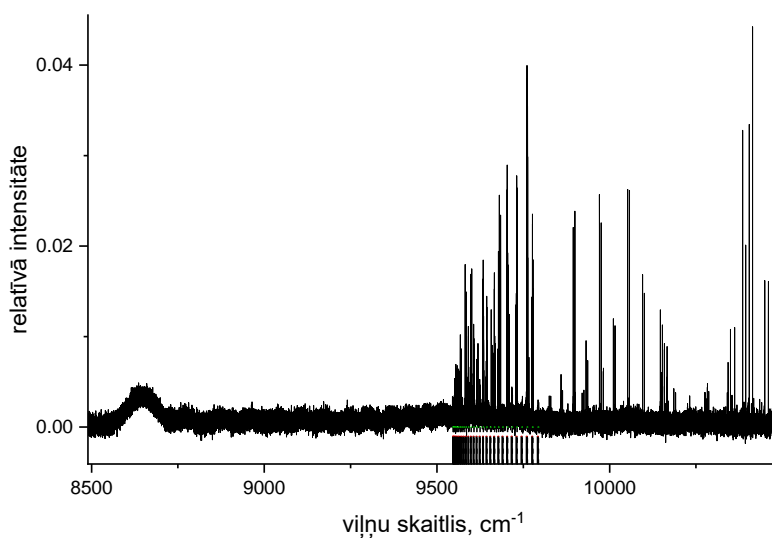


4.4.att. Spektrālo līniju piemērs e līmeņa progresijā

Attēlos 4.4. un 4.7. ir redzams arī, ka supersīkstruktūras dēļ līnijas sašķeļas 3 grupās. Tā kā vidējo grupu vismazāk ietekmē supersīkstruktūras mijiedarbība, tad tās pozīcija tika izmantota, lai atšifrētu progresijas un iegūtu $c^3\Sigma^+$ līmeņu enerģijas. Tam tika izmantots $c^3\Sigma^+$

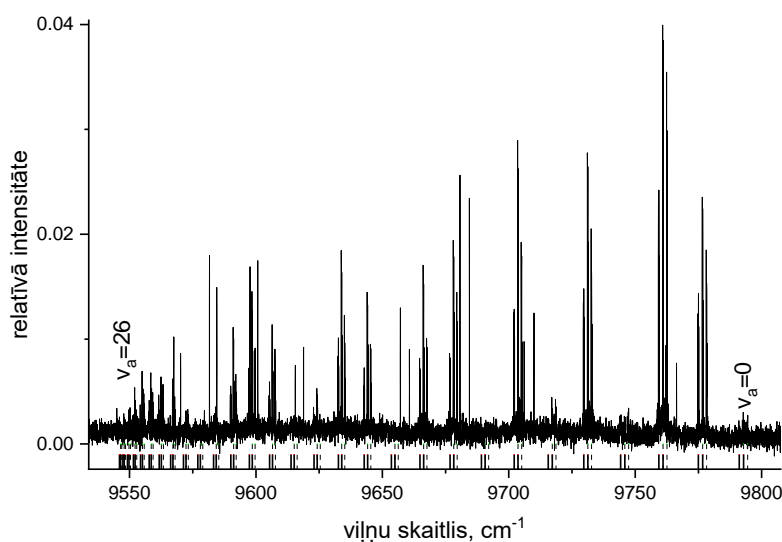
stāvokļa potenciāls no darba [23]. Papildus tika atņemti 0.035 cm^{-1} , lai sakristu šīs enerģijas ar tām, kas iegūstamas pārejās $c^3\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$. Atšķirība ir tikai tāpēc, ka līniju atšifrēšanā izmantotajiem potenciāliem ir šāda nobīde.

Pārejām no f līmeņiem, ir novērojama struktūra no 3 komponentēm: $N''=J'$, $J'+2$, $J'-2$. Piemēru pārejām no f līmeņa var aplūkot attēlos 4.2, 4.3, 4.4. Ar vertikālām līnijām zem spektra ir atzīmētas līniju pozīcijas spektra diskrētajā daļā pārejām $c^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$.



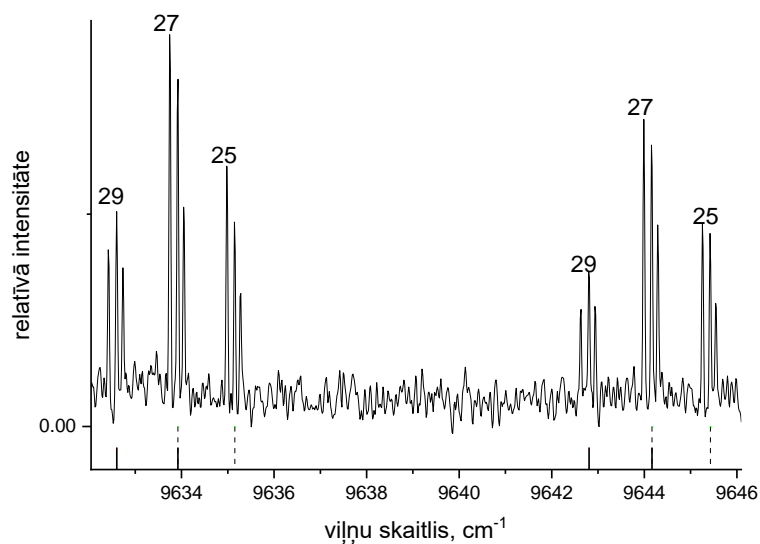
4.5.att. Spektra piemērs no līmeņa ar $v'=21$, $J'=27$

Attēlā 4.5. var redzēt spektra piemēru pārejai no f līmeņa. Līdzīgi kā attēlā 4.2., arī šeit kreisajā malā var redzēt oscilāciju struktūru uz nesaistīto daļu.



