

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS MAĢISTRA NODAĻA

**KRb MOLEKULAS (A – b) – X PĀREJAS LĀZERU
INDUCĒTĀS FLUORESCENCES FURJĒ
TRANSFORMĀCIJAS SPEKTRU REĢISTRĀCIJA UN
ANALĪZE: A – b KOMPLEKSA TERMU STRUKTŪRA**

MAĢISTRA DARBS

Autors: **Artis Brasovs**

Studenta apliecības Nr.: ab08075

Darba vadītājs: vad. pētn. Dr. hab. Phys. Māris Tamanis

RĪGA 2013

ANOTĀCIJA

Maģistra darbā tika pētīti sārnu metālu divatomu molekulas KRb zemākie ierosinātie stāvokļi $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$, izmantojot pārejas (A – b) – X fluorescences augstas izšķirtspējas spektru reģistrāciju. Starp šiem stāvokļiem pastāv spēcīga spin – orbitālā (SO) mijiedarbība, kuras dēļ abi elektroniskie stāvokļi tiek aplūkoti kā A – b komplekss. Pētījuma mērķis ir iegūt A – b kompleksa svārstību – rotācijas līmeņu enerģijas plašā enerģiju un kvantu skaitļu diapazonā.

Maģistra darba ietvaros tika izgatavota siltuma caurule KRb molekulu iegūšanai termiskos tvaikos. Pēc tam tika reģistrēti vairāk kā 210 lāzeru inducētās fluorescences (LIF) Furjē transformācijas spektri, un tika veikta to analīze, rezultātā apkopojot un sistematizējot ~2200 svārstību – rotācijas līmeņu enerģijas vērtības par A – b kompleksa termu struktūru.

Atslēgas vārdi: sārnu metālu divatomu molekula, lāzera inducētā fluorescences, A – b komplekss, svārstību – rotācijas līmenis, Furjē transformācijas spektroskopija, potenciālās enerģijas līkne, elektroniskais stāvoklis.

ABSTRACT

In this master's thesis we studied lowest excited $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states in alkali metal KRb diatomic molecule. Because of the strong spin – orbit (SO) interaction between these states, both states are strongly mixed and are considered as an A – b complex. The purpose of this thesis is to determine rovibronic term values in a wide range of energy and quantum numbers of the vibrational – rotational levels.

In order to produce KRb molecules in an alkali metal vapour, we constructed a stainless steel heat pipe. Then we recorded over 210 laser induced fluorescence (LIF) spectra (A –b) - X with Fourier - transform spectrometer. Afterwards we analysed the spectra and obtained over 2200 term values of the A – b complex.

Key words: alkali metal diatomic molecule, laser induced fluorescence, A – b complex, vibrational – rotational level, Fourier - transform spectroscopy, potential energy curve, electronic state.

SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	5
IEVADS	6
1 DIVATOMU MOLEKULU SPEKTROSKOPIJAS TEORIJA	7
1.1 Divatomu molekulu veidošanās	7
1.2 Potenciālās enerģijas līknes kvantu mehānikas apraksts.....	7
1.3 Divatomu molekulas svārstību - rotācijas kustība.....	9
1.4 Danhema izvirzījums	11
1.5 Divatomu molekulu elektronisko termu klasifikācija, simetrija un izvēles likumi	12
1.6 Hunda saites.....	14
1.7 Ab initio potenciālās enerģijas līknes konstruēšana	15
1.8 Eksperimentālo datu aprakstīšana ar potenciālās enerģijas līkni	16
1.9 Spin – orbitālā mijiedarbība	17
1.10 Lāzera inducētās fluorescences (LIF) metode	18
2 LITERATŪRAS ANALĪZE PAR KRb MOLEKULAS PĒTĪJUMIEM	22
3 EKSPERIMENTĀLĀ METODIKA.....	25
3.1 Siltumcaurule	25
3.2 Augstas izšķirtspējas LIF spektru iegūšana	27
3.3 Diožu lāzeri.....	29
3.4 Ieskats augstas izšķirtspējas spektru reģistrēšanas procedūrā.....	30
4 SPEKTRU ANALĪZE.....	32
4.1. LIF progresiju analīze.....	32
4.2. Ierosinātā stāvokļa zemāko svārstību līmeņu identificēšana.....	37
4.3. Rotācijas relaksācijas analīze.....	38
5 REZULTĀTI.....	42
SECINĀJUMI	46
PATEICĪBAS	47
IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI.....	48
PIELIKUMS.....	50

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

$(\mathbf{A} - \mathbf{b}) \rightarrow \mathbf{X}$ – fluorescence no $\mathbf{A} - \mathbf{b}$ kompleksa uz pamatstāvokli \mathbf{X}

$(\mathbf{A} - \mathbf{b}) \leftarrow \mathbf{X}$ – ierosme no pamatstāvokļa \mathbf{X} uz $\mathbf{A} - \mathbf{b}$ kompleksu

\mathbf{v}' – ierosinātā stāvokļa svārstību kvantu skaitlis

\mathbf{J}' – ierosinātā stāvokļa rotācijas kvantu skaitlis

\mathbf{v}'' – pamatstāvokļa svārstību kvantu skaitlis

\mathbf{J}'' – pamatstāvokļa rotācijas kvantu skaitlis

LIF – lāzera inducētā fluorescence

SO – spin – orbitālā

IEVADS

Vispirms jāpiemin, ka eksperimenta veikšanai tiek izmantotas Latvijas Universitātes Lāzeru centra Molekulu optiskās polarizācijas laboratorijas (MOLPOL) telpas un aparatūra. Šajā laboratorijā ir uzkrāta liela eksperimentālā pieredze saistībā ar sārnu metālu divatomu molekulu spektroskopiskajiem pētījumiem, izmantojot lāzeru inducēto fluorescenci spektru reģistrācijā un analizē lietojot augstas izšķirtspējas Furjē transformāciju spektrometru (Bruker IFS – 125HR). Viszemākos ierosinātos elektroniskos stāvokļus $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ smagās sārnu metālu molekulās, arī KRb molekulas gadījumā, dēvē par „A – b kompleksu”. Iemesls, kāpēc tiek lietota „kompleksa” pieeja, ir spēcīgā abu stāvokļu SO mijiedarbība. Ja tā netiek ņemta vērā abu stāvokļu aprakstā, tad nav iespējams pietiekami precīzi aprakstīt sarežģīto situāciju svārstību – rotācijas ($v'; J'$) līmeņu struktūrā. Šāda problēma ir tipiska Rb vai Cs atomus saturošās sārnu metālu divatomu molekulās, piemēram, Rb_2 , KRb, RbCs, u.c.

Sadarbojoties ar Maskavas Lomonosova Universitātes pētniekiem A. Stoļarovu un J. Pazjuku, ir veikti detalizēti pētījumi tādās molekulās kā NaRb [1], NaCs [2], KCs [3, 4], RbCs [5], Cs_2 [6] un Rb_2 [7, 8]. Pētījumu mērķis ir konstruēt potenciālās enerģijas līkni (PEL) kombinācijā ar SO mijiedarbības funkcijām, un rezultātā modelim nodrošinot eksperimentālo mērījumu precizitāti (aptuveni 0.01 cm^{-1}). Jāpiebilst, ka veiksmīga deperturbācijas modeļa izveidē, svarīga ir ne tikai pareizās funkcijas un parametru kombinācijas piemeklēšana, bet arī pietiekama eksperimentālo datu par abiem stāvokļiem iegūšana. A – b kompleksa pētījumi ir interesanti ne tikai no teorētiskās fizikas viedokļa, bet arī izmantojami eksperimentos ar ultra – auksto sārnu metālu molekulu nogādāšanu viszemākajā tās pamatstāvokļa līmenī ($v'' = 0; J'' = 0$). Lai veiksmīgi realizētu šo mērķi, vairākas laboratorijas eksperimentos izmanto tieši ultra - aukstās KRb molekulas [9].

Tā kā KRb molekulas A – b kompleksa detalizēts empīriskais apraksts (deperturbāciju modelis) līdz šim vēl nav izstrādāts, lai gan atsevišķi dati par $A^1\Sigma^+$ stāvokli ir iegūti, maģistra darba ietvaros ir izvirzīti sekojoši uzdevumi:

1. Izgatavot siltuma cauruli KRb molekulu iegūšanai termiskos tvaikos;
2. Izmantojot diožu lāzerus, reģistrēt lāzeru inducētās fluorescences (A – b) – X Furjē transformāciju spektrus ar augstu izšķirtspēju.
3. Veikt reģistrēto spektru analīzi, apkopojot un sistematizējot iegūtos datus par A – b kompleksa termu struktūru.

1 DIVATOMU MOLEKULU SPEKTROSKOPIJAS TEORIJA

1.1 Divatomu molekulu veidošanās

Stabilas divatomu molekulas potenciālās enerģijas atkarības no starpatomu attāluma R aprakstam izmanto potenciālās enerģijas līkni (Att. 1.1). Stabilas molekulas kopējai potenciālai enerģijai ir jābūt mazākai kā abu atsevišķo atomu enerģijas summai. Attālums starp abiem atomiem, kas atbilst sistēmas zemākajai enerģijai, tiek saukts par līdzsvara attālumu R_e (no angļu val. „equilibrium”) jeb ķīmiskās saites garumu, E_0 attiecīgi ir ķīmiskās saites enerģija, kas vienāda ar potenciālās enerģijas līknes bedres un individuālu atomu enerģijas summas starpību.

1.2 Potenciālās enerģijas līknes kvantu mehānikas apraksts

Mūsu sistēma sastāv no mikropasaules objektiem, kurus visprecīzāk iespējams aprakstīt izmantojot tieši kvantu mehānikas sakarības. Attiecīgi, ja mūs interesējošais objekts ir divatomu molekula, kas sastāv no diviem kodoliem un vairākiem elektroniem, ar kopējo enerģiju E , tad šo sistēmu var aprakstīt izmantojot Šrēdingera vienādojumu:

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

kur ψ – molekulas pilnā viļņu funkcija, kas sevī ietver arī kodolu svārstību un rotācijas kinētisko enerģiju, \hat{H} - Hamiltoniāns, kas atkarīgs no kodola un elektronu kinētiskās un potenciālās enerģijas operatoriem \hat{T} un \hat{V} .

Mūsu sistēma ir vairāku daļiņu problēma, ko nav iespējams precīzi atrisināt bez tuvinājuma izmantošanas. Runa iet par tā saucamo „adiabātisko” tuvinājumu. Tas balstās uz pieņēmumu, ka atomu kodolu masa tiek uzskatīta par bezgalīgi lielāku kā elektronu masa (kodola masa ir 1838 reizes lielāka kā elektrona masa), līdz ar to elektroni var kustēties salīdzinoši bezgalīgi ātrāk kā kodoli, ap kuriem tie pārvietojas. Līdz ar to elektronu kustība var tikt pieņemta par adiabātisku, kamēr tie maina savu izkārtojumu sekojot kodolu izvietojuma maiņai, no kurienes nāk arī tuvinājuma nosaukums. Sekojoši tiek iegūts arī tā saucamais Borna – Openheimera tuvinājums, kad netiek ņemta vērā kodola kustības un elektronu kustības mijiedarbība. Viļņu funkciju ir iespējams sadalīt divās daļās, no kurām viena atbild par elektronu kustību, bet otra par kodolu kustību. Kodolu kustībā smalkāk iespējams atdalīt kodolu svārstību kustību un rotācijas kustību:

$$\psi = \psi_{el}\psi_{kod} = \psi_{el}\psi_{sv}\psi_{rot}. \quad (2)$$

Rezultātā Borna – Openheimera tuvinājums mums ļauj iegūt radiāli simetrisku Šrēdingera vienādojumu, kas atkarīgs tikai no molekulas starpkodolu attāluma R .

Hamiltoniāns tiek sadalīts divās daļās: pirmā daļa atbild par kodola kinētisko enerģiju, bet otrā daļa ir efektīvā potenciālā enerģija $U_{\text{eff}}(R)$:

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_{\text{eff}}(R) \right] \psi_{v,J}(R) = E_{v,J} \psi_{v,J}(R), \quad (3)$$

kur \hbar – svītrotā Planka konstante, μ – divatomu molekulas reducētā masa (4), $\psi_{v,J}$ un $E_{v,J}$ – attiecīgi īpašfunkcija un īpašvērtība noteiktam svārstību un rotācijas līmenim ($v; J$), v – svārstību kvantu skaitlis, J – rotācijas kvantu skaitlis.

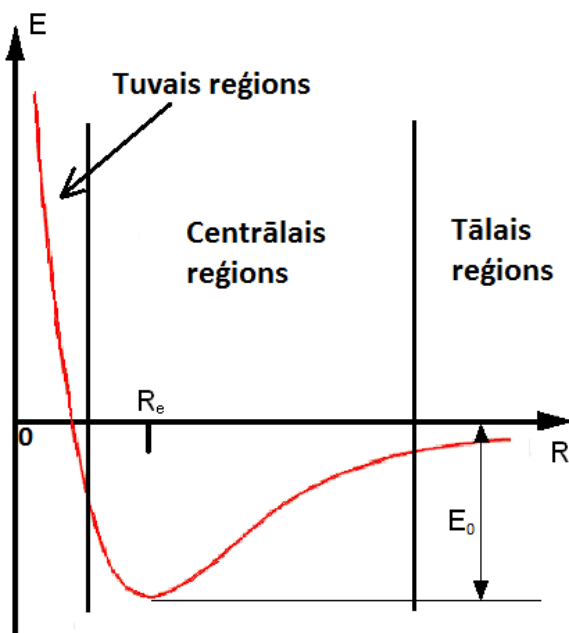
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (4)$$

kur m_1, m_2 – abu atomu masas molekulā. Izrakstot iepriekš minēto efektīvo potenciālo enerģiju $U_{\text{eff}}(R)$, iegūst:

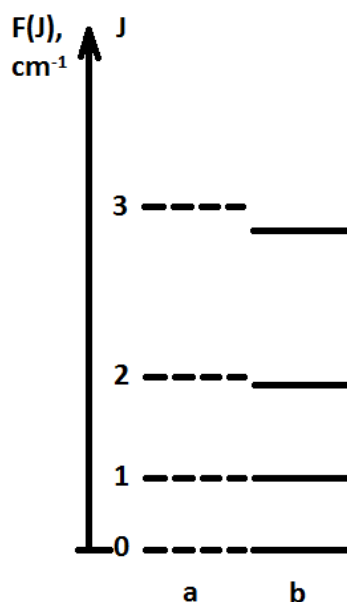
$$U_{\text{eff}}(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (J(J+1) - \Omega^2) + U(R), \quad (5)$$

kur pirmais saskaitāmais ir centrālās korekcija ar Ω – kopējā molekulas leņķiskā momenta vektora projekcijas moduli uz starpatomu asi un $J(J+1)$ – kopējā molekulas leņķiskā momenta operatora J^2 īpašvērtībām, taču otrais saskaitāmais ir $U(R)$ – elektroniskā stāvokļa potenciāls nerotējošai molekulai [10] jeb potenciālās enerģijas līkne.

Kopējā molekulas leņķiskā momenta vektorā \vec{J} ietilpst gan elektronu leņķiskā momenta vektors \vec{L} , gan kopējā elektronu spina \vec{S} , gan kodolu radītā leņķiskā momenta vektors \vec{R} , no



Att. 1.1. Tipiska potenciālās enerģijas līkne



Att. 1.2. „Cieta” rotatora (a) un „elastīga” rotatora (b) rotācijas līmeņu termu shēma (normēta attiecībā pret $J = 0$)

kuriem pēdējais tā īsti nedod pienesumu Ω vērtībai, jo ir perpendikulāri vērsts pret starpatomu asi (smalkāk nodaļā 1.6. par Hunda saitēm).

Ja ir zināma potenciālās enerģijas līkne $U(R)$, tad radiālā Šrēdingera vienādojuma risinājuma īpašvērtības $E_{v,J}$ dod svārstību – rotācijas līmeņu enerģiju kopu. Problēma ir tā, ka precīzu $U(R)$ ir ļoti grūti izrēķināt, jo tas ir sarežģīts kvantu ķīmijas uzdevums. Konkrētā elektroniskā stāvokļa $U(R)$ formu iegūst eksperimentāli nosakot svārstību – rotācijas līmeņu struktūru (enerģijas) un, risinot apgriezto uzdevumu, iegūst tādu $U(R)$ formu, lai visprecīzāk aprakstītu eksperimentā iegūtās vērtības.

1.3 Divatomu molekulas svārstību - rotācijas kustība

Specifiska iezīme tieši spektroskopijas zinātnē ir tāda, ka enerģijas vērtību E vietā tiek izmantotas termu vērtības F :

$$F = \frac{E}{hc}, \quad (6)$$

kur E – noteikta svārstību – rotācijas līmeņa enerģija, h – Planka konstante, c – gaismas ātrums vakuumā. Termu mērvienība ir apgrieztie centimetri (cm^{-1}).

Divatomu molekulas svārstību kustība notiek ap starpkodolu līdzsvara attālumu R_e , un pirmajā tuvinājumā var tikt aprakstīta ar parabolisku potenciālu. Šis modelis gan darbojas ar labu atbilstību tikai R_e tuvumā un atbilst harmoniskam oscilatoram, kura termu vērtības atkarīgas no sekojošas formulas:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (7)$$

kur v - svārstību kvantu skaitlis, un ω_e ir svārstību konstante, kas vienāda ar:

$$\omega_e = \frac{\omega_0}{2\pi c}, \quad (8)$$

kur ω_0 ir harmoniskā oscilatora frekvence, kas proporcionāla atgriezējspēkam un apgriezti proporcionāla nobīdēm no starpkodolu līdzsvara attāluma R_e . Formulā (7) skaidri redzams, ka svārstību līmenim $v = 0$ terma vērtība nav nulle pat, ja molekula atrodas pamatstāvoklī. Tā kā svārstību terma vērtības ir lineāri atkarīgas no svārstību kvantu skaitļa v , tad, harmoniska oscilatora tuvinājuma gadījumā, attālumi starp blakus esošo svārstību līmeņu termiem ir konstanti.