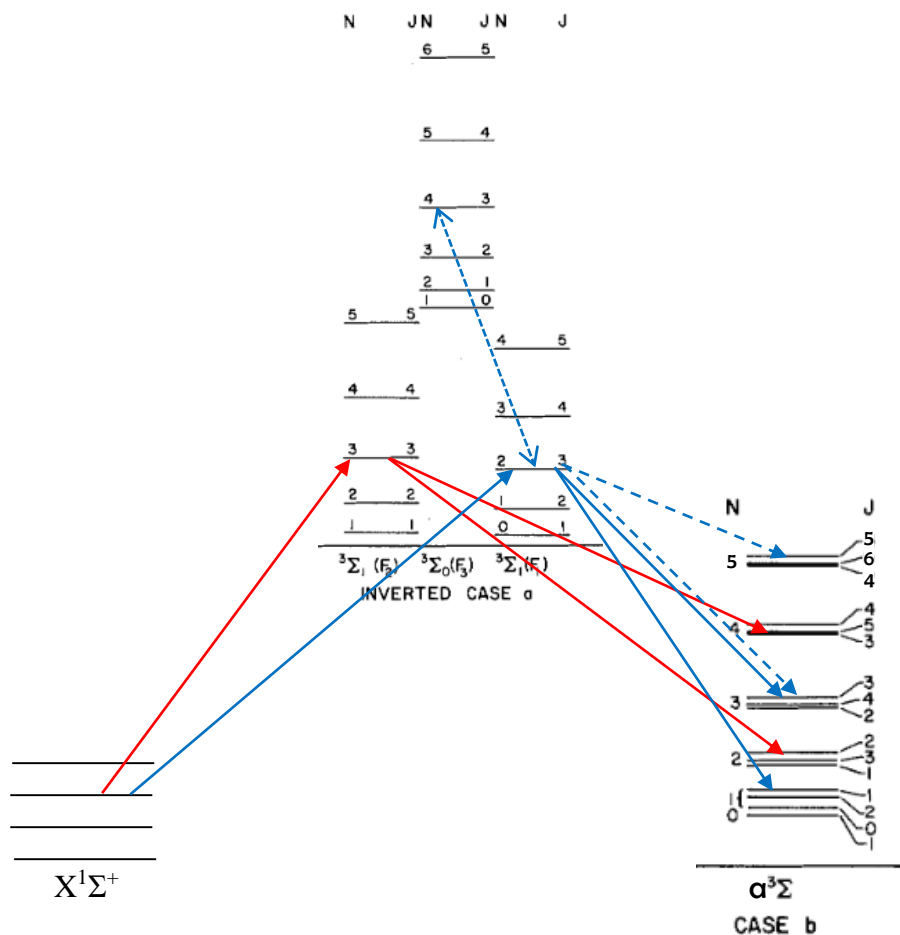
4.6.att. Spektra piemērs ar pietuvinātu progresiju

Pašu progresiju no $c^3\Sigma^+$ līmeņa ar $v'=21$ un $J'=27$ labāk var aplūkot attēlā 4.6. Redzams, ka šīs progresijas diapazons ir no $v_a=0$ līdz $v_a=26$.



4.7.att. Spektrālo līniju piemērs f līmeņa progresijā

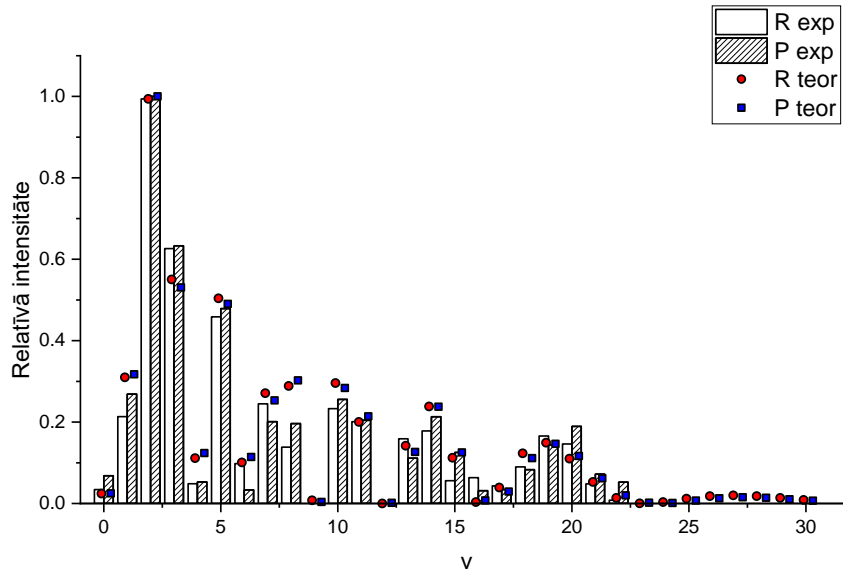
Attēlā 4.7. var redzēt vēl tuvāk līnijas ar $v_a=11$ un $v_a=12$, lai ilustrētu to, ka ir novērojamas 3 komponentes, kuru N'' ir uzrakstīts virs tām, un to, ka katra komponente sastāv no 3 supersīkstruktūras grupām.



4.8.att. $c^3\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļa līmeņu shēma (neievērojot mērogu) balstoties uz darbu [24]

PR pāreju gadījumā ir ierosināts kāds no e līmeņiem, kas attēlā 4.2. atzīmēti ar $^3\Sigma_1(F_2)$, no kā notiek pārejas uz līmeņiem ar $N''=J' \pm 1$, savukārt pāreja $N''=J'$ nenotiek, jo tā ir aizliegta. Savukārt $N''=J', J'+2, J'-2$ pāreju gadījumā tiek ierosināts kāds no f līmeņiem, kas attēlā 4.2. atzīmēti ar $^3\Sigma_1(F_1)$, no kura ir iespējamas pārejas uz $N''=N' \pm 1$, bet šis stāvoklis spēcīgi mijiedarbojas ar $^3\Sigma_0(F_3)$, tāpēc izpildās pārejas, kas atbilstu šī stāvokļa līmenim ar to pašu J. Līdz ar to līnijām var novērot 3 komponentes, kur sānu N atšķiras par 2.

Iegūtajiem spektriem tika iegūti relatīvie intensitāšu sadalījumi. Lai iegūtu līnijas intensitāti, tika saskaitītas visu trīs supersīkstruktūras grupu intensitātes. Piemēru iespējams aplūkot attēlā 4.9., kur redzams arī tas, ka sakritība ar teorētiskajiem aprēķiniem ir laba, kas apstiprina to, ka svārstību skaitļu numerācija ir pareiza. Izmantotā svārstību skaitļu numerācija ir tā pati, kas darbā [5], bet, tā kā ar viņu izmantoto metodi nav iespējams iegūt fluorescences intensitāšu sadalījumus, tad tajā darbā bija norādīts, ka svārstību līmeņu numerācija varētu atšķirties par 3 no patiesās.

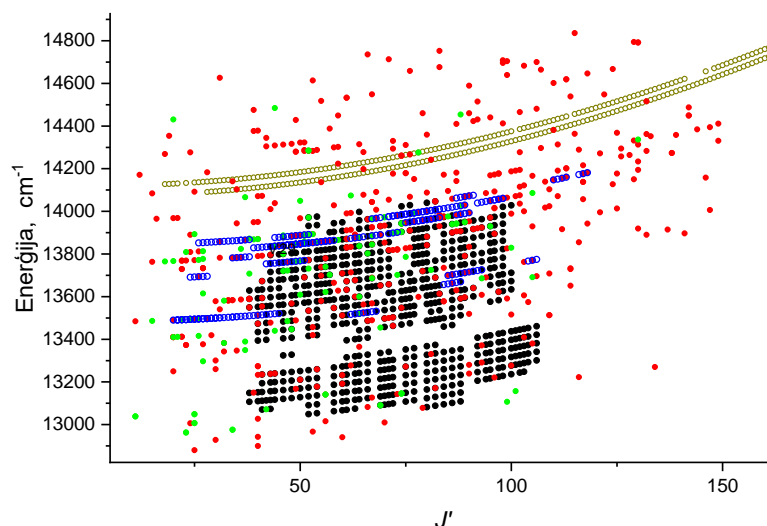


4.9.att. Intensitāšu sadalījums no līmeņa ar $v'=23$, $J'=26$ un $E'=13693.159$

Intensitāšu sadalījumā, kura piemērs redzams attēlā 4.9., gan eksperimentālās, gan teorētiskās intensitātes ir normētas pret intensīvāko līniju. R komponentēm eksperimentālās intensitātes atzīmētas ar baltiem stabiņiem un teorētiskās ar sarkaniem apaļiem punktiem, bet P komponentēm – eksperimentālās intensitātes ar svītrotiem stabiņiem, bet teorētiskās ar ziliem kvadrātiem. Redzams, ka teorijai ir laba sakritība ar eksperimentu, kas arī apliecina svārstību līmeņu numerāciju stāvoklim $c^3\Sigma^+$.

4.4. Rezultāti

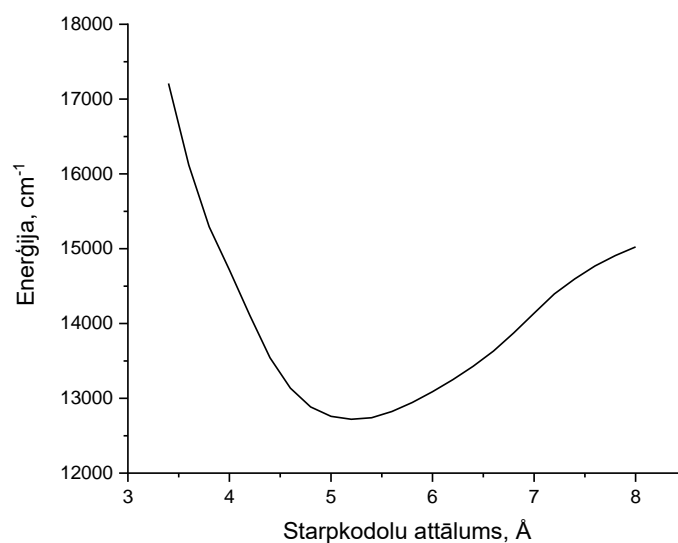
Darbā tika iegūtas enerģijas vērtības 831 svārstību – rotācijas līmenim svārstību kvantu skaitļu diapazonā no $v'=1$ līdz $v'=48$ un svārstību skaitļu diapazonā no $J'=11$ līdz $J'=149$.



4.10.att. Iegūtais $c^3\Sigma^+$ svārstību-rotācijas līmeņu datu lauks

Attēlā 4.10. var redzēt līdz šim iegūto datu lauku. Ar melnajiem punktiem attēloti datu punkti no darba [5], ar sarkanajiem – šajā darbā iegūtie punkti e līmeņiem, ar zaļajiem – f līmeņiem, bet ar zilajiem – tie datu punkti, kas iegūti analizējot relaksācijas un atbilst e līmeņiem. Ar olīvkrašas punktiem ar tukšu vidu ir attēloti $B^1\Pi$ stāvokļa eksperimentāli iegūtie punkti no darba [3] ar diviem zemākajiem svārstību kvantu skaitļiem – $v=0$ un $v=1$.

Balstoties uz šajā darbā un darbā [5] iegūtajiem datiem ir izveidota potenciālās enerģijas līkne, ko var aplūkot attēlā 4.11.

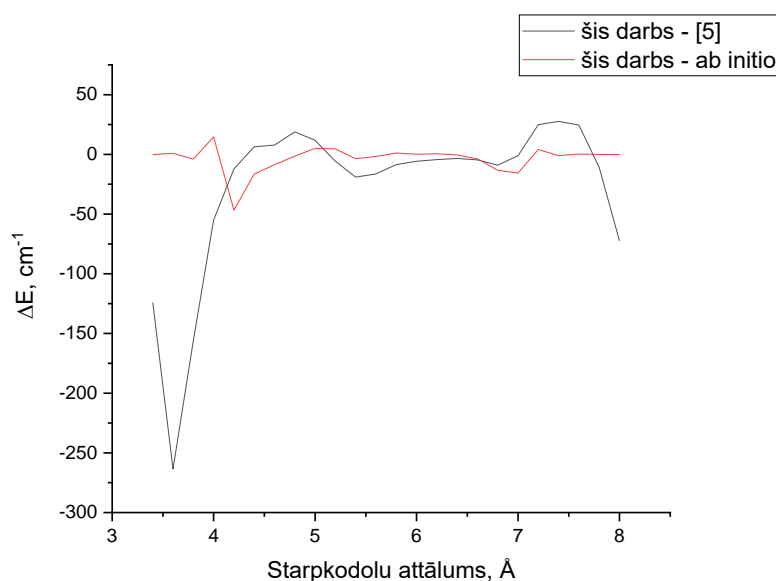


4.11.att. No eksperimentālajiem datiem iegūtā potenciālās enerģijas līkne

Šī potenciāla iegūšanai izmantoti līmeņi svārstību skaitļu diapazonā $v=1$ līdz $v=22$, jo līmeņiem ar augstākiem svārstību kvantu skaitļiem kļūst būtiskāka perturbāciju ietekme, kas sarežģī teorētisko aprakstu. Tālākos plānos teorētiskiem ietilpst deperturbācijas veikšana, ietverot arī stāvokļus $B^1\Pi$ un $b^3\Pi$, lai iegūtu pilnu aprakstu.

Papildus attēlā 4.12. var aplūkot to, cik šajā darbā iegūtais potenciāls atšķiras no darbā [5] iegūtā potenciāla un *ab initio* potenciāla. Starpība starp šajā pētījumā iegūto potenciālu un potenciālu no darba [5] iezīmēta ar melnu līniju, bet *ab initio* potenciālu ar sarkanu līniju.

Precizēta arī potenciāla minimuma enerģija. Darbā [5] iegūtā vērtība ir $T_e=12720\text{ cm}^{-1}$, bet šajā pētījumā iegūts $T_e=12718.5\text{ cm}^{-1}$.



4.12.att. Enerģijas atšķirības starp potenciāliem

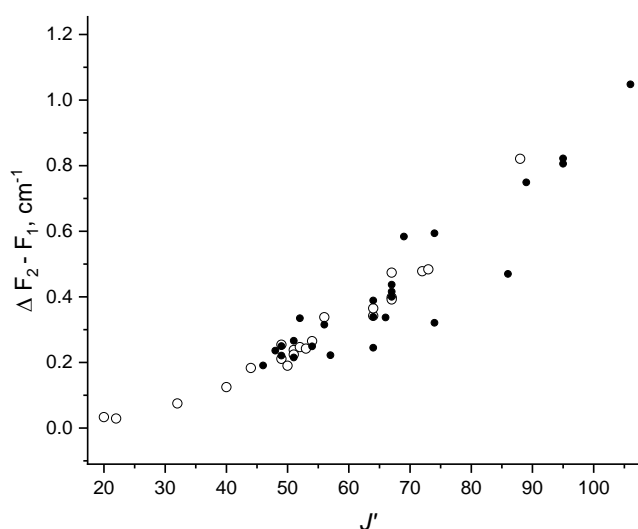
Redzams, ka vislielākās atšķirības starp šī darba potenciālu un darba [5] potenciālu ir vistālāk no līdzsvara attāluma. Tas saistīts ar to, ka šī daļa potenciālam neietekmē zemo svārstību līmeņu enerģijas un šajā darbā iegūtais potenciāls ir līdz $v'=22$.