Svārstību termu struktūrā pie lielākiem svārstību līmeņiem pastāv manāmas nobīdes no harmoniskā oscilatora modeļa, ja svārstības ap starpkodolu līdzsvara attālumu R_e ievērojami palielinās. Tas saistīts ar to, ka reālā PEL pie starpkodolu attāluma R , kas tuvojas bezgalībai, nevis tuvojas bezgalībai kā paredz parabolas harmoniskais oscilators, bet konverģē uz

molekulas disociācijas enerģiju E_d . Disociācijas enerģija ir vienāda ar saites enerģijas E_0 un elektroniskā stāvokļa svārstību – rotācijas līmeņa ($v = 0; J = 0$) enerģijas starpību. Principā, tā ir enerģija, kas nepieciešama, lai sadalītu divatomu molekulu atsevišķos atomos. Precīzāka PEL apraksta ietvaros, tiek izmantots anharmoniskā oscilatora modelis, kura rezultātā termu vērtība (7) tiek iegūta sekojošā izskatā:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \quad (9)$$

kur $\omega_e x_e$ un $\omega_e y_e$ ir pirmā un otrā anharmoniskā svārstību konstante, kas salīdzinoši ar ω_e ir stipri mazākas.

Atšķirībā no harmoniskā oscilatora modeļa, kad blakus termu attālums ir konstants, šī tuvinājuma ietvaros, blakus termu attālums samazinās, pieaugot svārstību kvantu skaitlim v :

$$\begin{aligned} \Delta G(v) &= G(v+1) - G(v) = \\ &= \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1) + \omega_e y_e \left(3(v+1)^2 + \frac{1}{4} \right) + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

Ja mēs aplūkojam rotācijas kustību, tad kā pirmo tuvinājumu var izmantot „cieta” rotatora modeli (Att. 1.2.a), kas izraisa izmaiņas radiālā Šrēdingera vienādojuma efektīvās potenciālās enerģijas $U_{\text{eff}}(R)$ izteiksmē (5). „Cieta” rotatora tuvinājuma ietvaros starpkodolu attālums R ir konstants un sakrīt ar līdzsvara attālumu R_e . Šajā modelī eksistē tikai rotācijas kustība ap molekulas masas centru (risinot radiālo Šrēdingera vienādojumu, masas centrs tiek atlikts arī kā koordinātu sākumpunkts). Termu vērtības atkarībā no rotācijas kvantu skaitļa J ir sekojošas:

$$F(J) = B_e J(J+1), \quad (11)$$

kur B_e ir rotācijas konstante:

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi c \mu R_e^2}. \quad (12)$$

Tātad, ja molekula ir miera stāvoklī, molekula atrodas PEL zemākajā enerģētiskajā stāvoklī. Ja molekulai pastāv rotācijas kustība, tad rodas arī noteikts centrālās spēks, kas cenšas palielināt starpkodolu attālumu R ($R > R_e$), atkarībā no rotācijas kvantu skaitļa J , attiecīgi izmainot gan termu struktūru, gan PEL formu. Līdz ar to nepieciešams „elastīga” rotatora modelis (Att. 1.2.b), kas ir atkarīgs no savstarpēji kompensējošiem spēkiem - centrālās spēka un tā paša izraisītā tam pretēji vērsta elektrostatiskā atgriešanās spēka. Rezultātā tiek iegūta svārstošos rotatoru aprakstoša izteiksme, kas ņem vērā arī svārstību un rotācijas kustības mijiedarbību:

$$F(v, J) = B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 + \dots, \quad (13)$$

kur B_v un D_v ir rotācijas centrālās konstantes, kas vienādas ar:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \quad (14)$$

$$D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \delta_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \quad (15)$$

$$D_e = \frac{\hbar^3}{4\pi c \mu^2 R_e^6}, \quad (16)$$

kur α_e , γ_e , β_e , δ_e ir svārstību – rotācijas mijiedarbības molekulārās konstantes.

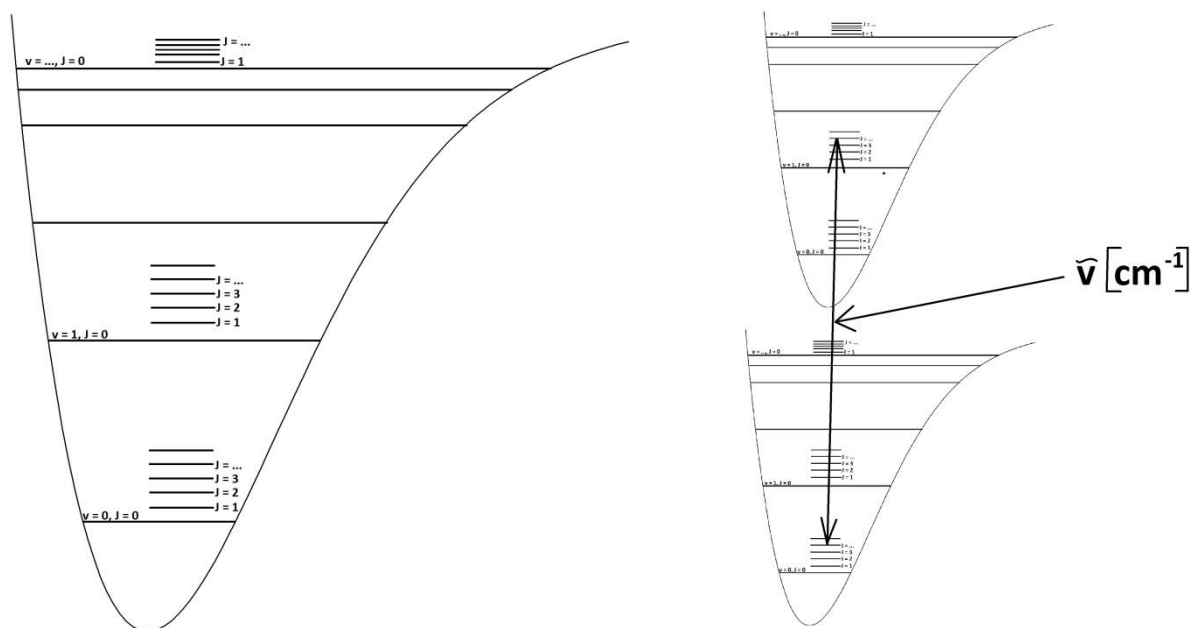
Rezultātā molekulas svārstību un rotācijas termu vērtības (Att. 1.3.) tiek aprēķinātas pēc sekojošas formulas:

$$T(v, J) = G(v) + F(v, J). \quad (17)$$

Pāreju vērtības starp termiem tiek apzīmētas ar tā saucamo viļņu skaitli $\tilde{\nu}$ (Att. 1.4.), kas ir vēl viena specifiska spektroskopijas iezīme. Tas ir proporcionāls svārstību - rotācijas kvantu skaitļu radīto diskrēto līmeņu enerģijas starpībai:

$$\tilde{\nu} = T(v + x, J + y) - T(v, J), \quad (18)$$

kur x , y – no nulles atšķirīgu veselo skaitļu kopa, kas atkarīga no izvēles likumiem (smalkāk 1.5. nodaļā).



Att. 1.3. Elektroniskā stāvokļa svārstību un rotācijas līmeņu grafisks izkārtojums Att. 1.4. Viļņu skaitļa $\tilde{\nu}$ pielietojums spektroskopijā

1.4 Danhema izvīrējums

Kā aizvietošanu molekulu svārstību un rotācijas līmeņu termu vērtību iegūšanai (17). J. L. Danhems izveidoja sekojošu izvīrējumu eksponentrindā pēc R_e :

$$U(\xi) = a_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + \dots), \quad (19)$$

$$\xi = \frac{R - R_e}{R_e}, \quad (20)$$

kur a_i ir eksperimentālo svārstību – rotācijas termu aproksimācijas koeficienti, rezultātā iegūstot paša vārdā nosaukto Danhema izvirzījumu:

$$T(v, J) = \sum_{ik} Y_{ik} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i (J(J + 1))^k, \quad (21)$$

kur Y_{ik} – Danhema koeficienti, kas ir aptuveni vienādi ar svārstību un rotācijas molekulārajām konstantēm, attiecīgi:

$$\begin{pmatrix} Y_{10} \approx \omega_e & Y_{01} \approx B_e & \dots \\ Y_{10} \approx -\omega_e x_e & Y_{02} \approx D_e & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (22)$$

Koeficients Y_{00} arī ir no nulles atšķirīgs loceklis un tā fizikālā nozīme ir sekojoša. Veicot eksperimentālo svārstību – rotācijas enerģiju aproksimāciju ar Danhema izvirzījumu, ierosinātā elektroniskā stāvokļa PEL tiek iegūta attiecībā pret pamatstāvokļa PEL minimumu. Rezultātā ierosinātā elektroniskā stāvokļa potenciālās enerģijas līknes vērtības tiek pielīdzinātas Danhema koeficientam Y_{00} , kas var tikt izteikts ar svārstību – rotācijas molekulārajām konstantēm:

$$Y_{00} = \frac{B_e}{4} + \frac{\alpha_e \omega_e}{12B_e} + \frac{\alpha_e^2 \omega_e^2}{144B_e^3} - \frac{\omega_e x_e}{4}. \quad (23)$$

Veicot eksperimentālo datu aproksimāciju ar Danhema izvirzījumu, nav iespējams noteikt svārstību līmeņu absolūto numerāciju. Svārstību līmeņu numerācija līdz ar to ir relatīva. Ja molekulai eksistē dažādi izotopu varianti, tad radot nelielu korekciju Danhema izvirzījuma formulā (21), un, ieviešot jaunu mainīgo ρ (24), iegūst sakarību, kuru izmantojot eksperimentālo datu aproksimācijā, var iegūt svārstību līmeņu absolūto numerāciju abu izotopu unikālās svārstību – rotācijas molekulāro konstanšu sakarības dēļ:

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_i}}, \quad (24)$$

$$T(v, J) = \sum_{ik} Y_{ik} \left[\rho \left(v + \frac{1}{2}\right)\right]^i \left[\rho^2 (J(J + 1))\right]^k, \quad (25)$$

kur μ_i ir izotopiskās molekulas reducētā masa [10].

1.5 Divatomu molekulu elektronisko termu klasifikācija, simetrija un izvēles likumi

Lai klasificētu molekulāros elektroniskos stāvokļus, tiek izmantots kopējā elektronu leņķiskā momenta \vec{L} projekcijas uz starpkodolu asi modulis. Šis modulis ir kvantu skaitlis $\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L$, kam tiek piekārtoti elektronisko stāvokļu simboli $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^3\Pi$, $^1\Delta$, Skaitlis

piekārtots kreisajā augšējā stūrī ir multiplicitāte $\kappa = 2S + 1$, kur S ir molekulas summārā spina \vec{S} atbilstošais kvantu skaitlis (pusvesels skaitlis, ja elektronu skaits molekulā ir nepāra, vai vesels – ja pāra). Ja $\kappa = 1$ tad tas tiek saukts par singleta stāvokli, ja $\kappa = 3$, tad par tripleta stāvokli. Spina vektora \vec{S} projekcija uz starpkodolu asi tiek apzīmētā ar Σ (nejaukt ar elektronisko stāvokļu simboliku).

Vēsturisku iemeslu dēļ pamatstāvokli dēvē par X stāvokli, bet visus nākamos stāvokļus enerģijas pieaugšanas kārtībā apzīmē ar latīņu alfabēta lielajiem burtiem A, B, C, \dots . Visus tripleta stāvokļus vēsturiski apzīmē ar latīņu alfabēta mazajiem burtiem a, b, c, \dots arī to enerģijas pieaugšanas kārtībā. Augsti ierosinātos elektroniskos stāvokļos šāda klasifikācija kļūst neviennozīmīga, tādēļ pēdējos gados ieviešas apzīmējumi: (1), (2), (3), ..., iegūstot tādu elektronisko termu nosaukumus kā (1) $^1\Sigma$, (2) $^1\Sigma$, (1) $^1\Pi$, (2) $^1\Pi$, (1) $^3\Sigma$, (2) $^3\Sigma$, ...

Divatomu molekulu elektronisko termu klasifikācijā papildus izmanto viļņu funkcijas simetrijas īpašības. Principā, simetrijas operācija ir daļiņu pārkārtošana pēc kāda noteikta algoritma, kura izpildes rezultātā viļņu funkcijas ($\psi_{el}, \psi_{kod}, \psi_{pilnā}$) vai nu maina zīmi, vai nemaina. Ja, piemēram, elektronu viļņu funkcija ψ_{el} saglabā zīmi, pārkārtojoties daļiņām pret plakni, kas iet caur molekulas asi, tad, piemēram, stāvokli $^1\Sigma$ apzīmē ar $^1\Sigma^+$, ja maina zīmi, tad $^1\Sigma^-$. Ja ir elektroniskais stāvoklis $^1\Sigma^-$, tad arī rotācijas līmeņiem zīme mainās uz pretējo. Elektroniskajiem stāvokļiem, kam $\Lambda \neq 0$, elektronu viļņu funkcija var gan mainīt, gan nemainīt zīmi tikai atkarībā no tā, pret kuru plakni tiek veikta daļiņu pārkārtošanās, līdz ar to katram rotācijas līmenim J atbilst 2 līmeņi: līmeni, kura elektronu viļņu funkcijas zīme mainās pēc sakarības $(-1)^J$, dēvē par e – paritātes līmeni, bet līmeni, kam elektronu viļņu funkcijas zīmei eksistē sakarība $-(-1)^J$, dēvē par f – līmeni (ja $\Lambda = 0$, sastopami tikai e – paritātes rotācijas līmeņi). Rezultātā pie elektroniskā stāvokļa apzīmējuma, piemēram $^1\Pi$, $^3\Pi$, būtu jālieto zīme \pm , taču reāli tas netiek pielietots. Efekts ir zināms ar nosaukumu Λ dubultošanās. Starp citu, tā kā runa iet par elektronisko stāvokļu apzīmējumiem, tad simbolikā tiek izmantotas tikai tās simetrijas īpašības, kas piemīt elektronu viļņu funkcijai ψ_{el} .

Pastāv vairāki izvēles likumi, kas nosaka vai starp dažādiem elektroniskajiem stāvokļiem molekulā ir atļautas optiskās pārejas. Daži izvēles likumi mēdz būt ne pārāk strikti, jo ir sastopami blakus esoši elektroniskie stāvokļi, kas savstarpēji ir sajaukušies, radot no nulles atšķirīgu varbūtību optiskajām pārejām, kas normālā situācijā nebūtu iespējamās (sīkāk 1.9. nodaļā).

Elektriskās dipolu pārejas varbūtība A_{km} (raksturo arī spontānās emisijas varbūtību) ir proporcionāla trīs elementiem:

$$A_{km} \sim |M_{el}|^2 |M_{sv}|^2 |M_{rot}|^2, \quad (26)$$

kur M_{el} – elektroniskā stāvokļa pārejas matricas elements, kas uzdod varbūtību pārejai starp elektronisko stāvokli k un elektronisko stāvokli m , M_{sv} – Franka – Kondona faktors, kas raksturo pārejas varbūtību starp svārstību līmeņiem, M_{rot} – Henla – Londona faktors, kas nosaka pārejas varbūtību starp rotācijas līmeņiem. Lai būtu iespējama optiskā pāreja, visām šīm pārejas varbūtībām jābūt atšķirīgām no nulles.

Pārejas starp dažādiem elektroniskiem stāvokļiem ierobežo arī kopējā orbitālā momenta projekcijas Λ izvēles likums $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$, attiecīgi iespējamās pārejas starp $\Sigma \leftrightarrow \Sigma, \Sigma \leftrightarrow \Pi, \Pi \leftrightarrow \Delta, \dots$, un spina izvēles likums $\Delta S = 0$, kas aizliedz pārejas starp singleta un tripleta elektroniskajiem stāvokļiem (ja multiplicitāte ir atšķirīga).

Izvēles likums, kas balstās uz Franka – Kondona faktoru, apgalvo, ka pārejas starp dažādiem svārstību līmeņiem ir neierobežotas $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Līdz ar to drīzāk varētu apgalvot, ka tieši pārejām starp svārstību līmeņiem nav jāievēro neviens izvēles likums.

Izvēles likumi, ņemot vērā pāreju starp diviem elektroniskā stāvokļa rotācijas līmeņiem (Henla – Londona faktors), ir $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$ (J' - ierosinātā stāvokļa rotācijas līmenis, J'' - pamatstāvokļa rotācijas līmenis). Ja $\Delta J = -1$, tad pāreja tiek saukta par P pāreju, ja $\Delta J = +1$, par R pāreju, ja $\Delta J = 0$, par Q pāreju. Papildus darbojas likums, ka nav atļauta pāreja $J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0$ starp diviem rotācijas līmeņiem $J = 0$.