Lai parādītu ietekmi atšķirībām starp potenciāliem, tabulā 4.1. doti daži piemēri tam, kā atšķiras svārstību – rotācijas līmeņu enerģijas, kas aprēķinātas izmantojot potenciālu no darba [5] vai šajā darbā iegūto potenciālu. Aprēķiniem, izmantojot potenciālu no darba [5], atšķirība no eksperimenta būtiski pieaug, samazinoties svārstību kvantu skaitlim. Redzams, ka starpība līmeņiem ar $v'=3, 2$ un 1 attiecīgi ir $1.1, 1.8$ un 3.6 cm^{-1} . Savukārt, ar šajā darbā iegūto potenciālu, aprēķiniem nav novērojama tik krasa atšķirība no eksperimentālās enerģijas – līmeņiem ar $v'=3, 2$ un 1 starpība starp aprēķinu un eksperimentu attiecīgi ir $0.01, 0.02$ un 0.02 cm^{-1} .

Ar potenciāliem aprēķināto enerģiju salīdzinājums ar eksperimentu

v'	J'	E eksp., cm^{-1}	E pot. [5], cm^{-1}	E pot. pašlaik, cm^{-1}
3	25	12879.525	12880.416	12879.535
2	50	12875.328	12877.171	12875.348
1	62	12859.973	12863.593	12859.993

Tā kā ir izdevies novērot vairākus e un f līmeņus ar to pašu v' un J' , tad tika iegūti dati par omega dubultošanos. Enerģijas atšķirību starp e līmeni (F_2) un f līmeni (F_1) atkarībā no J' var redzēt attēlā 4.13. Ar tukšajiem punktiem attēloti punkti, kur gan e, gan f līmeņa enerģijas iegūtas no šī pētījuma datiem, bet ar melniem – tie, kur e līmeņa enerģijas ņemtas no darba [5].

**4.13.att. Enerģijas starpība starp e un f līmeņiem.**

Enerģijas atšķirību starp e un f līmeņiem jeb omega dubultošanos apraksta vienādojums:

$$\Delta_{ef} = q_{\Omega}(J(J + 1)) \quad (18)$$

No eksperimentālajiem datiem secināts, ka omega dubultošanās koeficients q_{Ω} ir ap 10^{-4} cm^{-1} . Redzams, ka tas ir tuvu $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, kas ir q_{Ω} stāvoklim $c^3\Sigma^+$ NaCs molekulā no darba [21]. Ir gaidāms, ka KCs un NaCs molekulās koeficients būtu līdzīgs, ņemot vērā, ka tās ir līdzīgas molekulas.

5. PĀREJAS UZ STĀVOKĻA $a^3\Sigma^+$ NESAISTĪTO ATGRŪŠANĀS DAĻU

5.1. Literatūras apskats

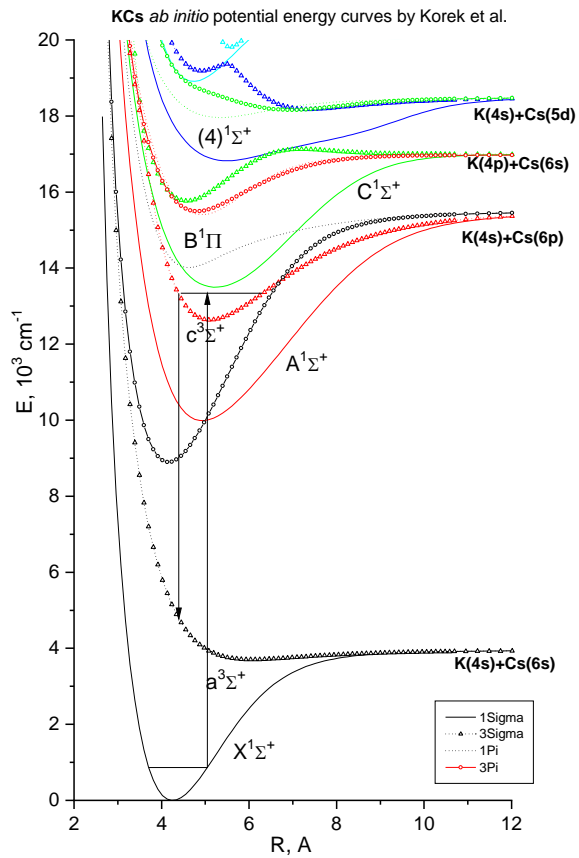
KCs molekulā $a^3\Sigma^+$ atgrūšanās daļa virs disociācijas robežas nav eksperimentāli pētīta, un tās potenciāls ir iegūts, ekstrapolējot no saistītās daļas datiem iegūto potenciālu. Līdz šim $a^3\Sigma^+$ atgrūšanās daļa virs disociācijas robežas eksperimentāli ir pētīta NaCs [25] un NaK [15] molekulās. Lai būtu iespējams iegūt potenciālu atgrūšanās daļai virs disociācijas robežas, ir nepieciešams labi zināt viļņu funkcijas ierosinātajā stāvoklī, kas ir aprakstīts balstoties uz iepriekšējās nodaļas pētījuma un darba [5] datiem.

Uz eksperimentāliem datiem balstīts potenciāls ļautu pārbaudīt kvantu ķīmijas aprēķinus. Potenciāla atgrūšanās daļa virs disociācijas robežas ietekmē arī atomu transporta īpašības, piemēram, difūziju un viskozitāti, līdz ar to precizēts potenciāls būtu noderīgs šo īpašību teorētiskajiem aprēķiniem.

5.2. Eksperiments

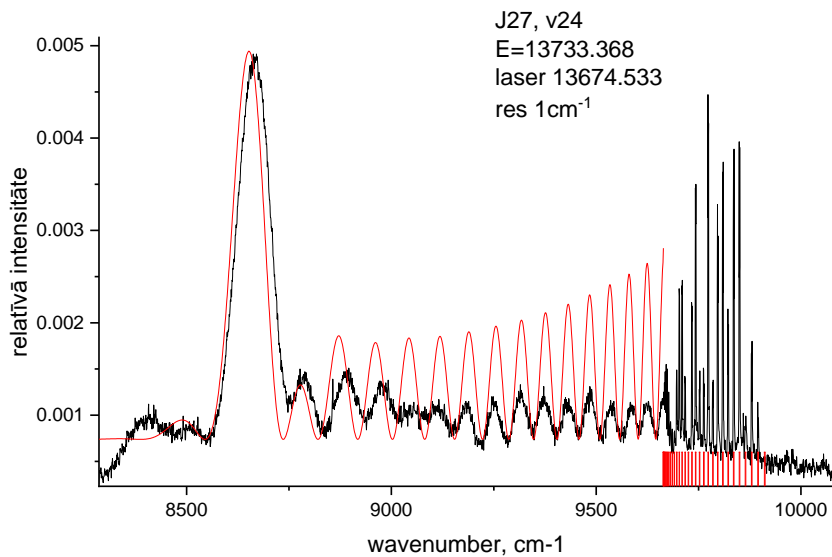
Spektru struktūra, notiekot pārejām no saistīta stāvokļa uz nesaistītu, nav diskrētas līnijas, bet gan oscilācijas, līdz ar to atšķiras optimālie parametri spektru uzņemšanai salīdzinot ar spektriem uz saistītu stāvokli.

Spektri uz $a^3\Sigma^+$ stāvokļa atgrūšanās daļu virs disociācijas robežas tika reģistrēti ar zemāku izšķirtspēju, kas ļauj samazināt troksni. Kā optimāla izšķirtspēja tika izvēlēta 1 cm^{-1} . Papildus, trokšņa samazināšanai tika izmantots Furjē transformācijas filtrs, kas atstāj tikai oscilācijas ar mazāk nekā 0.05 svārstībām uz 1 cm^{-1} . Šī parametra vērtība tika piemeklēta manuāli, novērtējot, vai ir izdevies likvidēt augstāku frekvenču troksni, neietekmējot pašu fluorescences oscilāciju formu vai intensitāti. Izmantoto ierosmes shēmu skatīt attēlā 5.1. Kā redzams, atšķirībā no $c^3\Sigma^+$ stāvokļa līmeņu enerģijas noteikšanas izmantotās shēmas, skatīt 4.1., šajā pētījuma daļā interesējošās pārejas notiek uz $a^3\Sigma^+$ potenciāla daļu virs disociācijas robežas, bet ierosme notiek tāpat kā 4.1.



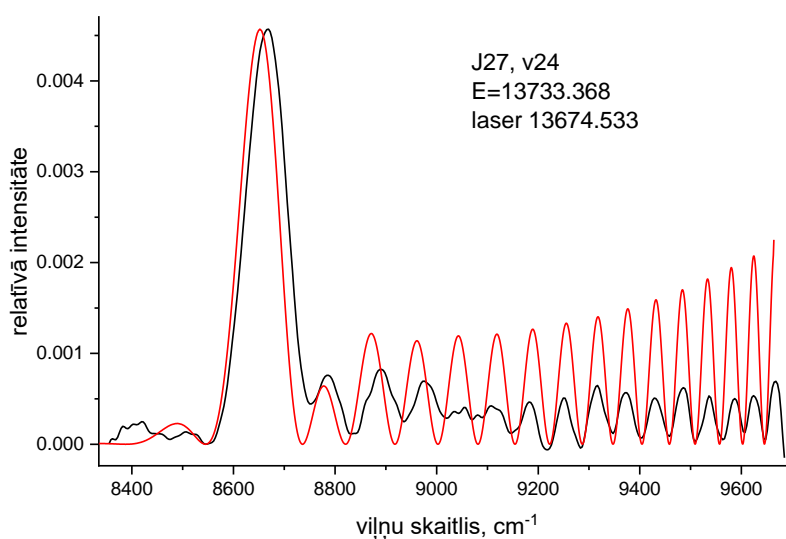
5.1.att. Ierosmes shēma (termu shēma no [22])

5.3. Spektru piemēri



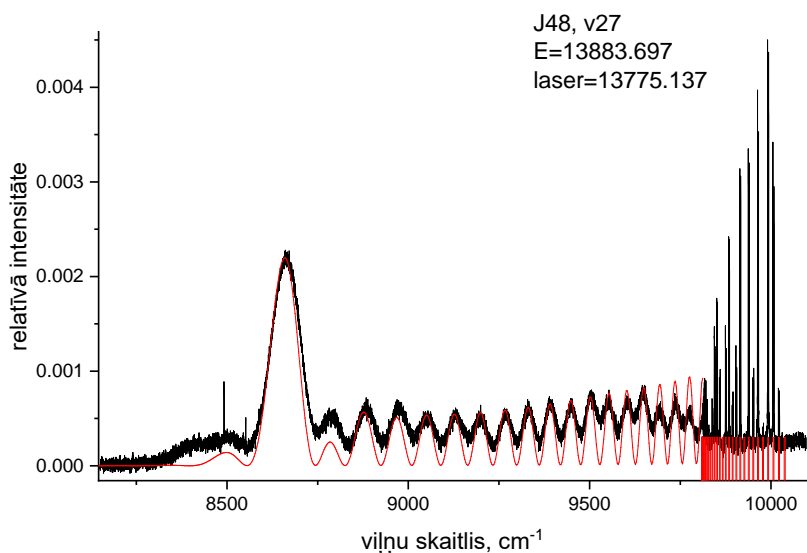
5.2.att. Oscilāciju spektra piemērs no līmeņa ar $v'=24$, $J'=27$ un $E'=13733.368 \text{ cm}^{-1}$

Attēlā 5.2. ar melnu attēlots eksperimentāli iegūtais spektrs. Ar sarkanu līniju iezīmētas teorētiski aprēķinātās oscilācijas, balstoties uz šajā pētījumā izstrādāto potenciālu. Tās ir normētas pēc intensitātes pret augstāko eksperimentālo oscilāciju pīķi. Pie mazākiem viļņa skaitļiem, kas atbilst pārejām uz augstāku daļu potenciālā, redzams, ka teorētiskie pīķi ir nedaudz vairāk pa kreisi nekā eksperimentālie, bet pie lielākiem viļņa skaitļiem, kas atbilst pārejām uz potenciāla daļu tuvāk disociācijas robežai, pīķu pozīcijas labi sakrīt teorijai un eksperimentam. To labāk var redzēt attēlā 5.3, kur izmantots filtrs trokšņa samazināšanai. Šī pīķu pozīciju nobīde varētu liecināt, ka potenciāla enerģiju pie mazākiem starpkodolu attālumiem vajadzētu nedaudz samazināt. Redzams, ka atšķiras arī intensitāte eksperimentālajām un aprēķinātajām oscilācijām, bet šīs intensitātes ietekmē pārejas dipola moments, kas ir labi zināms, līdz ar to intensitāšu atšķirība varētu būt eksperimentāls artefakts. Šajā spektrā redzams arī oscilāciju kropļojums, ko visticamāk izraisa pārklāšanās ar vājākas progresijas oscilācijām.