Papildus šiem nosacījumiem, viļņu funkcijas simetrija pārejās starp elektroniskajiem stāvokļiem $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ ($\Lambda = 0$) ievieš izvēles likumu, ka atļautas tikai pārejas starp rotācijas līmeņiem ar pretējas zīmes viļņu funkcijām $+\leftrightarrow -$, rezultātā iegūstam reducētu rotācijas līmeņu pārejas izvēles likumu $\Delta J = \pm 1$ (darbojas arī KRb molekulas gadījumā). Līdz ar to spektrā starp $A^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ stāvokļiem novērojamas tikai P un R pārejas [11].

Jāpiemin, ka homonukleārām molekulām iespējami papildus simetrijas ierobežojumi, kas netiek noteikti heteronukleāru molekulu gadījumā, piemēram, KRb molekulām.

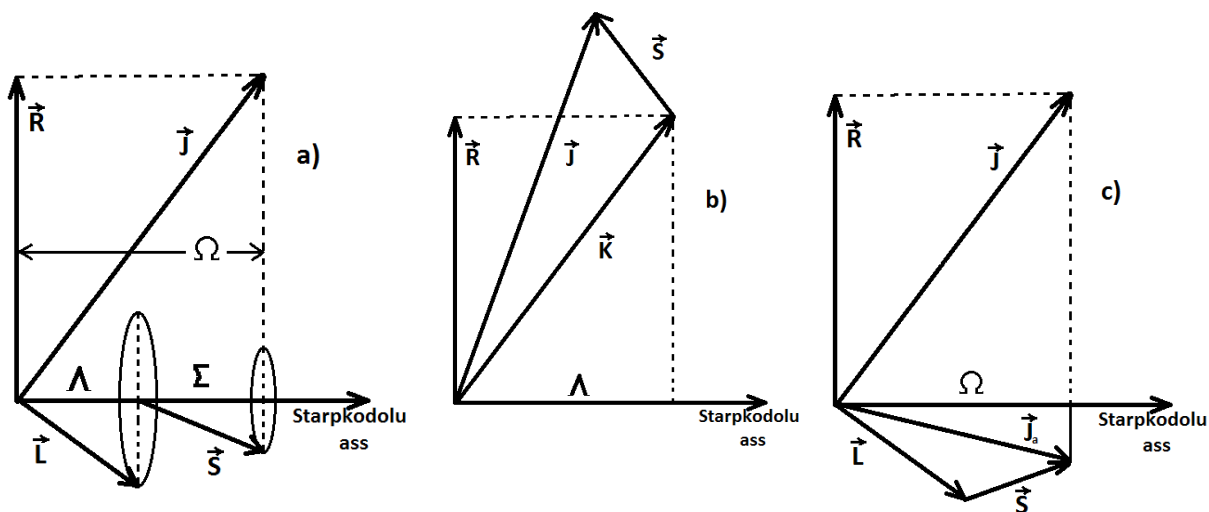
1.6 Hunda saites

Divatomu molekulām spektrs ir atkarīgs no tā starp kādiem elektroniskajiem stāvokļiem notiek pārejas (atkarīgs no izvēles likumiem), un no tā, cik ļoti savstarpēji mijiedarbojas dažādie leņķisko momentu vektori ($\vec{S}, \vec{L}, \vec{R}$). Šo leņķisko momentu mijiedarbības dažādos gadījumus aprakstīja F.Hunds, nosaucot tos savā vārdā, un iedalot tos a,b,c un d saites gadījumos. Hunda d saites gadījumu neapskatīsim, jo tas attiecas uz retu molekulāro Ridberga stāvokļu gadījumu, kam nav saistības ar mūsu pētījuma tematiku.

Hunda a saites gadījumā mijiedarbība starp \vec{L} un starpkodolu asi, un mijiedarbība starp \vec{S} un starpkodolu asi ir stipri lielākas kā mijiedarbība starp \vec{L} un \vec{S} , līdz ar to tie visi, ieskaitot kodolu radītā momenta vektoru \vec{R} , precēsē ap starpkodolu asi (Att. 1.5.a). Rezultātā atsevišķi var izcelt gan Σ , gan Λ , gan to abu summāro projekciju Ω uz starpkodolu ass, kas reizē vienāda ar kopējā leņķiskā momenta \vec{J} projekciju.

Hunda b saites gadījumā \vec{S} ir ļoti maza mijiedarbība ar starpkodolu asi līdz ar to uz starpkodolu ass neveidojas projekcija Σ . Visu pārējo momentu mijiedarbība ir līdzīga Hunda a saites gadījumam. Rezultātā \vec{L} un \vec{R} veido summāru momentu \vec{K} , kas kopā ar \vec{S} veido kopējo leņķisko momentu \vec{J} (Att. 1.5.b).

Hunda c saites gadījums var tikt piekārtots smago atomu molekulām (ja molekulā ir vismaz viens atoms, kas elementu periodiskajā tabulā atrodas trešajā vai zemākā rindā). Šajā situācijā ir izteikti spēcīga SO mijiedarbība (starp \vec{L} un \vec{S}), kā rezultātā neizveidojas atsevišķas momentu projekcijas Σ un Λ , taču tiek ieviests jauns abu momentu veidotais summārais vektors \vec{J}_a , kas principā aizstāj projekciju Ω . Galā iznāk, ka \vec{R} un \vec{J}_a veido kopējo momentu \vec{J} (Att. 1.5.c) [12].



Att. 1.5. Hunda a saite (a), Hunda b saite (b) un Hunda c saite (c)

1.7 *Ab initio* potenciālās enerģijas līknes konstruēšana

Lai izprastu elektronisko molekulāro stāvokļu īpašības, tiek veikti sarežģīti tā sauktie kvantu ķīmijas aprēķini, kuros par pamatu ņem molekulu veidojošo atomu īpašības. Šādas aptuvenās skaitliski iegūtās potenciālās enerģijas līknes sauc par *ab initio* (no latīņu valodas „no sākuma”) aprēķiniem.

Tā kā skaitliskie aprēķini ir diezgan problemātiski, tad, lai atvieglotu tos, tiek pieņemti vairāki papildus tuvinājumi. Tiek izvēlētas dažādas bāzes funkcijas (piemēram, Sleitera

funkcija (27)), no kurām tiek veidota lineārā kombinācija, kas aizstāj viļņu funkcijas. Šīs bāzes funkcijas tiek izvēlētas balstoties uz dažādiem fizikāliem aspektiem (piemēram, molekulā ietilpstošo atomu īpašvērtībām) un skaitlisko aprēķinu realizācijas iespējām (piemēram, Gausa funkcija, kas ļauj veikt aprēķinus ļoti efektīvi).

$$\psi = N r^n e^{-\alpha r} Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (27)$$

kur Y_l^m ir Ležandra polinomi.

Visprecīzākā metode, lai aprēķinātu molekulu elektroniskos stāvokļus un to viļņu funkcijas, ir tā saucamā konfigurāciju mijiedarbības (CI, no angļu valodas „Configuration Interaction”) metode, apvienojumā ar Hartri – Foka (HF) metodi. CI metode pamatā balstās uz Sleitera determinantu lineāro kombināciju (27), no kurienes nāk arī metodes nosaukumā vārds konfigurācija, jo Sleitera determinanti tieši raksturo elektronu izkārtojumu molekulā:

$$\psi = \sum c_k \Phi_k, \quad (28)$$

kur Φ_k – Sleitera determinants, k – elektronu skaits [10].

Bieži *ab initio* potenciālās enerģijas līknes ir izveidotas balstoties uz Hunda a saiti, kaut gan (jo sevišķi smago molekulu gadījumā) situācijas aprakstam tuvāka būtu Hunda c saite. Rezultātā mūsdienu aprēķinos nobīde no īstās situācijas var sasniegt desmitus vai pat simtus cm^{-1} , atkarībā no tuvinājuma. Izmantojot modelī Hunda c saiti, veiksmīgi veiktā aproksimācijā atšķirība varētu būt pat tikai ar kārtu daži cm^{-1} . Vērts būtu pieminēt gan, ka teorētiski veicot aprēķinus, netiek izmantoti cm^{-1} kā enerģijas mērvienība, bet gan Hartri vienības.

1.8 Eksperimentālo datu aprakstīšana ar potenciālās enerģijas līkni

Precīzai potenciālās enerģijas līknei ir liela nozīme, ja to var izmantot dažādu teorētisko aprēķinu metožu salīdzināšanai un lietoto tuvinājumu pārbaudei. Turklāt, zinot precīzu PEL, ir iespējams iegūt pilnu svārstību – rotācijas līmeņu struktūras ainu, kas ir svarīgi pētījumu plānošanā un eksperimentu realizācijā. Ja iegūti eksperimentāli dati ar svārstību - rotācijas līmeņu enerģijām, ir iespējams veidot „fitu” jeb aproksimāciju, balstoties uz radiālo Šrēdingera vienādojumu (3) un dažādām potenciālās enerģijas līknes $U(R)$ iegūšanas metodēm. Papildus tam, PEL iedala 3 reģionos (tuvais, centrālais un tālais) (Att. 1.1), katram piemērojot atšķirīgus aprakstīšanas modeļus.

Tuvā reģiona (kodolu atgrūšanās spēku dominējošais reģions (SR jeb „short range”) aprakstam starpkodolu attālumā $R < R_i$ (R_i – tuvā reģiona robeža) tipiski tiek izmantota eksponentfunkcija sekojošā izskatā:

$$U^{SR}(R) = Be^{-C(R-R_i)}, \quad (29)$$

kur konstantes B un C atkarīgas no R, kas tipiski vienāds ar līdzsvara attālumu starp molekulas kodoliem R_e .

Tālo reģionu (LR jeb „long range”) starpkodolu attālumā $R > R_0$ iespējams aprakstīt ar formulu:

$$U^{LR}(R) = D_m - \sum_i \frac{C_i}{R^i}, \quad (30)$$

kur D_m un C_i ir saistīti ar starpkodolu attālumu R_0 , no kura sākas šis tālā reģiona potenciāls.

Centrālā reģiona daļa ($R_i < R < R_0$) var tikt aprakstīta ar dažādām metodēm, pielāgojoties katrai situācijai savādāk. Pirmais, ko varētu pieminēt, ir tā saucamais analītiskais potenciāls, kas tiek veidots balstoties uz galīgu eksponentrindu:

$$U^{CP}(R) = \sum_{i=1}^n a_i \xi(R)^i, \quad (31)$$

kur $\xi(R) = \frac{R-R_m}{R+bR_m}$ ir nelineāra funkcija, atkarīga no starpkodolu attāluma R, R_m – viduspunkts starp centrālā reģiona robežām, a, b - aproksimācijas konstantes. Pozitīvais aspekts šim potenciālam ir tāds, ka tas ir viegli manipulējams, taču problēmas rada visu trīs reģionu atdalīšanas robežas, jo sevišķi R_0 . Iemesls ir tāds, ka R_0 ietekmē potenciālās enerģijas līknes disociācijas enerģiju, kas rada problēmas optimālās reģionu robežas meklēšanā.

Lai atrisinātu iepriekšējās potenciālās enerģijas līknes konstruēšanas problēmas, piemēram, var izmantot Līroja Morzes tipa („Le Roy’s Morse Long Range (MLR)”) potenciālu (Morzes funkcija raksturo anharmoniska oscilatora gadījumu), kas apraksta visu apgabalu ar vienu funkciju:

$$U^{MLR}(R) = D \left[1 - \frac{u_{LR}(R)}{u_{LR}(R_e)} e^{-\beta_p^q(R)} y_p^{eq}(R) \right]^2, \quad (32)$$

kur attiecīgi no tā, kāds ir starpkodolu attālums R, funkcija uzvedas līdzīgi kā atsevišķās funkcijas punktveida potenciāla gadījumā [13]. Šīs ir tikai dažas potenciālās enerģijas līknes iegūšanas funkciju formas, kādas tiek pielietotas aprēķinos. Tas, kuru metodi pielieto, atkarīgs ne tikai no katra specifiskā molekulas elektroniskā stāvokļa, bet arī no daudziem cietiem aspektiem.

1.9 Spin – orbitālā mijiedarbība

Diemžēl bieži nepietiek ar vienkārši pašas potenciālās enerģijas līknes izveidošanu, jo sevišķi smago sārnu metālu divatomu molekulu zemāko ierosināto elektronisko stāvokļu (A – b kompleksa) gadījumā. Tā var īsti precīzi neaprakstīt eksperimentālos datus. Iemesls tam ir

sekojošs - smagos sārnu metālu atomos pirmajā ierosinātajā P stāvoklī pastāv ļoti spēcīga SO mijiedarbība, kas noved pie stipras atomārā stāvokļa P sašķelšanās divās sīkstruktūras komponentēs $P_{1/2}$ un $P_{3/2}$. KRb molekulas gadījumā viszemāko elektronisko ierosināto stāvokļu $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ asimptotiskā robeža ir $K(4S) + Rb(5P)$. Rb atomā sīkstruktūras sašķelšanās P stāvoklī ir 237.595 cm^{-1} . Atbilstoši spin - orbitālās mijiedarbības konstante Rb atomam ir 79.198 cm^{-1} . Līdz ar to starp singleta $A^1\Sigma^+$ un tripleta $b^3\Pi$ stāvokļiem, kā arī starp tripleta stāvokļa komponentēm $b^3\Pi_0$, $b^3\Pi_1$ un $b^3\Pi_2$, pastāv ļoti stipra SO mijiedarbība, kuru neņemot vērā, nav iespējams pilnvērtīgi aprakstīt svārstību – rotācijas ($v; J$) termu struktūru.

SO mijiedarbība molekulārajos stāvokļos nav konstanta, tā ir funkcija no starpkodolu attāluma R . Dažādās molekulās SO mijiedarbības funkcijas starp singleta un tripleta stāvokļiem var spēcīgi atšķirties pēc formas un vērtības. Līdzīgi kā PEL gadījumā, šīs funkcijas *ab initio* aprēķins ir sarežģīts uzdevums. Precīzākas SO mijiedarbības līknes iegūst no eksperimenta.

Sārnu metālu smago molekulu gadījumā A – b kompleksa SO funkcijas pēc formas ir līdzīgas Morzes funkcijai. Par piemēru SO funkcijām varētu izmantot rakstā [3] izmantoto funkciju (33). Ļoti bieži tā tiek veidota izmantotās potenciālās enerģijas līknes funkcijas formā, kā tas darīts arī šajā gadījumā, kad ir izmantota izvērstā Morzes oscilatora funkcija („expanded Morse oscillator (EMO) function”):

$$T_e + D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_e)}]^2, \quad (33)$$

$$\alpha = \sum_{i=0}^N a_i \left(\frac{r^p - r_{ref}^p}{r^p + r_{ref}^p} \right), \quad (34)$$

kur p – aproksimācijas konstante, r_{ref} – starpkodolu attālums, tuvu funkcijas (33) minimumam, D_e – disociācijas limits, T_e – elektroniskā stāvokļa enerģijas funkcija, atkarīga no virknes molekulai raksturīgu parametru.

Rezultātā ir iespējams konstruēt deperturbācijas modeli, kas, sastāvot gan no potenciālās enerģijas līknes funkcijas $U(R)$, gan no SO mijiedarbības funkcijas, apraksta A – b kompleksa struktūru ar eksperimentālās kļūdas precizitāti (0.01 cm^{-1}), kas ir raksturīga datiem, uz kuru pamata ir veidot pats modelis, bet sasniegt augstu precizitāti ir ļoti sarežģīts uzdevums.

1.10 Lāzera inducētās fluorescences (LIF) metode

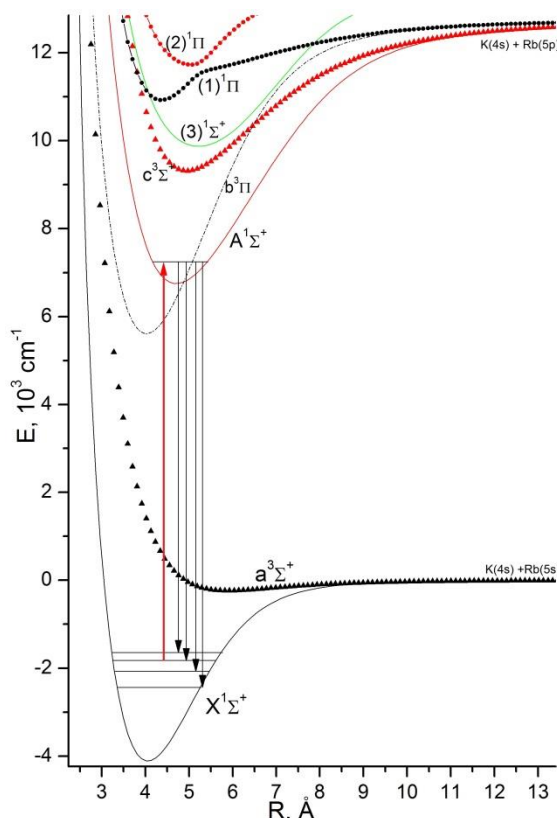
Mūsu eksperimentā tiek izmantota lāzera inducētās fluorescences (LIF) metode. Ja molekula atrodas pamatstāvoklī, noteiktā svārstību - rotācijas līmenī ($v''; J''$), tad, izmantojot monohromatisku lāzera starojumu ar frekvenci $\tilde{\nu}$, ir iespējams ierosināt jeb nodot fotona

enerģiju molekulai (Att. 1.6.), ierosmes procesā „paceļot” to noteiktā augstākā elektroniskā stāvoklī ar svārstību un rotācijas kvantu skaitļiem ($v'; J'$). Iemesls, kāpēc pārejas starp dažādiem stāvokļiem var attēlot ar vertikālām līnijām, ir tāds, ka molekulai, absorbējot vai izstarojot fotonu, elektronu mākonis pārkārtojas relatīvi momentāni attiecībā pret kodoliem, neizmainoties starpkodolu attālumam R .

Zinot aptuvenu molekulas potenciālās enerģijas līkņu struktūru (*ab initio*), iespējams piemeklēt lāzeru ar viļņa garumu λ , kas nodrošinātu molekulas ierosmi tieši šajā, mūs interesējošā, stāvoklī. Molekulu termiskās kustības dēļ absorbcijas kontūrs ir paplašinājies (Doplera paplašinājums), kas dod iespēju nokļūt rezonansē ar vairākām absorbcijas pārejām:

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{Dop}} = \sqrt{\frac{8kT\ln 2}{mc^2}} \tilde{\nu}_0 = 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \tilde{\nu}_0 \sqrt{\frac{T}{m}} = 0.016(\text{cm}^{-1}), \quad (35)$$

kur $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Dop}}$ – Doplera spektrālās līnijas platums pie puses no līnijas intensitātes, $k = 1.4 \cdot 10^{-23}(\text{J/K})$ – Bolcmaņa konstante, $T \approx 310 + 273 = 583(\text{K})$ – mūsu eksperimentā aptuvenā vides temperatūra, $m \approx 39 + 85 = 124$ – molekulas masa atomārās masas vienībās, un $\tilde{\nu}_0 \approx 10000(\text{cm}^{-1})$ – vidējā pārejas ($A - b$) – X enerģija [15].



Att. 1.6. Lāzera inducētā fluorescence jeb LIF (ar sarkano bultu apzīmēts lāzera stars, kas ierosina KRb molekulu $A^1\Sigma^+$ stāvokļa svārstību – rotācijas līmenī ($v'; J'$), bet ar melnajām bultām fluorescences signāls uz pamatstāvokļa $X^1\Sigma^+$ svārstību – rotācijas līmeņiem ($v''_i; J'' = J' \pm 1$) [14])

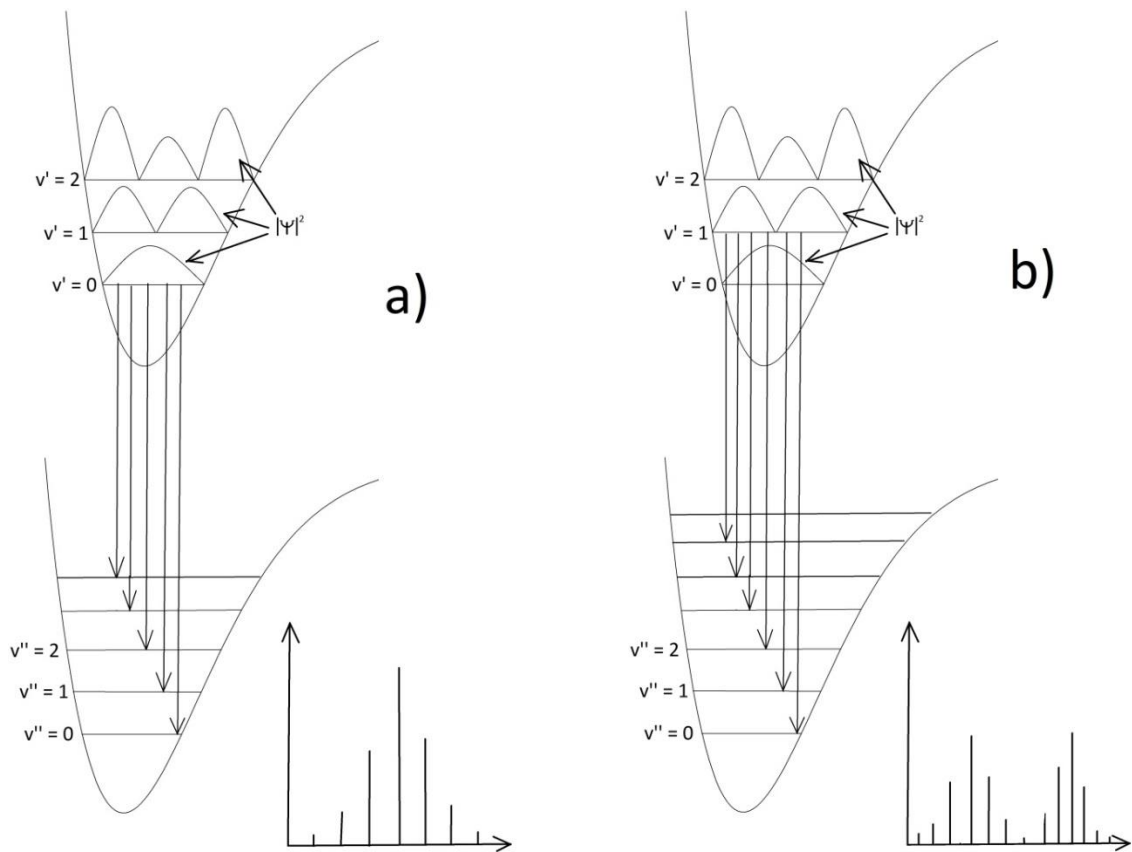
Molekula var atrasties ierosinātā stāvoklī kādu vidējo dzīves laiku τ , kas raksturīgs katram stāvoklim individuāli:

$$\tau = \frac{1}{\sum_m A_{km}}, \quad (36)$$

kur k – ierosinātais līmenis, bet A_{km} – elektriskā dipola pārejas varbūtība. Pēc tam ir iespējama spontānā emisija uz zemāku elektronisko stāvokli, novērojot fluorescenci. Ja ierosinātais stāvoklis ir enerģētiski nākamais stāvoklis virs molekulas pamatstāvokļa, tad novērotā fluorescences spektrā atbildīs tikai pārejām uz pamatstāvokli $E'(v', J') \rightarrow E''(v'', J'' = J' \pm 1)$. Līdz ar to spektrā, KRb molekulas gadījumā, balstoties uz izvēles likuma $\Sigma - \Sigma$ pārejām ($\Delta J = \pm 1$), iespējams novērot „dubletu progresiju”, kur par progresijas intensitāti atbild kopējā elektriskā dipola pārejas varbūtība (26). Svarīgu lomu tajā, cik intensīva būs konkrētā svārstību līmeņu $v' \rightarrow v''$ pāreja, spēlē Franka – Kondona faktors:

$$M_{sv} = M_{v',v''} = \int \psi_{v'} \psi_{v''} dr, \quad (37)$$

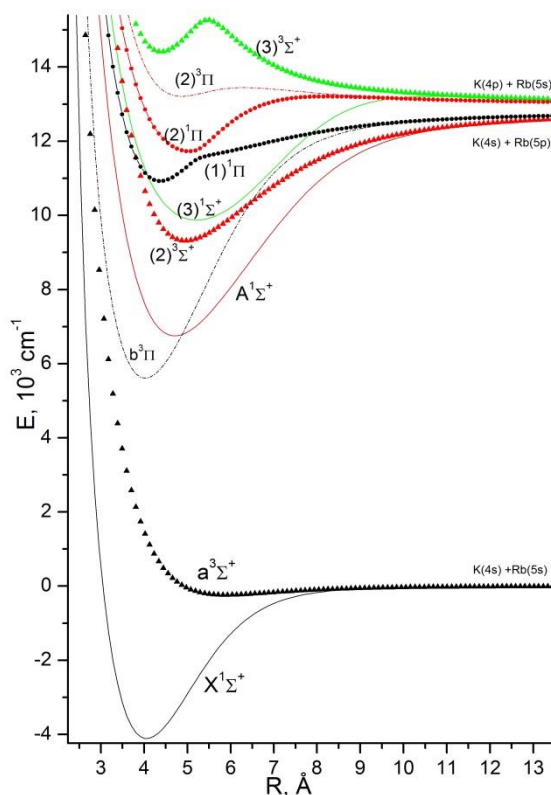
kur $\psi_{v'}$ un $\psi_{v''}$ ir ierosinātā stāvokļa un pamatstāvokļa svārstību līmeņu v' un v'' viļņu funkcijas [12]. Šo var nosaukt par viļņu funkciju pārklāšanās integrāli – jo lielāka korelācija, jo intensīvāka spektrālā līnija. Svārstību līmeņa viļņu funkcijas kvadrāts $|\psi_v|^2$ apraksta atrašanās varbūtību molekulai noteiktajā enerģētiskajā stāvoklī atrasties kādā no starpkodolu attālumiem R (Att. 1.7.). Ja fluorescences notiek no ierosinātā svārstību līmeņa v' , tad progresijai iespējams novērot $v' + 1$ maksimumus. Analizējot spektru, ja ir novērojama pilna LIF aina, tad pēc progresijas intensitātes maksimumu skaita, ir iespējams pateikt kādā ierosinātā stāvokļa svārstību līmenī atradusies molekula. Piemēram, ja molekula ir atradusies ierosinātā stāvokļa svārstību līmenī $v' = 0$, tad fluorescences uz pamatstāvokli, būtu spektrā jāveido viens maksimums (Att. 1.7.).



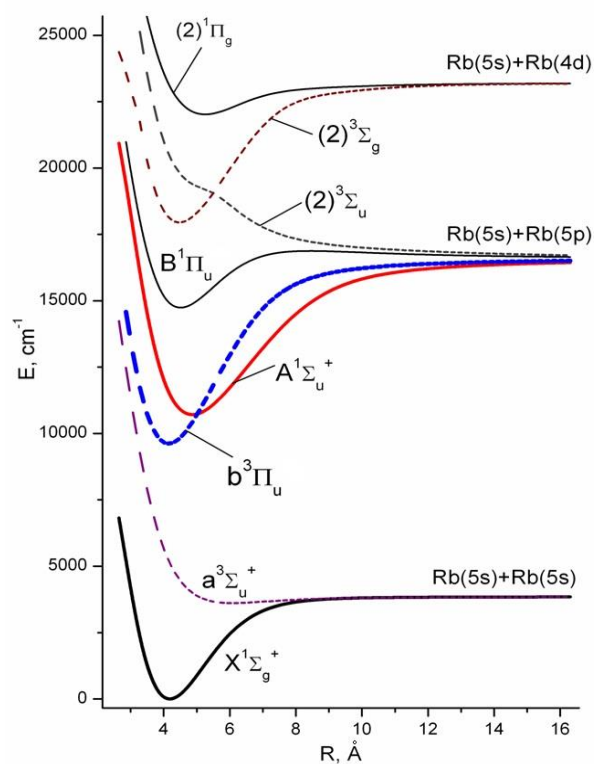
Att. 1.7. Shematiski parādīts progresijas intensitāšu sadalījuma maksimumu skaits spektrā, ja notiek pārejas starp sekojošiem svārstību līmeņiem $v' = 0 \rightarrow v''_i$ (a), un $v' = 1 \rightarrow v''_i$ (b)

2 LITERATŪRAS ANALĪZE PAR KRb MOLEKULAS PĒTĪJUMIEM

Protams, kā jau iepriekš minēts, jebkura elektroniskā stāvokļa spektroskopiskā izpētē svarīgi ir *ab initio* teorētiskie aprēķini. Par pēdējo precīzāko KRb molekulas zemāko elektronisko stāvokļu *ab initio* aprēķinu var uzskatīt 2000. gada rakstā publicēto modeli [14], kas veidots enerģijas diapazonā līdz 15000 cm^{-1} (Att. 2.1.). 2009. gadā arī ir iznācis pētījums, kurā ir veikts izsmeļošs apkopojums [16], iekļaujot zināšanas par vairāku sārnu metālu heteronukleāro divatomu molekulu *ab initio* aprēķiniem, tajā skaitā izmantojot arī iepriekš minēto KR molekulas *ab initio* PEL, kurā iekļauti arī mūs interesējošie $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ elektroniskie stāvokļi. Salīdzinājumam var izmantot manā bakalaura darbā [7] pētītās molekulas Rb_2 *ab initio* termu shēmu (Att. 2.2.). Redzams, ka abu molekulu A – b kompleksi enerģētiski pārklājas. Tas nozīmē, ka, cenšoties ierosināt KRb divatomu molekulas zemākajos elektroniskajos stāvokļos $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$, varēs tikt ierosinātas arī Rb_2 divatomu molekulas zemākajos ierosināmajos stāvokļos $A^1\Sigma_u^+$ un $b^3\Pi_u$. Rezultātā spektros var tikt novērota ne tikai KRb molekulas fluorescence no A – b kompleksa uz pamatstāvokli, bet arī citu eksperimentā radušos molekulu fluorescence no A – b kompleksa uz pamatstāvokli (A – b) \rightarrow X.



Att. 2.1. KRb molekulas *ab initio* termu shēma [14]



Att. 2.2. Rb_2 molekulas *ab initio* termu shēma [17]

Sārnu metālu KRb divatomu molekulas eksperimentālo pētījumu pirmsākumi meklējami pagājušā gadsimta nogalē, 1990. gadā, kad, cenšoties aizpildīt spektroskopisko pētījumu trūkumu KRb molekulā, pētnieku grupa no Francijas publicēja rakstu par KRb molekulas pamatstāvokli $X^1\Sigma^+$ [18]. Balstoties uz LIF metodi un izmantojot elektronisko stāvokļu pāreju $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$, tika reģistrēti spektri, izmantojot augstas izšķiršanas Furjē spektrometru. Rezultātā tiek konstruēta potenciālās enerģijas līkne pamatstāvoklim $X^1\Sigma^+$ (iegūti dati par svārstību un rotācijas līmeņiem diapazonā $v'' = 0 - 44, J'' = 28 - 141$).

Desmit gadus vēlāk, 2000. gadā, publicēts raksts [19], kurā, izmantojot to pašu elektronisko pāreju $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$, kuru iepriekšējā rakstā [18], tiek iegūti dati par svārstību līmeņiem diapazonā līdz $v'' = 87$. Tiek iegūta singleta pamatstāvokļa $X^1\Sigma^+$ Danhema matrica. Taču, tā kā Danhema koeficienti ir spējīgi ļoti precīzi aprakstīt tikai tos elektroniskā stāvokļa svārstību – rotācijas līmeņus, kas ir izmantoti pašu koeficientu iegūšanā, tad rodas nepieciešamība konstruēt potenciālās enerģijas līkni, kas spējīga daudz sekmīgāk ekstrapolēt situāciju ārpus iegūto datu lauka. Rezultātā tiek izveidota PEL, kas apraksta 99.3% no potenciālās enerģijas līknes apakšas, līdz pat starpkodolu attālumam 10Å.

Visbeidzot jaunākais KRb pamatstāvokļa singleta $X^1\Sigma^+$ un tripleta $a^3\Sigma^+$ apkopotais pētījums, iesaistoties arī MOLPOL pētniekiem, tiek publicēts 2007. gadā [20], kurā tiek iegūtas abu termu potenciālās enerģijas līknes, ņemot vērā abu stāvokļu mijiedarbību. Tā kā mūsu pētījuma tematikā tiek izmantots singleta pamatstāvokļa $X^1\Sigma^+$ analītiskais potenciāls tieši no šī raksta, tad ieskatam 2.1. tabulā paraugs, kā zinātniskā literatūrā, izmantojot analītiskās funkcijas un aproksimācijas parametrus, tiek reprezentēs stāvokļa $X^1\Sigma^+$ konstruētais potenciāls.

2.1. tabula

Pamatstāvokļa $X^1\Sigma^+$ potenciālās enerģijas līknes analītiskās reprezentācijas parametri un analītiskās funkcijas [20]

$R < R_{inn} = 3.000\text{Å}$	
A^*	$-0.731001924 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
B^*	$0.590300435 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
$R_{inn} \leq R \leq R_{out} = 11.000\text{Å}$	
b	-0.39
R_m	4.06818602 Å
a_0	$-4217.814754 \text{ cm}^{-1}$
a_1	$0.5530165860346669 \times 10^1 \text{ cm}^{-1}$
...	...

a_{36}	$0.1182411100178171 \times 10^{13} \text{ cm}^{-1}$
$R_{out} < R$	
U_{∞}	0.0 cm^{-1}
C_6	$0.2072097 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
C_8	$0.6509487 \times 10^9 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$
C_{10}	$0.2575245 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{10}$
A_{ex}	$0.1469387 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{-\gamma}$
γ	5.25669
β	2.11445 \AA^{-1}
$U_{CP}(R) = \sum_{i=1}^n a_i \xi(R)^i$ $\xi(R) = \frac{R - R_m}{R + bR_m}$	
$U_{SR}(R) = A + \frac{B}{R^4}$	
$U_{LR}(R) = U_{\infty} - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \pm E_{exch}$ $E_{exch} = A_{ex} R^{\gamma} e^{-\beta R}$	

3 EKSPERIMENTĀLĀ METODIKA

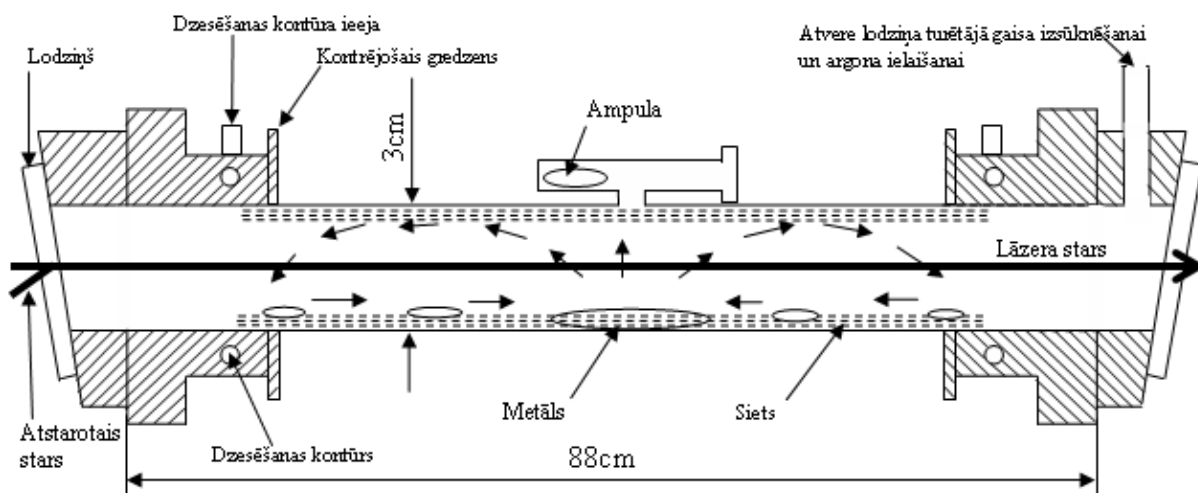
Eksperimentā tiek pētītas divatomu molekulas KRb, kuru sastāvā ietilpst sārnu metālu elementi: K un Rb. Mēs izmantojam šo abu elementu dabisko izotopu maisījumu, ņemot vērā paaugstinātās izmaksas viena elementa izotopa izmantošanas gadījumā. Rubīdija metāla dabiskais maisījums sastāv no 72.2% ^{85}Rb izotopa un 27.8% ^{87}Rb izotopa, savukārt kālija metāla dabiskais maisījums sastāv no 93.3% ^{39}K , 6.7% ^{41}K (Att. 1. pielikumā). Līdz ar to principā iespējamas 10 dažādas molekulas. Balstoties uz mūsu laboratorijas pieredzi heteronukleāru sārnu metālu molekulu pamatstāvokļa un A – b kompleksa pētījumos: KRb [20], NaRb[21], NaCs [22], KCs [23], un iepriekšējiem līdzīgas metodikas KRb pamatstāvokļa spektroskopiskajiem pētījumiem citās laboratorijās [18, 19, 20], siltumcaurulē tiek izmantoti 8g rubīdija un 5g kālija dabiskā maisījuma.