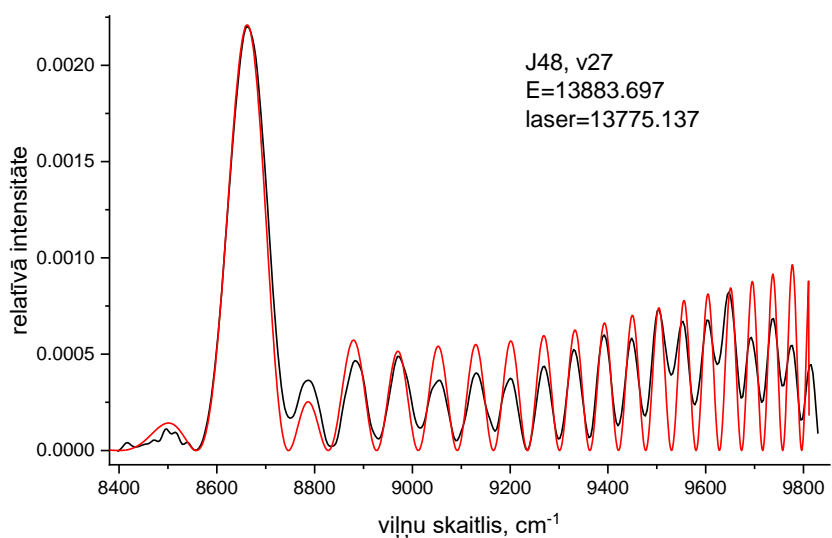
5.3.att. Filtrēts oscilāciju spektra piemērs no līmeņa ar $v'=24$, $J'=27$, $E'=13733.368\text{cm}^{-1}$

Attēlā 5.3. ar melno līniju iezīmēts eksperimentālais spektrs pēc filtra izmantošanas. Tā kā ir samazināts troksnis, tad labāk varam novērot, ka pīķi starp 8800 un 9200 cm^{-1} ir neregulāras formas, kas liecina, ka spektrs satur kādu citu vājāku pāreju, kura pārklājas ar



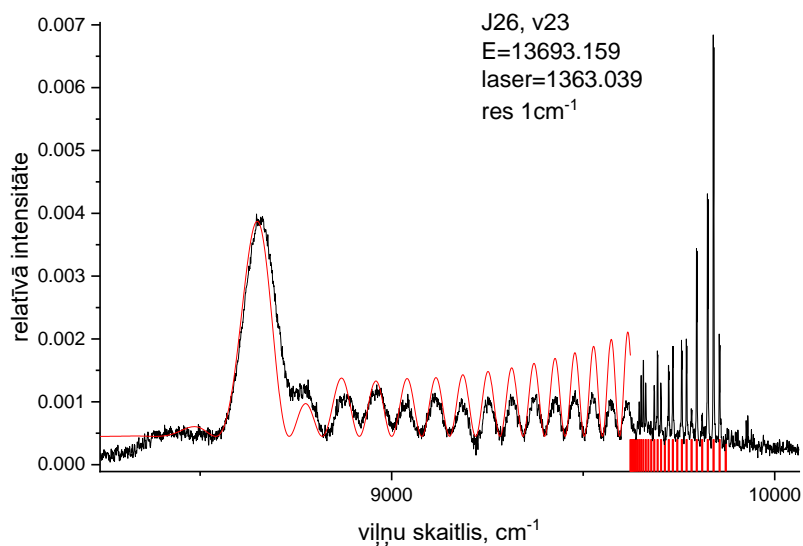
5.4.att. Oscilāciju spektra piemērs no līmeņa ar $v'=27$, $J'=48$ un $E'=13883.697\text{cm}^{-1}$

Attēlā 5.4. redzams vēl viens spektra piemērs, kam aprēķinātas teorētiskās oscilācijas. Kā redzams šeit un attēlā 5.5., atšķirība starp teorētiskajām un eksperimentālajām oscilācijām ir ievērojami mazāka nekā iepriekšējam spektra piemēram. Šajā piemērā oscilācijas ir bez kropļojumiem, kā arī intensitātes atšķirības no teorijas ir mazākas, bet tomēr ievērojamas, it īpaši, ja tiek ņemts vērā, ka starpība starp maksimumu un minimumu teorētiski ir aptuveni divreiz lielāka pie lielākiem viļņa garumiem.



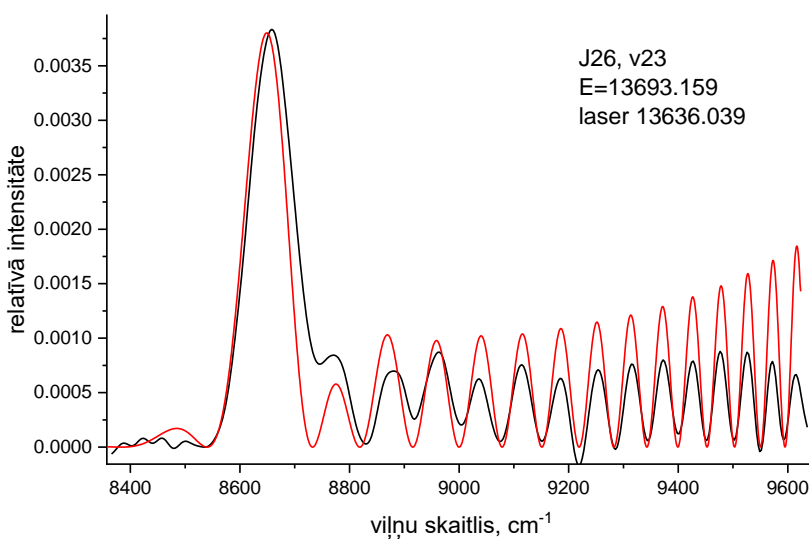
5.5.att. Filtrēts oscilāciju spektra piemērs no līmeņa ar $v'=27$, $J'=48$, $E'=13883.697\text{cm}^{-1}$

Attēlā 5.5. labāk redzams, ka atšķirības starp eksperimentālajām un teorētiskajām pīķu pozīcijām ir nebūtiskas, kas liecina, ka visā diapazonā no disociācijas robežas līdz aptuveni 1300 cm^{-1} virs tās, izstrādātais potenciāls ir ļoti labi spējis aprakstīt eksperimentālos datus.



5.6.att. Oscilāciju spektra piemērs no līmeņa ar $v'=23$, $J'=26$ un $E'=13693.159\text{cm}^{-1}$

Spektra piemērā, kas redzams attēlos 5.6. un 5.7., arī var redzēt nelielas pīķu pozīciju atšķirības pie mazākiem viļņa skaitļiem.