3.1 Siltumcaurule

Siltumcaurules („heat - pipe”) detaļas (Att. 2. pielikumā) tiek izgatavotas vienam divatomu molekulu maisījumam. Tās uzbūve ir sekojoša (Att. 3. pielikumā). Korpusi izgatavoti no nerūsējošā tērauda (Att. 3.1.), bet abu galu uznavas – no alumīnija. Tajās ir paredzēti no vara izgatavoti kontūri siltumcaurules galu dzesēšanai ar ūdeni, kā arī pieslēgums gaisa atsūkņēšanai vai bufergāzes iepildīšanai siltumcaurulē. Kā bufergāze tiek izmantota argona inertā gāze, kas neļauj sārnu metālu tvaikiem nonākt uz galos esošajiem lodziņiem. Argona gāze pilda arī vēl vienu svarīgu funkciju – tā rada efektu, kas ļauj novērot molekulārajā spektrā rotācijas relaksāciju (smalkāk 4.3. nodaļā). Uznavās tiek iestiprināti lodziņi. Abas uznavas ir tādā formā, lai piestiprinātie lodziņi būtu leņķī pret centrālo asi. Tas paredzēts, lai minimizētu atstarotās lāzera gaismas nokļūšanu uz detektoru Furjē transformāciju spektrometrā. Papildus, atstarotais lāzera stars var tikt izmantots, lai fiksētu un kontrolētu diožu lāzera frekvenci. Centrālajā daļā vairākās kārtās (mūsu gadījumā aptuveni trīs kārtas) tiek ievietots siets (kvadrātveida „acs” vienas dimensijas izmērs ir 0.26mm), kas paredzēts, lai atgrieztu uz sieta kondensēto šķidro metālu karstajā centrālajā daļā, izmantojot kapilāro spēku pastrādāto darbu [24]. Efekts tiek izmantots, lai garantētu, ka sārnu metālu radītā molekulu tvaika blīvums eksperimenta laikā strauji nekrītos. Uz vietas, laboratorijā, siltumcaurule tiek salikta kopā, izmantojot gumijas blīves („o - ring”) un speciālas smērvielas, kas spējīgas noturēt augstu vakuuma pakāpi.

Ņemot vērā sārnu metālu spēju reaģēt ar skābekli gaisā, tad visaktīvāk reaģējošā elementa, mūsu gadījumā Rb, lielā ampula (5 grami) tiek jau savlaicīgi ievietota siltumcaurules blakus nodalījumā, kurā pirms ekspluatācija mehāniskas iedarbības rezultātā

tiks saplēsta vakuuma apstākļos. Atlikušais metāla daudzums (5 gramu K ampula un trīs 1 grama Rb ampulas) tiek ievietots darbojoties ļoti taktiski. Vispirms tiek pārplēsta uzsildītā kālija dabīgā maisījuma ampula, reizē pūšot uz to argona gāzi, lai samazinātu tās reakciju ar vidi. Tā tiek iebīdīta pa vienu galu siltumcaurulē, kurai otrs gals ir noslēgts. Piesardzības nolūkos tiek padota Ar gāze procesa laikā arī caur siltumcauruli. Pēc tam, kad ampula atrodas iekšā, caurules vaļējais gals tiek noslēgts un, izmantojot veicklību, apvienojumā ar temperatūras manipulācijām, metāls tiek izvadīts laukā no ampulas, cenšoties garantēt, ka šķidrās metāls nenonāk uz lodziņiem, kas radītu metāla zaudējumus, kā arī būtu radītas dažādas liekas problēmas vēlākā eksperimenta gaitā. Vēlāk līdzīgi tiek atkārtotas iepriekš aprakstītās darbības, ievieojot atlikušo rubīdija dabiskā maisījuma apjomu, pirms tam izņemot kālija lielo ampulu.



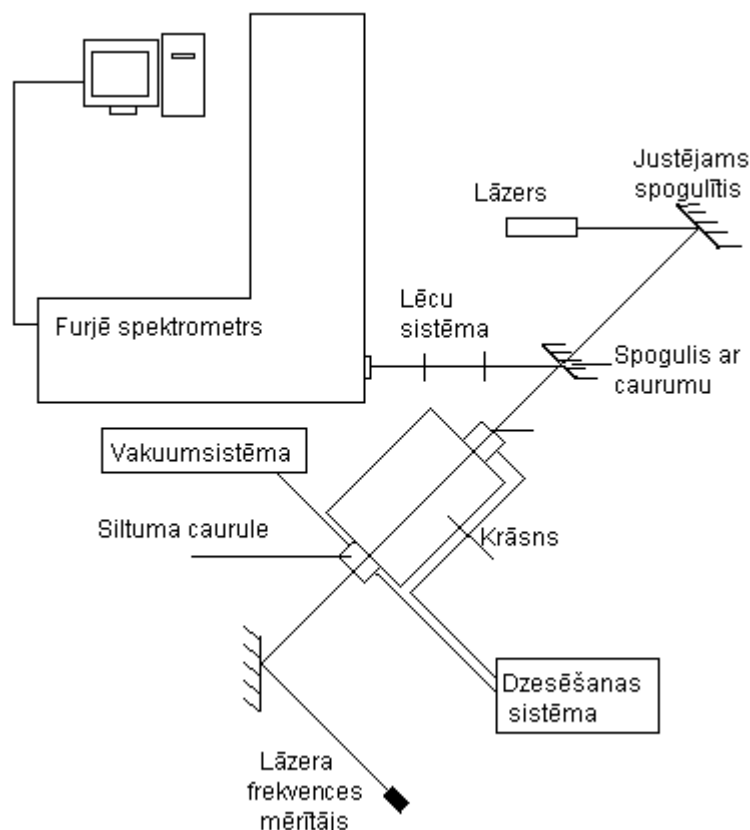
Att. 3.1. Siltumcaurules shematiskā uzbūve [25]

Siltumcaurules centrālā daļa tiek ievietota portatīvā krāsnī „Carbolite” (Att. 4. pielikumā), kas KRb spektroskopisko pētījumu mērķiem spēj nodrošināt darba temperatūru 300° – 310°C. Ārpus krāsns uz katru pusi paliek aptuveni sestā daļa no siltumcaurules.

Eksperimentam ir jānotiek neoksidējošā vidē inertās gāzes apstākļos, tāpēc, pirms eksperimenta, vispirms tiek iegūts zems vakuums ($\sim 10^{-1}$ mbar, 1mbar = 100000Pa \approx 1atm) ar parastā vakuumsūkņa palīdzību. Kad sasniegti minētie apstākļi, ir iespējams turpināt paaugstināt vakuumu sistēmā, pieslēdzot difūzijas vakuumsūkņa nodalījumu, rezultātā iegūstot nepieciešamo augstvakuumu (aptuveni 10^{-3} mbar). Pēc tam caurulē tiek ievadīts argons (3 – 4.5 mbar) un ar vakuumslēdzi caurule tiek atvienota no vakuumsistēmas. Visbeidzot siltumcaurule ir sagatavota eksperimentam.

3.2 Augstas izšķirtspējas LIF spektru iegūšana

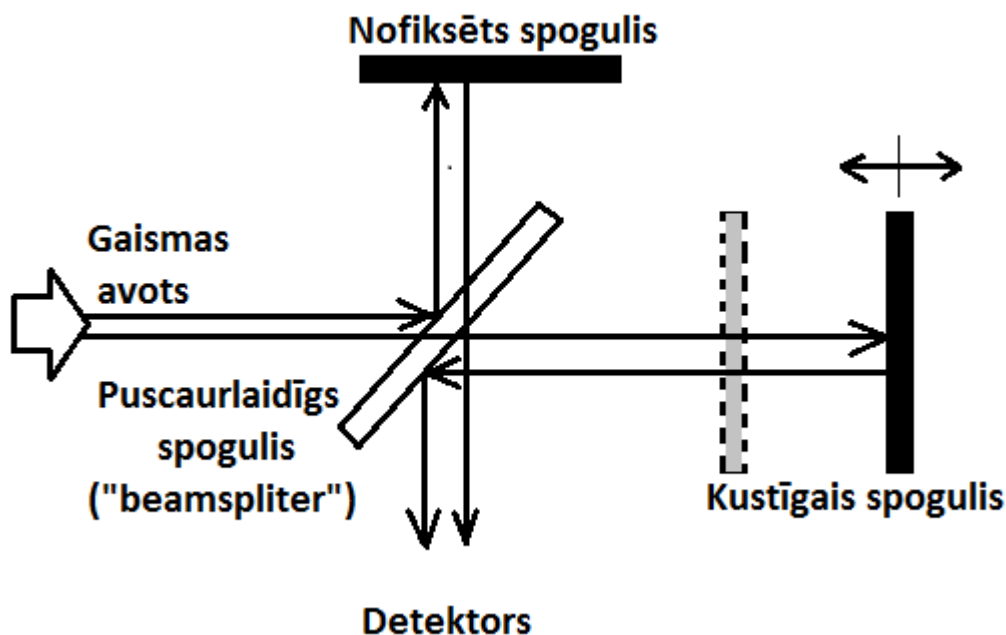
Eksperimenta shematiskais izkārtojums redzams att. 3.2. Par ierosmes avotu tiek izmantots diožu lāzers. Tā stars, izmantojot spoguļu sistēmu, tiek ievadīts pēc iespējas paralēlāk siltumcaurules centrālajai asij. Tā frekvenci iespējams izmērīt izmantojot vai nu cauri izgājušo staru, vai arī no leņķī esošā lodziņa atstaroto staru. Mērījums tiek veikts ar lāzera starojuma frekvences mērītāju „HighFinesse WS6” (Att. 5. pielikumā). Principā tiek izmantots gaismas vads, kurā tiek ievirzīts lāzera stars, lai to novadītu pēc tam uz frekvences mērītāju. Tas bieži sagādā problēmas, jo ir diezgan problemātiski pavērst gaismas vadu tieši paralēli lāzera starojumam, lai iegūtu maksimāli intensīvu signālu.



Att. 3.2. Eksperimenta shematiskais izkārtojums

Karstajā sārnu metālu tvaikā veidojas KRb divatomu molekulas, kuras tiek ierosinātas lāzera starojumā, un rezultātā, pārejot uz zemāku elektronisko stāvokli, izstaro gaismu. Šis fluorescences signāls, izmantojot spogulīti ar caurumu un lēcu sistēmu, tiek, kolineāri optiskajai asij, safokusēts uz apertūras atvērums Furjē transformāciju spektrometrā (Bruker IFS-125HR) (Att. 6. pielikumā), kas iegūst LIF spektrus ar augstu izšķirtspēju (KRb molekulas eksperimentos izmantota $0.02 - 0.05 \text{ cm}^{-1}$ izšķirtspēja, izvēloties „zelta” vidusceļu starp kvalitāti un nepieciešamo reģistrēšanas laiku, jo maksimālā iespējamā izšķirtspēja var sasniegt 0.0063 cm^{-1} infrasarkanajā reģionā). Šī spektrometra reģistrēšanas diapazons variē no $6000 -$

25000 cm⁻¹ (400 – 1700nm) istabas temperatūrā. Mūsu gadījumā par detektoru izmantojot pusvadītāju InGaAs diodi, tika reģistrēti spektri diapazonā no 7000 – 11000 cm⁻¹. Eksperimentos ar KRb divatomu molekulu tika izmantots darba apertūras atvērums 2.5mm (pārbaudei, reģistrējot spektrus ar mazāku apertūras atvērumu, tiek noskaidrota sistemātiskās kļūdas radītā spektrālo līniju centrālā maksimuma nobīde un tendence uz lielākiem vai mazākiem viļņu skaitļiem).



Att. 3.3. Maikelsona interferometra izmantotais princips Furjē transformāciju spektrometrā

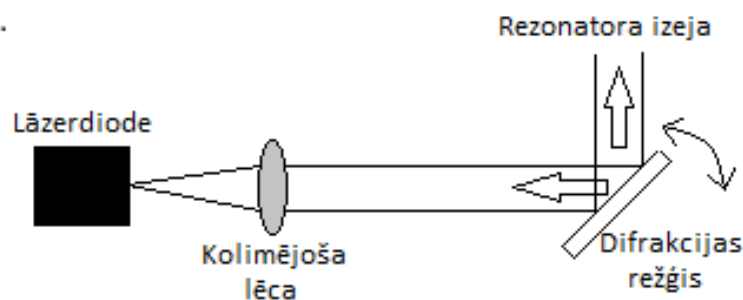
Furjē spektrometrā tiek iegūta fokusētā starojuma interferogramma, izmantojot Maikelsona interferometra principu (Att. 3.3.). Fokusētais starojums pēc iziešanas caur apertūru izvēršas, tāpēc tiek izmantota paraboliska spoguļa sistēma, pārveidojot starojumu paralēlu. Tālāk, izmantojot plakanu spoguļi, fluorescence tiek novirzīta uz puscaurlaidīgu staru dalītāju (izgatavots no CaF₂), kas vienu pusi starojuma novirza uz nekustīgo spoguļi, bet otru pusi – uz kustīgo spoguļi. Pēc tam stari atstarojas, un uz staru dalītāja interferē. Rezultējošais signāls nokļūst uz detektora, un tiek reģistrēta summārā interferences aina atkarībā no kustīgā spoguļa stāvokļa x . Spoguļa pozīciju definē spektrometrā iebūvēta stabilizēta vienmodas He – Ne lāzera interferogramma. Nobeigumā tiek veikta apgrieztā Furjē transformācija (39), iegūto interferogrammu $I(x)$ pārveidojot par analīzei izmantojamu spektru $E(\tilde{\nu})$:

$$I(x) = F\{E(\tilde{\nu})\} = \int_{-\infty}^{\infty} E(\tilde{\nu})e^{i2\pi\tilde{\nu}x} d\tilde{\nu}, \quad (38)$$

$$E(\tilde{\nu}) = F^{-1}\{I(x)\} = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) e^{-i2\pi\tilde{\nu}x} dx, \quad (39)$$

kur x – Furjē spektrometrā esošā kustīgā spoguļa pozīcija, $\tilde{\nu}$ – viļņu skaitlis (cm^{-1}), F – Furjē transformācija, F^{-1} – apgrieztā Furjē transformācija [26].

Visbeidzot jāpiebilst, ka Furjē spektrometra vadība notiek no datora ar programmas „OPUS” palīdzību, kas dod iespēju izdarīt visas nepieciešamās manipulācijas darbā ar spektrometru. Veicot mērījumu pie kādas noteiktas lāzera frekvences, tiek veikti 40 – 60 kustīgā spogulīša gājumi turp un atpakaļ („skani”), kas kopsummā aizņem 30 – 45 minūtes (ilgums atkarīgs arī no citiem parametriem, piemēram, izšķirtspējas) viena spektra iegūšanai. Jo vairāk „skani” veikti, jo labāks signāls – troksnis attiecībā spektram. Rezultātā iegūtie dati tiek saglabāti mums nepieciešamā formātā un, ir gatavi, lai tiktu analizēti.



Att. 3.4. Eksperimentos izmantoto diožu lāzeru rezonatoru Litrova konfigurācijas principiālais paraugs

3.3 Diožu lāzeri

Veicot eksperimentus, KRb molekulu ierosmei tika izmantotas divas lāzerdiodes ar sekojošām centrālajām frekvencēm: 980nm un 1020nm. Mūsu diožu lāzera uzbūve balstās uz Litrova rezonatora konfigurāciju [15]. Lāzerdiole tiek izmantota kā starojuma avots. Stars tiek virzīts cauri kolimējošai lēcai uz difrakcijas režģi (Att. 3.4.). Ja difrakcijas režģis noregulēts pareizā leņķī, daļa starojuma (difrakcijas pirmais maksimums) atgriežas lāzerdiodē, nodrošinot atgriezenisko saiti, bet daļa (difrakcijas nulltais maksimums) – veido ģenerācijas signālu. Rezultātā lāzera ģenerācija reizē tiek gan pastiprināta (pie noteiktām frekvencēm), gan stabilizēta. Mainot difrakcijas režģa leņķi, ir iespējams kontrolēt lāzera starojuma frekvenci divos veidos: ar rupjo metodi - izmainās par dažiem cm^{-1} , manuāli regulējot leņķi horizontāli (regulējot vertikāli, tiek nodrošināta sistēmas atrašanās vienā plaknē), un ar smalko metodi – izmainās par pāris cm^{-1} tūkstošdaļām vai simtdaļām, mainot režģa leņķi ar spriegumu uz pjezokristālu. Papildus iespējams regulēt lāzera ģenerācijas

frekvenci, mainot lāzerdiodes strāvas stiprumu (stabilas frekvences meklēšanas nolūkos), izmantojot „ThorLabs” strāvas kontrolieri LDC500. Papildus tiek izmantota lāzerdiodes ģenerācijas frekvences stabilizācija ar temperatūras kontroli diodei un rezonatora korpusam (pašai videi rezonatorā), izmantojot arī firmas „ThorLabs” temperatūras kontrolierus TEC2000 un TED200C. Diožu lāzera starojuma tipiskā jauda eksperimentā 980nm lāzerdiolei ir 132mW, bet 1020nm lāzerdiolei – 65mW.

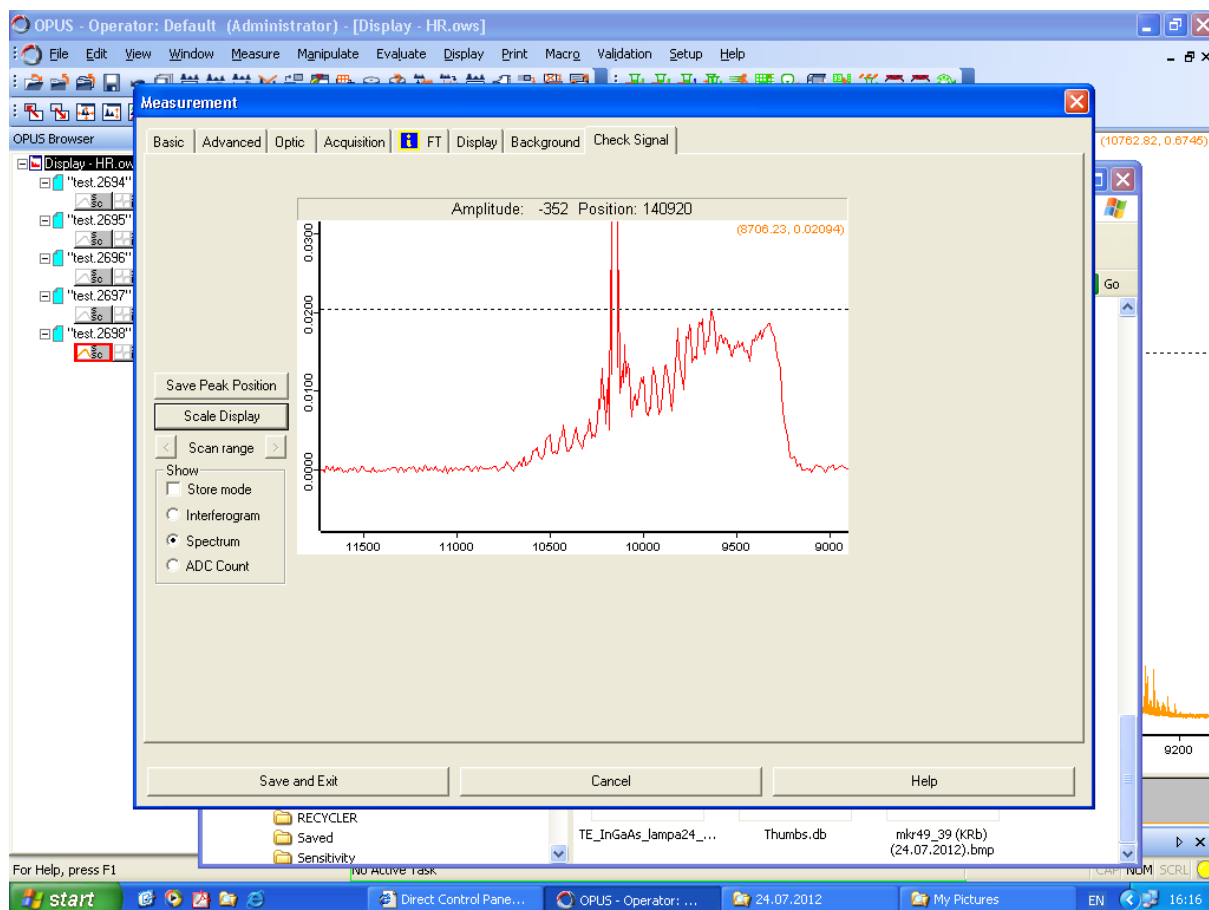
Tā kā diemžēl bieži vien lāzera starojums trāpa Furjē spektrometra apertūrā reizē ar fluorescenci, tā intensitāte var radīt palielinātu troksni spektrā. Līdz ar to, lāzera līnijas intensitātes spektrā samazināšanai vai arī dzēšanai, tiek izmantoti filtri. Mūsu eksperimentā mēs izmantojam filtrus FEL1000 un FEL1050 (FEL – „Filter Edge Long”). FEL1000 spēj nofiltrēt īsākus starojuma viļņa garumus par 1000nm, un attiecīgi frekvenču skalā diapazonu no 10000 cm^{-1} uz augstākām frekvencēm. Līdzīgi arī ar filtru FEL 1050.

3.4 Ieskats augstas izšķirtspējas spektru reģistrēšanas procedūrā

Tātad ieskats LIF spektru reģistrēšanā ar mūsu praktizēto metodiku. Vienas eksperimenta sērijas laikā, kamēr tiek pētīta tā pati divatomu molekula (šī maģistra darba ietvaros tā ir KRb molekula), vai tiek izmantots tas pats ierosmes avots, termostabilizācija diožu lāzeram darbojas pastāvīgi, kā arī shematiskais iekārtu izkārtojums paliek nemainīgs (Att. 3.2.). Vispirms tiek ieslēgta atsevišķa sistēma vakuuma iegūšanai Furjē spektrometrā, izmantojot programmu „OPUS”, un priekšvakuuma sūkņi siltumcaurules vakuuma iegūšanai. Sasniedzot aptuveni 10^{-1} mbar spiedienu siltumcaurulē, tiek pieslēgts difūzijas vakuumsūknis, sagaidot augstvakuuma iestāšanos $\sim 10^{-3}$ mbar (Att. 7. pielikumā). Pēc tam tiek iepildīta argona gāze (daži mbar). Siltumcaurule tiek noslēgta, tiek pieslēgta ūdens dzesēšana, un tiek ieslēgta krāsns ($\sim 310^{\circ}\text{C}$). Tikmēr tiek padota strāva uz lāzerdiodi, lai, ņemot vērā izmaiņas, diožu lāzera rezonatorā paspētu iestāties termiskais līdzsvars.

Pēc tam, kad stabilizējas krāsns temperatūra, tiek pārtraukta Furjē spektrometra vakuuma iegūšana, tipiski sasniedzot kārtu $\sim 10^{-2}$ mbar, un programmā „OPUS” ieslēdzot „preview mode” režīmu, kurā pie sliktas izšķiršanas reālā laikā (Att. 3.5.) iespējams aptuveni redzēt kādā spektrālajā reģionā pašlaik tiek detektēta fluorescence un cik intensīva tā ir. Noregulējam stabilu lāzera frekvenci, izmantojot lāzerdiodes strāvas stiprumu, manuālās darbības un sprieguma maiņu uz pjezokristālu difrakcijas režģim. Pārbaudām vai izmantotā lāzera frekvence iepriekš nav izmantota spektru uzņemšanā un, noregulējot „preview mode” režīmā intensīvāko fluorescences signālu, ievadam „skanu” daudzumu, un palaižam mērījumu. Aptuveni pēc pusstundas mērījums ir beidzies ar rezultātā iegūtu LIF spektru.

Veiksmīgu mērījumu apstākļos, ja diožu lāzers ir „paklausīgs” un fluorescence ir intensīva, dienas gaitā iespējams uzņemt aptuveni 10 spektrus. Dienās, kurās nav lemts izdoties nekam, veiksmīgs spektrs tā arī netiek uzņemts. Kopumā, maģistra darba izstrādes procesa ietvaros, uzņemti vairāk kā 210 spektri. Aptuveni 90% no tiem uzņemti pašrocīgi.



Att. 3.5. „Preview mode” režīmā redzams spektrs pie 980nm lāzerdiodes ar filtru FEL1050 (ierosmes enerģija $\tilde{\nu} = 10150.055 \text{ cm}^{-1}$)

Šī eksperimentālā metodika tiek izmantota balstoties uz pamatojumu, ka iespējams iegūt pietiekami intensīvu fluorescences signālu kvalitatīvai spektru analīzei, kā arī iespējams atkārtot eksperimentus neskaitāmas reizes vairākus gadus pēc kārtas bez vajadzības izgatavot jaunu siltumcauruli ar pētāmo sārmu metālu kombināciju.

4 SPEKTRU ANALĪZE

Kā jau iepriekš minēts, kopumā maģistra darba izstrādes ietvaros, tika uzņemti virs 210 augstas izšķirtspējas LIF spektri. Eksperimenti noritēja siltumcaurulē, kurā, ņemot vērā sārnu metālu atomus K un Rb, bija iespēja veidoties 10 dažādām molekulām: $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$, $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$, $^{85}\text{Rb}_2$, $^{85}\text{Rb}^{87}\text{Rb}$, $^{87}\text{Rb}_2$, $^{39}\text{K}_2$, $^{39}\text{K}^{41}\text{K}$ un $^{41}\text{K}_2$.

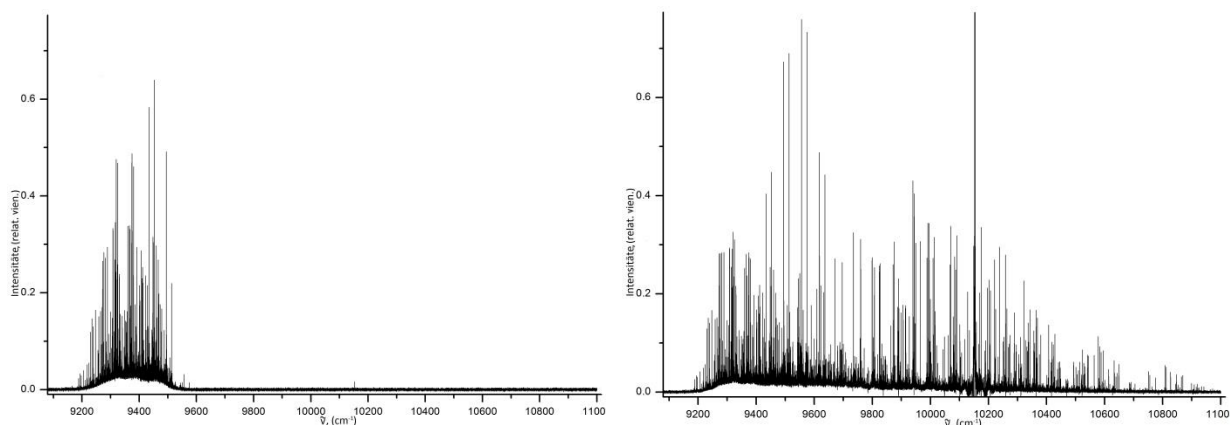
Tā kā mēs izmantojām tiešo A – b kompleksa ierosmi, pēc tam novērojot fluorescenci uz pamatstāvokli, vispirms bija nepieciešams sagatavot pamatstāvokļa $X^1\Sigma^+$ potenciālās enerģijas līknes analītiskās funkcijas kopā ar tās koeficientiem [20] tā, lai analizējot spektrus, varētu tās efektīvi izmantot. Lietojot programmu „Origin”, mēs rekonstruējām pamatstāvokļa punktveida potenciālās enerģijas līkni ar soli 0.05Å, starpkodolu attāluma diapazonā no 2 - 22Å. Izmantojot Dr. A. Pašova (Sofijas Universitāte) izveidoto datorprogrammu „find”, mēs izveidojām visu pamatstāvokļa svārstību – rotācijas līmeņu ($v''; J''$) enerģiju datu bāzi, ko vēlāk varēja izmantot otra A. Pašova izveidotā programma „ident”, kas tika lietota, lai varētu identificēt spektrā esošās līnijas. Programmas „find” darbības princips balstās uz radiālā Šrēdingera vienādojuma atrisināšanu, izmantojot konstruēto pamatstāvokļa potenciālās enerģijas līkni $U(R)$.

Papildus, pirms sākt spektra analīzi, bija nepieciešams iegūto eksperimentālo datu failu apstrādāt ar datorprogrammu „markeri”. Tās uzdevums bija, aproksimējot intensīvās spektrālās līnijas ar parabolu, iegūt precīzu tās profila centrālo maksimumu, ieliekot datu failā koriģētu punktu un apzīmējot to ar „m” – korekcijas punkts, iegūts ar datorprogrammas „markeri” palīdzību.

4.1. LIF progresiju analīze

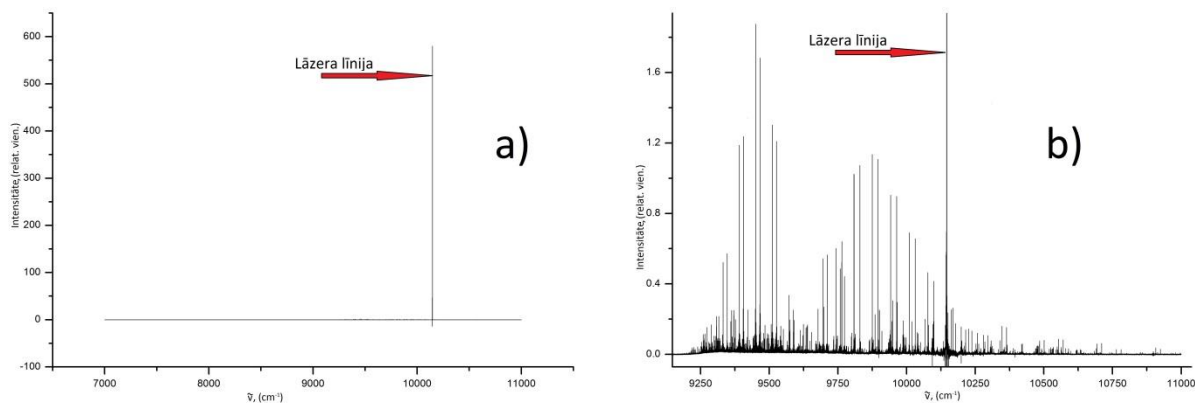
Sākotnējie spektri tika uzņemti, izmantojot filtru FEL1050. Tā kā tas nodzēsa pārāk lielu daļu fluorescences līniju (Att. 4.1.a), tad turpmāk tika izmantots filtrs FEL1000 (Att. 4.1.b), kas atstāj fluorescences līnijas, reizē samazinot lāzera intensitāti par ~10%, un ierobežojot tā radīto troksni spektrā.

Par piemēru izmantosim spektru (Att. 4.2.) ar nosaukumu pkr46_27 (pirmais burts apraksta eksperimenta dienas alfabēta secībā iegūto kārtas simbolu, nākamie divi burti saīsināti apzīmē pētāmo molekulu siltumcaurulē (kālijs un rubīdijs), pēdējie simboli saistīti ar izmantoto lāzera frekvenci. Tā eksperimentālie parametri ir sekojoši: ierosmes avots – 980nm lāzerdiole, diožu lāzera starojuma frekvence – 10146.274 cm^{-1} , izmantots filtrs FEL1000, Furjē spektrometra apertūras atvērums bija 2.5mm, izšķirtspēja 0.05 cm^{-1} , veikti 60 „skani”.