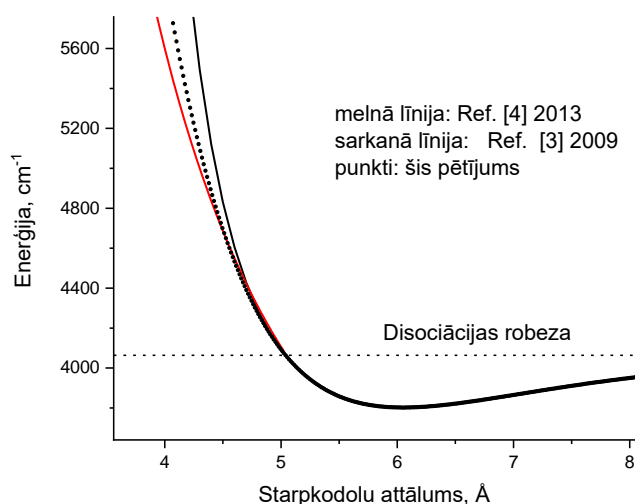
5.7.att. Filtrēts oscilāciju spektra piemērs no līmeņa ar $v'=23$, $J'=26$, $E'=13693.159\text{cm}^{-1}$

Kā redzams attēlā 5.7., nelielā atšķirībā starp teorētisko un eksperimentālo pīķu pozīcijām ir izteikta tikai tiem 3 pīķiem, kas atbilst pārejām uz potenciāla daļu vistālāk no disociācijas robežas. No tā varētu secināt, ka stāvokļa $a^3\Sigma^+$ apraksts ir precīzākais līdz $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ virs disociācijas robežas.

Kopumā iegūtajos spektros redzams, ka izmantotais potenciāls labi apraksta oscilāciju pīķu pozīcijas, un iegūtie spektri ir nodoti teorētiķiem, kas, tos izmantojot, varēs papildus precizēt stāvokļa $a^3\Sigma^+$ potenciālu.

5.4. Rezultāti

Tika veikta analīze, salīdzinot eksperimentālos spektros ar teorētiskajiem aprēķiniem, kas balstīti uz 5.8. attēlā redzamajiem potenciāliem.



5.8.att. Stāvokļa $a^3\Sigma^+$ potenciālās enerģijas līknes.

Ar nepārtrauktām līnijām attēloti līdz šim publicētie stāvokļa $a^3\Sigma^+$ potenciāli no darbiem [3] un [4]. Šī pētījuma laikā A. Stoļarovs no Lomonosova Maskavas Valsts universitātes ir izstrādājis potenciālu, kas attēlā 5.8. iezīmēts ar punktiem. Šis potenciāls apraksta eksperimentālās oscilācijas labāk nekā līdz šim publicētie, bet tiek plānots to vēl nedaudz precizēt, jo, kā redzams attēlos 5.3. un 5.7., dažos spektros novērojamas nelielas nobīdes pie daļas vistālāk no disociācijas robežas.

6. SECINĀJUMI

1. RbCs molekulā iegūtas pāreju $A\sim b \rightarrow a^3\Sigma^+$ un $A\sim b \rightarrow X^1\Sigma^+$ relatīvo intensitāšu attiecības 5 $A\sim b$ kompleksa līmeņiem un izmantotas, lai novērtētu pārejas dipola momenta aprēķinu precizitāti divām teorētiskajām metodēm .
2. Iegūtas enerģijas vērtības KCs molekulā 831 $c^3\Sigma^+$ svārstību – rotācijas līmeņiem, no kuriem 723 ir e līmeņi un 108 f līmeņi. Šie dati ir izmantoti $c^3\Sigma^+$ stāvokļa potenciāla uzlabošanā un tiek plānots tos izmantot $B^1\Pi$, $c^3\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļu veidotā kompleksa deperturbācijai.
3. KCs molekulā iegūti intensitāšu sadalījumi pārejām $c^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ un apstiprināta darba [5] svārstību līmeņu absolūtā numerācija.
4. KCs molekulā reģistrēti spektri pārejām $c^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ uz $a^3\Sigma^+$ stāvokļa atgrūšanās daļu virs disociācijas robežas un salīdzināti ar teoriju.

6.1. Publicēšana

Darba rezultāti publicēti Q1 līmeņa žurnālā:

V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk un A. V. Stolyarov, «The branching ratio of intercombination $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+ / X^1\Sigma^+$ transitions in the RbCs molecule: measurements and calculations,» *JQSQR*, sēj. 256, nr. 107291, 2020.

un prezentēti starptautiskās konferencēs:

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 ($A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$) $\rightarrow a^3\Sigma^+$ spectra in the RbCs molecule» *13th European Conference on Atoms, Molecules and Photons*, Florence, 2019.

V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, A. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. Pazyuk un A. Stolyarov, «The spectroscopic observation and analysis of bound-free transitions to $a^3\Sigma^+$ and $X^1\Sigma^+$ states of KCs,» *European Group on Atomic Systems*, Zagreba, 2021.

V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, I. Brakmane, A. Lapins, A. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. Pazyuk un A. Stolyarov, «Extended Spectroscopic Studies and Interatomic Potential Refinement (Reconstruction) of the $c^3\Sigma^+(\Omega=1)$ State in KCs» *European Group on Atomic Systems*, Zagreba, 2021.

V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, I. Brakmane, A. Lapins un A. Stolyarov, «Studies of the $c^3\Sigma^+$ state in KCs based on Fourier-Transform spectroscopy data» *Developments in Optics and Communications*, Rīga, 2021.

V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, A. Stolyarov un E. Pazyuk, «Determination of short-range repulsive interatomic potential of KCs above the $a^3\Sigma^+$ state dissociation limit» *Developments in Optics and Communications*, Rīga, 2021.

V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis un R. Ferber, «New spectroscopic data on the $c^3\Sigma^+$ state of KCs» *Developments in Optics and Communications*, Rīga, 2020.

V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, E. Pazyuk un A. Stolyarov, «Analysis of oscillation structure in bound-free $c^3\Sigma^+ - a^3\Sigma^+$ transitions of KCs» *Developments in Optics and Communications*, Rīga, 2020.

V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, E. Pazyuk, A. Stolyarov, A. Oleynichenko un A. Zaitsevskii, «Intensity distribution in transitions from the $A\sim b$ complex to singlet and triplet ground states in RbCs» *Developments in Optics and Communications*, Rīga, 2020.

V. Krūmiņš, «Lāzeru inducētās fluorescences starp tripleta stāvokļiem novērošana un analīze KCs molekulā» *LU starptautiskā zinātniskā konference*, Rīga, 2021.

6.2. Darba autora ieguldījums

Darba autors ir piedalījies eksperimentu realizācijā $A\sim b \rightarrow a$ un $A\sim b \rightarrow X$ spektru reģistrācijai RbCs molekulā un veicis $\sim 90\%$ no to apstrādes, kā arī piedalījies publikācijas sagatavošanā.