Att. 4.1. LIF spektru piemēri, kuru reģistrēšanā izmantots filtrs FEL1050 (a) un filtrs FEL1000 (b). Abu spektru ierosmes avots ir 980nm lāzerdiode ar frekvenci $\tilde{\nu} = 10153.576 \text{ cm}^{-1}$. Abiem spektriem izmantots pietuvinājums 9100 - 11000 cm^{-1} rajonā

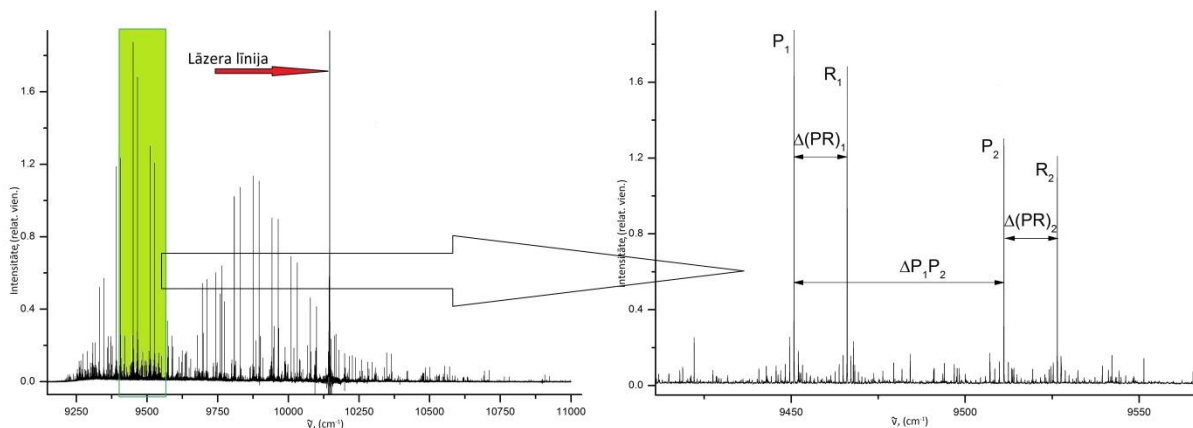
Kā teorijas daļā jau minēts, tā kā tiek novērotas pārejas $\Sigma \leftrightarrow \Sigma (\Lambda = 0)$, tad spektrā sagaidāmas tikai „dubletu” P un R pāreju progresijas. Lai gan šajā spektrā izmantots filtrs, redzams, ka uzzīmējot spektru programmā „Origin”, vienīgā spektrālā līnija, kas ieraugāma, ir lāzera radītā ārkārtīgi intensīvā līnija (Att. 4.2.a). Pietuvinot spektru $\sim 400x$ pa y – relatīvās intensitātes asi, ir iespējams beidzot ieraudzīt 9000 – 11000 cm^{-1} rajonā fluorescences spektrālo līniju kopas (Att. 4.2.b).



Att. 4.2. LIF spektrs pkr46_27. Ierosmei izmantota 980nm lāzerdiode ar frekvenci $\tilde{\nu} = 10146.274 \text{ cm}^{-1}$, izmantots filtrs FEL1000. Attēlots spektrs pilnā mērogā (a), un, lai būtu redzamas fluorescences līnijas, spektrs pietuvināts diapazonā 9000 – 11000 cm^{-1} (b)

Tā kā principā spektrā iespējamas 10 dažādas molekulas, tad, lai būtu iespējams atšifrēt pēc iespējas visas spektrā esošās progresijas, nepieciešama informācija ne tikai par KRb molekulas pamatstāvokli, bet arī par Rb₂ un K₂ molekulu pamatstāvokļiem. Rb₂ un K₂ molekulu pamatstāvokļu $X^1\Sigma_g^+$ gadījumā tiek izmantotas Danhema koeficientu matricas, kas iegūtas sekojošos pētījumos attiecīgi [27] un [28].

Ja tas ir atrisināts, tad var sākt analizēt spektrālo līniju piederību. Balstoties uz precīzu informāciju par pamatstāvokli, dubletu progresijai ir iespējams viennozīmīgi piekārtot pamatstāvokļa svārstību un rotācijas līmeņu, uz kuriem novērojamas pārejas, kvantu skaitļus ($v''; J''$), ierosinātā elektroniskā stāvokļa rotācijas līmeņa kvantu skaitli (J') un enerģētisko vērtību.



Att. 4.3. LIF spektrs pkr46_27. Pietuvināts reģions ar diviem dubletiem, kas varētu potenciāli piederēt vienai progresijai. Pēc līniju pārbaudes ar datorprogrammu „ident”, noskaidrojās, ka dubleti pieder progresijai $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}: \text{A}^1\Sigma^+(v'; J' = 115) \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+(v'' = 15; J'' = 116), E' = 11746.6464 \text{ cm}^{-1}$

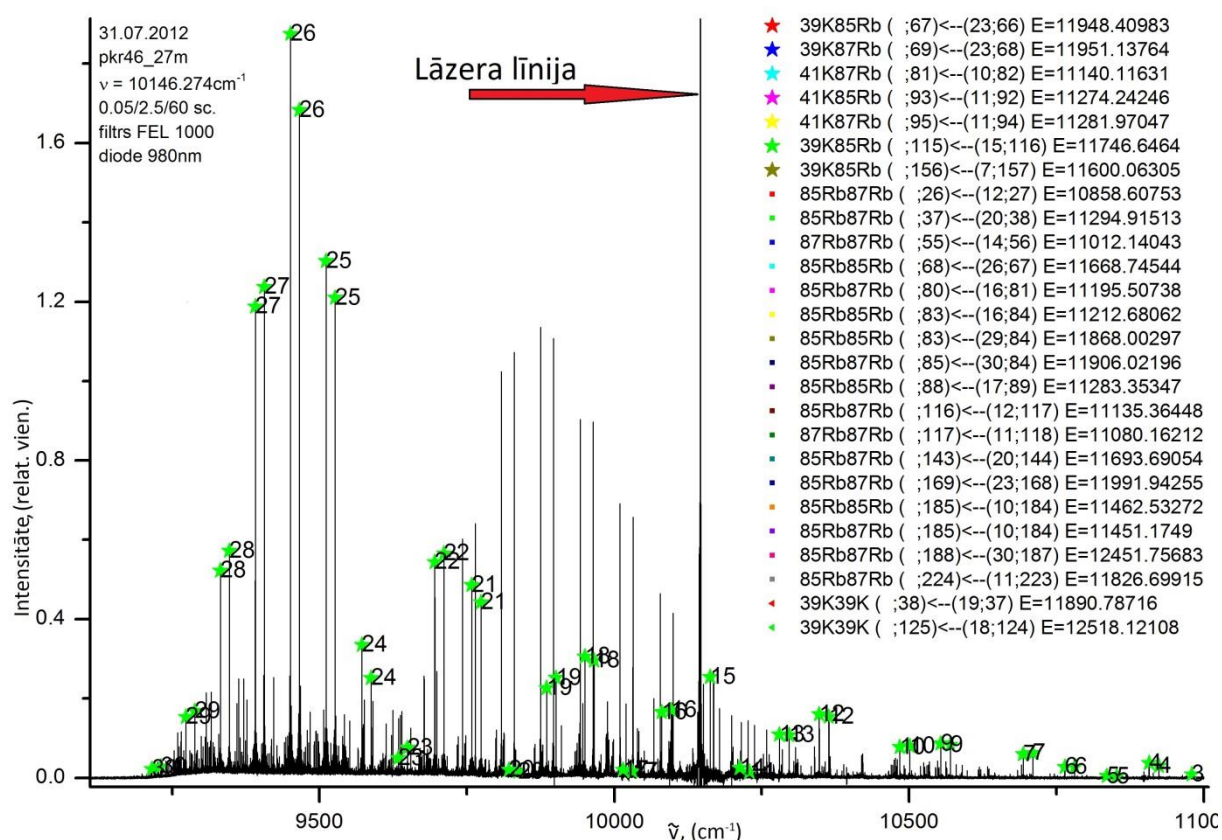
Sākot analīzi, balstoties uz iepriekšēju pieredzi un rīcībā esošo informāciju, mēs izvirzām hipotēzi, ka divi relatīvi blakus esoši spektrālo līniju dubleti varētu piederēt vienai progresijai. Ar datorprogrammas „ident” palīdzību, visu rīcībā esošo pamatstāvokļu datubāzēs ir iespējams pārbaudīt, vai dubletos esošo P un R pāreju spektrālais attālums ΔPR kombinācijā ar spektrālo attālumu starp abos dubletos esošajām P vai R pārejas spektrālajām līnijām ΔPP nav jau sastopams (Att. 4.3.). Datorprogramma izvada vairākas hipotēzes, no kurām viena ir ar izteikti labāko atbilstību jau datubāzē sastopamajai sakarībai. Rezultātā tiek iegūtas iepriekš minēto kvantu skaitļu J', v'', J'' vērtības kopā ar ierosinātā stāvokļa svārstību - rotācijas līmeņa ($v'; J'$) enerģiju E' , ko aprēķina, izmantojot sekojošo formulu:

$$E'(v'; J') = \tilde{\nu}_{(*; J') \rightarrow (v''; J'')} + E''(v''; J''), \quad (40)$$

kur E'' - identificētā pamatstāvokļa līmeņa ($v''; J''$) enerģija, $\tilde{\nu}$ – spektrālīnijas pozīcija spektrā, E' - ierosinātā stāvokļa svārstību - rotācijas līmeņa ($v'; J'$) enerģija. Tālāk, lai pārliecinātos par visām šai progresijai piederošajām pāreju frekvencēm, mēs izmantojam datorprogrammu „find”, lai aprēķinātu teorētiskās progresijas spektrālo līniju frekvences vērtības. Salīdzinot eksperimentāli iegūtās spektrālās līnijas ar skaitliski aprēķinātajām, tiek pieļauta līnijas pozīcijas identificēšana ar nobīdi līdz 0.005 cm^{-1} . Rezultātā tiek pilnībā

atšifrētas visas spektrā progresijai $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}: A^1\Sigma^+(v'; J' = 115) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 15; J'' = 116), E' = 11746.6464 \text{ cm}^{-1}$ piederošās līnijas (Att. 4.4.). Kopumā tajā tika atrastas 26 progresijas, no kurām 7 bija KRb molekulām piederošas:

- 1) $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}: A^1\Sigma^+(v'; J' = 67) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 23; J'' = 66), E' = 11948.40983 \text{ cm}^{-1}$;
- 2) $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}: A^1\Sigma^+(v'; J' = 69) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 23; J'' = 68), E' = 11951.13764 \text{ cm}^{-1}$;
- 3) $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}: A^1\Sigma^+(v'; J' = 81) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 10; J'' = 82), E' = 11140.11631 \text{ cm}^{-1}$;
- 4) $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}: A^1\Sigma^+(v'; J' = 93) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 11; J'' = 92), E' = 11274.24246 \text{ cm}^{-1}$;
- 5) $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}: A^1\Sigma^+(v'; J' = 95) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 11; J'' = 94), E' = 11281.97047 \text{ cm}^{-1}$;
- 6) $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}: A^1\Sigma^+(v'; J' = 115) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 15; J'' = 116), E' = 11746.6464 \text{ cm}^{-1}$;
- 7) $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}: A^1\Sigma^+(v'; J' = 156) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 7; J'' = 157), E' = 11600.06305 \text{ cm}^{-1}$.

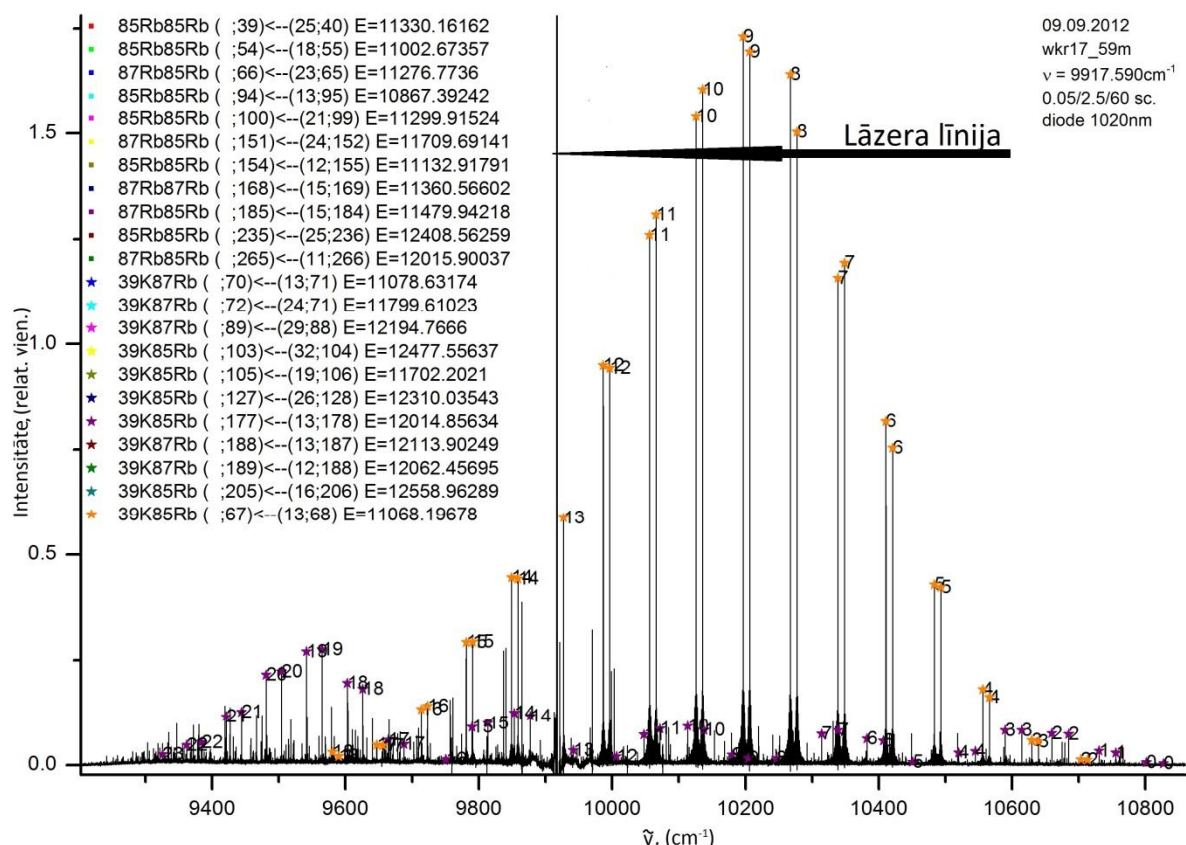


Att. 4.4. Pilnībā atšifrēts spektrs pkr46_27, ar izceltu progresiju $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}: A^1\Sigma^+(v'; J' = 115) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 15; J'' = 116), E' = 11746.6464 \text{ cm}^{-1}$ (zaļās zvaigznes). Skaitļi pie spektrālajām līnijām apzīmē svārstību līmeņus v'' . Spektrā kopumā atšifrētas 26 progresijas

Katra no divatomu molekulas $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ progresijām dod vienu enerģijas vērtību ierosinātā stāvokļa $A^1\Sigma^+$, kas tiks izmantots A – b kompleksa potenciālās enerģijas līkņu un SO funkciju izveidē. Iegūtā informācija par citiem KRb molekulas izotopiem tiks izmantota,

lai pārbaudītu izveidotā modeļa precizitāti. Atkarībā no spektra sarežģītības pakāpes, viena spektra analīze var ievilkties ilgāk par vienu darba dienu (piemēra spektra (Att. 4.4.) analīze ilga aptuveni vienu darba dienu).

Kā spektra piemēru ierosmei ar 1020nm lāzerdiodi, var demonstrēt spektru wkr17_59 (Att. 4.5.). Tā kā netika izmantots filtrs, tad spektrā novērojams palielināts troksnis, ko izraisa intensīvā lāzera starojuma nonākšana uz detektoru.



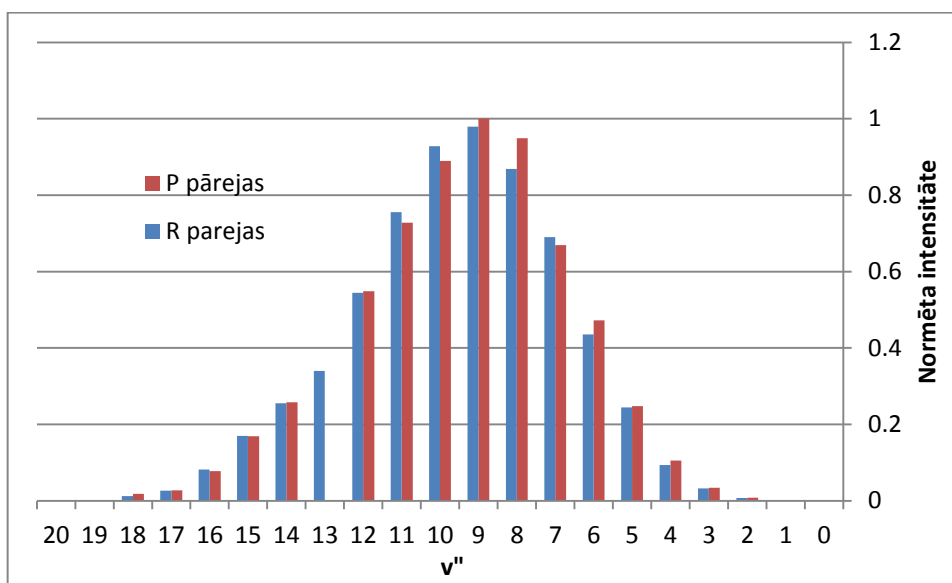
Att. 4.5. Pilnībā atšifrēts LIF spektrs wkr17_59. Lāzera frekvence - $\tilde{\nu} = 9917.590 \text{ cm}^{-1}$, spektra reģistrēšanas laikā netika izmantots filtrs. Kopumā atšifrētas 22 progresijas, no kurām 11 pieder KRb molekulām. Par piemēru izceltas ir divas intensīvākās progresijas: $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}: \text{A}^1\Sigma^+(\nu'; J' = 67) \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+(\nu'' = 13; J'' = 68), E' = 11068.19678 \text{ cm}^{-1}$ (oranžās zvaigznes) un $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}: \text{A}^1\Sigma^+(\nu'; J' = 177) \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+(\nu'' = 13; J'' = 178), E' = 12014.85634 \text{ cm}^{-1}$ (violetās zvaigznes)

Diemžēl nav iespējams viennozīmīgi noteikt ierosinātā stāvokļa svārstību līmeņa kvantu skaitli ν' . Lai to izdarītu, ir nepieciešams veikt papildus progresijas intensitāšu sadalījuma analīzi.

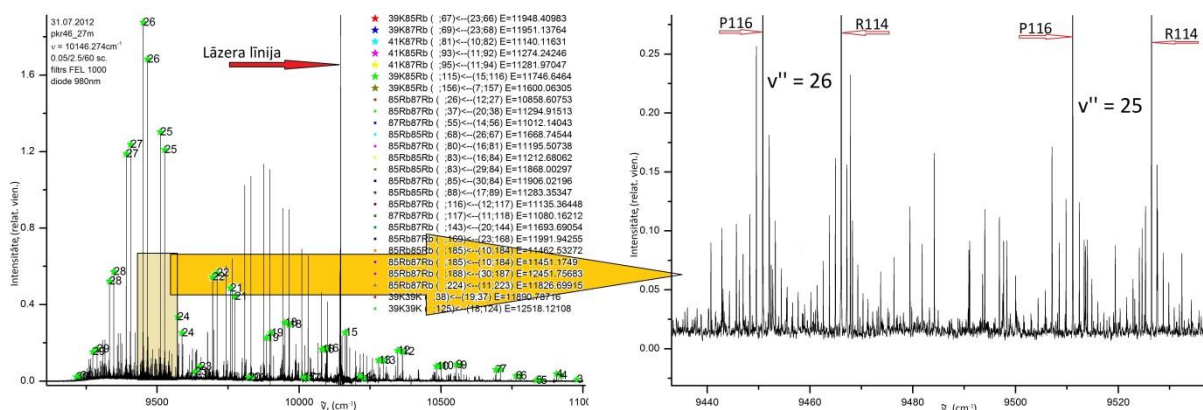
4.2. Ierosinātā stāvokļa zemāko svārstību līmeņu identificēšana

Lai būtu iespējams numurēt un reizē iegūt ierosinātā stāvokļa svārstību līmeņu kvantu skaitļus, ir nepieciešams veikt intensitātes sadalījuma analīzi. Jāpiemin, ka to iespējams kvalitatīvi veikt tikai zemākajiem svārstību līmeņiem, jo augstākos iespējama pārāk liela viļņu funkcijas sajaukšanās ar blakus esošā stāvokļa $b^3\Pi$ svārstību līmeņu viļņu funkcijām, rezultējoties ar papildus intensitātes maksimumiem. Atkarībā no kāda svārstību līmeņa v' tiek novērota fluorescence, intensitātes sadalījumam progresijā, balstoties uz Franka – Kondona principu, būtu jānovēro $v' + 1$ maksimums. Svarīgi ir atrast, pie kādām enerģijām sākas svārstību līmenis $v' = 0$, jo tad aptuveni kļūst skaidrs, kādā enerģiju rajonā atrodas ierosinātā elektronu stāvokļa potenciālās enerģijas līknes minimums, līdz ar to, radot lielāku izpratni par pašu $A^1\Sigma^+$ stāvokli.

Par lielisku piemēru šajā gadījumā var kļūt spektrs wkr17_59 (Att. 4.5.), jo progresijas $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}: A^1\Sigma^+(v'; J' = 67) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 13; J'' = 68), E' = 11068.19678 \text{ cm}^{-1}$ līniju intensitātes sadalījums pārliecinoši satur tieši vienu maksimumu, kas norāda par pāreju no A – b kompleksa stāvokļa $A^1\Sigma^+$ svārstību līmeņa $v' = 0$. Uz x ass tiek sarindoti progresijas pamatstāvokļa svārstību līmeņu kvantu skaitļi v'' , uz kuriem notiek pāreja (P pārejas intensitāte uz $v'' = 13$ nav nosakāma, jo sakrīt ar lāzera pozīciju), bet uz y ass tiek atliktas Furjē spektrometra piešķirtās relatīvās intensitātes vērtības, kas vēlāk tiek nonormētas (Att. 4.6.).



Att. 4.6. LIF spektrā wkr17_59 esošās progresijas $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}: A^1\Sigma^+(v'; J' = 67) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'' = 13; J'' = 68), E' = 11068.19678 \text{ cm}^{-1}$ normēts intensitāšu sadalījums pēc intensīvākās no progresijā esošajām pārejām. Nav zināma P pārejas $v'' = 13$ intensitāte, jo tā sakrīt ar lāzera



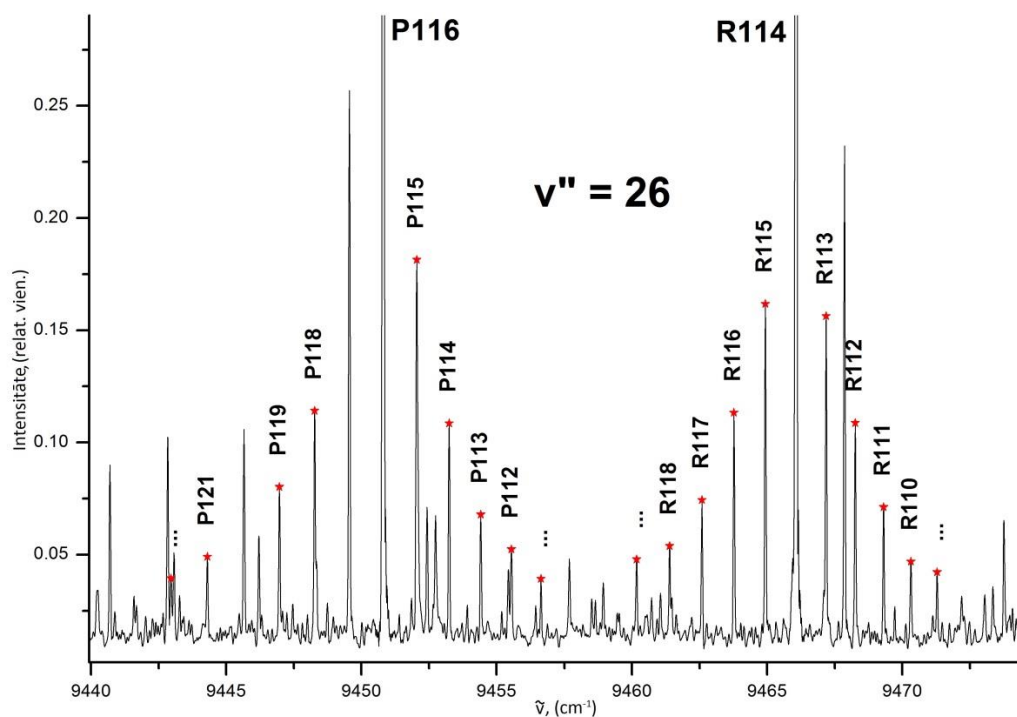
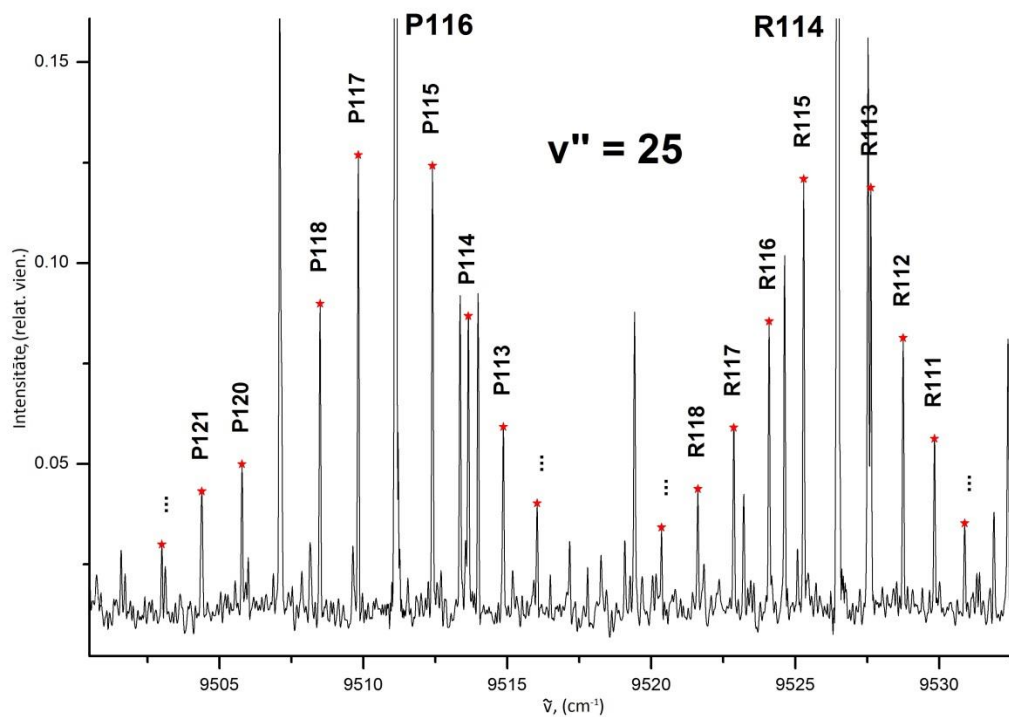
Att. 4.8. LIF spektrā pkr46_27, progresijai $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}: \text{A}^1\Sigma^+(\nu'; J' = 115) \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+(\nu'' = 15; J'' = 116), E' = 11746.6464 \text{ cm}^{-1}$ pie svārstību līmeņu $\nu'' = 25$ un $\nu'' = 26$ pamata, novērotā rotācijas relaksācijas aina

Kā piemēru rotācijas relaksācijas analīzei izmantosim jau iepriekš aplūkotā spektra pkr46_27 (Att. 4.8) progresiju $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}: \text{A}^1\Sigma^+(\nu'; J' = 115) \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+(\nu'' = 15; J'' = 116), E' = 11746.6464 \text{ cm}^{-1}$. Tiek izvēlēti vismaz divi progresijas dubleti, kas, pēc vizuāla novērtējuma, satur maksimāli daudz relaksācijas spektrālās līnijas. Sprotams, ka jo intensīvākas progresijas spektrālās līnijas, jo intensīvākas būs arī rotācijas relaksācijas līnijas. Izvēlamies dubletus ar svārstību kvantu skaitļiem $\nu'' = 25$ un $\nu'' = 26$ (Att. 4.8.). Tā kā ierosinātā stāvokļa rotācijas līmeņa kvantu skaitlis ir $J' = 115$, tad, ievērojot izvēles likumus, P līnija pārstāv pāreju uz pamatstāvokļa rotācijas līmeni $J'' = J' + 1 = 116$ (P116), bet R pāreja – uz $J'' = J' - 1 = 114$ (R114). Ja sadursmju rezultātā tiek „apdzīvots” ierosinātā stāvokļa rotācijas līmenis $J' + 1 = 116$, tad spektrā vajadzētu spēt ieraudzīt P pārejas P117 un R pārejas R115 spektrālās līnijas (Att. 4.9.). Līdzīgi, ja tiek „apdzīvots” ierosinātā stāvokļa rotācijas līmenis $J' - 1 = 114$, tad spektrā būtu jābūt redzamai P pārejas P115 un R pārejas R113 līnijai. Līdz ar to, ar datorprogrammas „find” palīdzību, noskaidrojam pamatstāvokļa svārstību - rotācijas līmeņu enerģijas E'' un salīdzinām ierosinātā stāvokļa rotācijas līmeņa enerģijas E' , izmantojot sekojošās formulas:

$$E'(*; J') = E''(\nu''; J'' = J' + 1) + \tilde{\nu}_P, \quad (41)$$

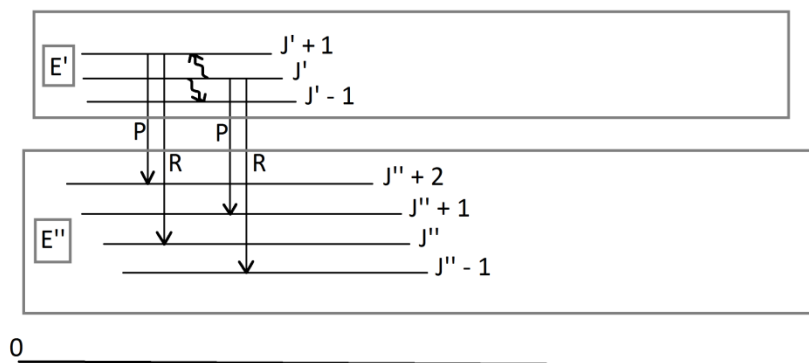
$$E'(*; J') = E''(\nu''; J'' = J' - 1) + \tilde{\nu}_R, \quad (42)$$

kur $\tilde{\nu}_P$ un $\tilde{\nu}_R$ – P un R pārejas spektrālās līnijas (Att. 4.10.). Tālāk novērtējam standartnovirzi no vismaz divu dubletu relaksācijas četrām spektrālajām līnijām, kas radušās pārejā no viena un tā paša ierosinātā stāvokļa sadursmēs „apdzīvotā” rotācijas līmeņa. Ja tā nav lielāka par 0.005 cm^{-1} , tad viennozīmīgi varam apgalvot, ka visas četras spektrālās līnijas ir rotācijas relaksācijas produkts. Līdzīgi tiek pārbaudītas visas rotācijas relaksācijai potenciāli piederošās spektrālās līnijas.



Att. 4.9. LIF spektrā pkr46_27 progresijai $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$: $\text{A}^1\Sigma^+(\nu'; J' = 115) \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+(\nu'' = 15; J'' = 116)$, $E' = 11746.6464 \text{ cm}^{-1}$ atšifrētā rotācijas relaksācijas aina pie svārstību līmeņa $\nu'' = 25$ un $\nu'' = 26$. Rotācijas relaksācijas apstrādes rezultātā no aplūkotās progresijas papildus iegūtas 17 ierosinātā stāvokļa $\text{A}^1\Sigma^+$ svārstību rotācijas līmeņu enerģijas vērtības

Rezultātā iespējams iegūt ievērojami vairāk informācijas par ierosinātā stāvokļa svārstību – rotācijas līmeņiem, kā gadījumā, ja novērojama vienkārši progresija bez rotācijas relaksācijas.



Att. 4.10. Rotācijas relaksācijas principiālā shēma (viļņotā bultiņa – pāreja sadursmju ceļā, taisnās bultiņas – fluorescence uz pamatstāvokli)

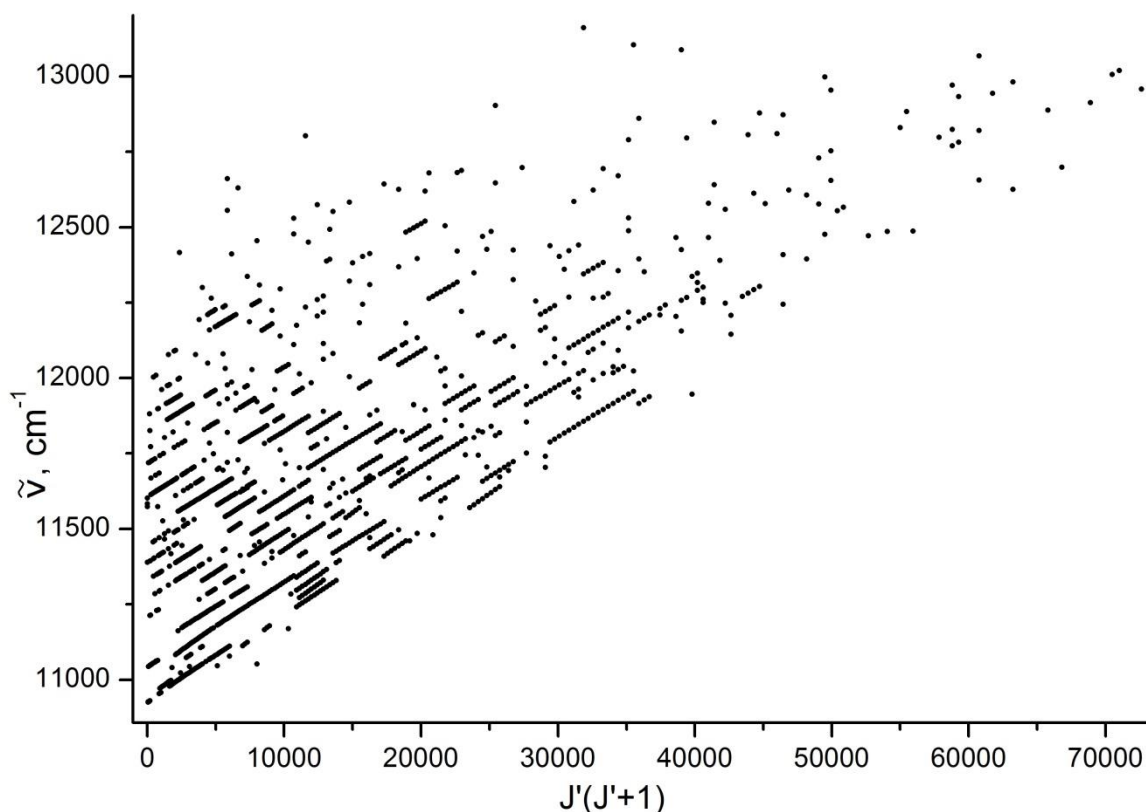
Spektru analīzē tiek izmantota kolēģa K. Alpa izveidotā datorprogramma „velns1.0.7”, kas efektīvi automatizē datorprogrammu „ident” un „find” lietošanu spektru apstrādē.

5 REZULTĀTI

Ir izveidota, pārbaudīta un eksperimentāli veiksmīgi ekspluatēta sārnu metālu divatomu molekulas KRb siltuma caurule, kurā, kā pārliccinājāmieš, ir iespējams veikt eksperimentus termiskos tvaikos $\sim 300^{\circ}\text{C}$ temperatūras apstākļos.

Ir reģistrēti 218 lāzeru inducētās fluorescences (LIF) Furjē transformāciju spektri ar augstu izšķirtspēju. No tiem 184 spektru ierosmei izmantota 980nm lāzerdiode, bet 34 LIF spektru ierosmei – 1020nm lāzerdiode.