KCs molekulas stāvokļa $c^3\Sigma^+$ pētījumā darba autors ir piedalījies eksperimentu sagatavošanā un to realizācijā, ieskaitot spektru reģistrāciju, eksperimentālās iekārtas darbības nodrošināšanu, apstrādājis $\sim 60\%$ spektru, iegūstot termu vērtības un relatīvos intensitāšu sadalījumus, kā arī veicis visu spektru uz $a^3\Sigma^+$ stāvokļa atgrūšanās daļu virs disociācijas robežas apstrādi.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

- [1] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, T. Bergeman, S. Kotochigova, A. V. Stolyarov, A. d. F. Nogueira un 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*, nr. 81, p. 042511, 2010.
- [2] 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 $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states in RbCs» *J. Chem. Phys.*, sēj. 141, nr. 184309, pp. 1.-13., 2014.
- [3] R. Ferber, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, H. Knöckel, E. Tiemann un A. Pashov, « $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of the atom pair K+Cs studied by Fourier-transform spectroscopy» *Phys. Rev. A*, sēj. 80, nr. 062501, pp. 1.-9., 2009.
- [4] R. Ferber, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, H. Knöckel un Tiemann, «Long-range coupling of $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of the atom pair K + Cs» *Phys. Rev. A*, nr. 88, p. 012516, 2013.
- [5] J. Szczepkowski, A. Grochola, W. Jastrzebski un P. Kowalczyk, «Spectroscopic study of the $C(3)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ and $c(2)^3\Sigma \rightarrow ^+X^1\Sigma^+$ transitions in KCs molecule» *JQRST*, nr. 204, pp. 131-137, 2017.
- [6] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*, Princeton: D. Van Nostrand company, 1950.
- [7] H. Lefebvre-Brion un R. Field, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, London: Academic Press, 2004.
- [8] O. Martinsons, «NaCs molekulas $A(1)\Sigma^+ - b(3)\Pi$ kompleksa spektroskopija ar Furjē transformāciju metodi: maģistra darbs.» Latvijas Universitāte, Rīga, 2008.
- [9] *IFS-125HR (Bruker) User manual*, 2006.
- [10] K. Alps, A. Kruzins, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk un A. V. Stolyarov, «Energy and radiative properties of the $(3)^1\Pi$ and $(5)^1\Sigma^+$ states of RbCs: Experiment and theory» *Phys. Rev. A*, nr. 96, p. 022510, 2017.
- [11] 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.

- [12] O. Docenko, M. Tamanis, J. Zaharova, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel un E. Tiemann, «The coupling of the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of the atom pair Na + Cs and modelling cold collisions» *J. Phys. B*, sēj. 39, pp. S929.-S943, 2006.
- [13] S. Kasahara, T. Ebi, M. Tanimura, H. Ikoma, K. Matsubara, M. Baba un H. Kato, «High-resolution laser spectroscopy of the X^1S^1 and $(1)^3S^1$ states of $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$ molecule» *J. Chem. Phys.*, sēj. 105, nr. 5, pp. 1341-1347, 1996.
- [14] 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.
- [15] M. Masters, J. Huennekens, W.-T. Luh, L. Li, A. M. Lyyra, K. Sando, V. Zafirooulos un W. C. Stwalley, «Bound-free $1^3\Pi \rightarrow 1^3\Sigma^+$ emission from the NaK molecule: Determination of the $1^3\Sigma^+$ repulsive wall above the dissociation limit» *J. Chem. Phys.*, sēj. 92, nr. 10, pp. 5801-5813, 1990.
- [16] I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis un R. Ferber, «Potential construction of the $B(1)^1\Pi$ state in KCs based on Fourier-Transform spectroscopy data» *JQSRT*, sēj. 151, pp. 1-4, 2015.
- [17] I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis un R. Ferber, « $B(1)^1\Pi$ state of KCs: High-resolution spectroscopy and description of low-lying energy levels» *J. Chem. Phys.*, sēj. 136, p. 064304, 2012.
- [18] M. Tamanis, I. Klincare, A. Kruzins, O. Nikolayeva, R. Ferber, E. A. Pazyuk un A. V. Stolyarov, «Direct excitation of the “dark” $b^3\Pi$ state predicted by deperturbation analysis of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex in KCs» *Phys. Rev. A*, sēj. 82, p. 032506, 2010.
- [19] A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk un A. V. Stolyarov, «Fourier-transform spectroscopy and coupled-channels deperturbation treatment of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex of KCs» *Phys. Rev. A*, sēj. 81, p. 042509, 2010.
- [20] A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk un A. V. Stolyarov, «Fourier-transform spectroscopy of $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$, $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$, and $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_{0\pm}$ » *J. Chem. Phys.*, sēj. 139, p. 244301, 2013.
- [21] A. Grochola, P. Kowalczyk, J. Szczepkowski, W. Jastrzebski, A. Wakim, P. Zabawa un N. P. Bigelow, «Spin-forbidden $c^3\Sigma^+(\Omega=1) \leftarrow X^1\Sigma^+$ transition in NaCs: Investigation of the $\Omega=1$ state in hot and cold environments» *Phys. Rev. A*, sēj. 84, p. 012507, 2011.

- [22] M. Korek, A. R. Allouche, K. Fakhreddine un A. Chaalan, «Theoretical study of the electronic structure of LiCs, NaCs, and KCs molecules» *Canadian Journal of Physics*, sēj. 78, nr. 11, p. 74, 2000.
- [23] I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk un A. V. Stolyarov, «Modeling of the $X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$ - E(4) $^1\Sigma^+$ - $X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$ optical cycle for ultracold KCs molecule production» *Phys. Rev. A*, sēj. 85, nr. 062520, p. 1.10., 2012.
- [24] J. B. Tatum un J. K. G. Watson, «Rotational Line Strengths in $^3\Sigma^+-^3\Sigma^+$ Transitions with Intermediate Coupling» *Canadian Journal of Physics*, sēj. 49, p. 2693, 1971.
- [25] S. Ashman, B. McGeehan, C. M. Wolfe, C. Faust un K. Richter, «Experimental studies of the NaCs $5^3\Pi_0$ and $1(a)^3\Sigma^+$ states» *J. Chem. Phys.*, nr. 136, p. 114313, 2012.

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 maģistra darbu MOLPOL laboratorijā.

Arī vēlos pateikties Artim Krūziņam 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 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.

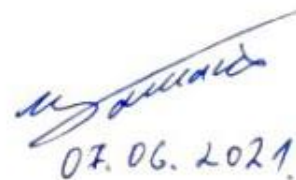
Maģistra darbs „Elektronisko pāreju uz zemāko tripleta stāvokli $a3\sigma(+)$ reģistrācija un analīze RbCs un KCs molekulās” izstrādāts LU Fizikas, matemātikas un optometrijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā noslēguma darba elektroniskā versija atbilst LUIS augšupielādētā darba elektroniskai kopijai.

Autors: Valts Krūmiņš

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

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



Handwritten signature and date: 07.06.2021.

Recenzents: Asociētais profesors Dr.phys. Anatolijs Šarakovskis

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā 08.06.2021.

Dekāna pilnvarotā persona: metodiķe Inita Šneidere

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē

_____. prot. Nr. ____.

Komisijas sekretārs: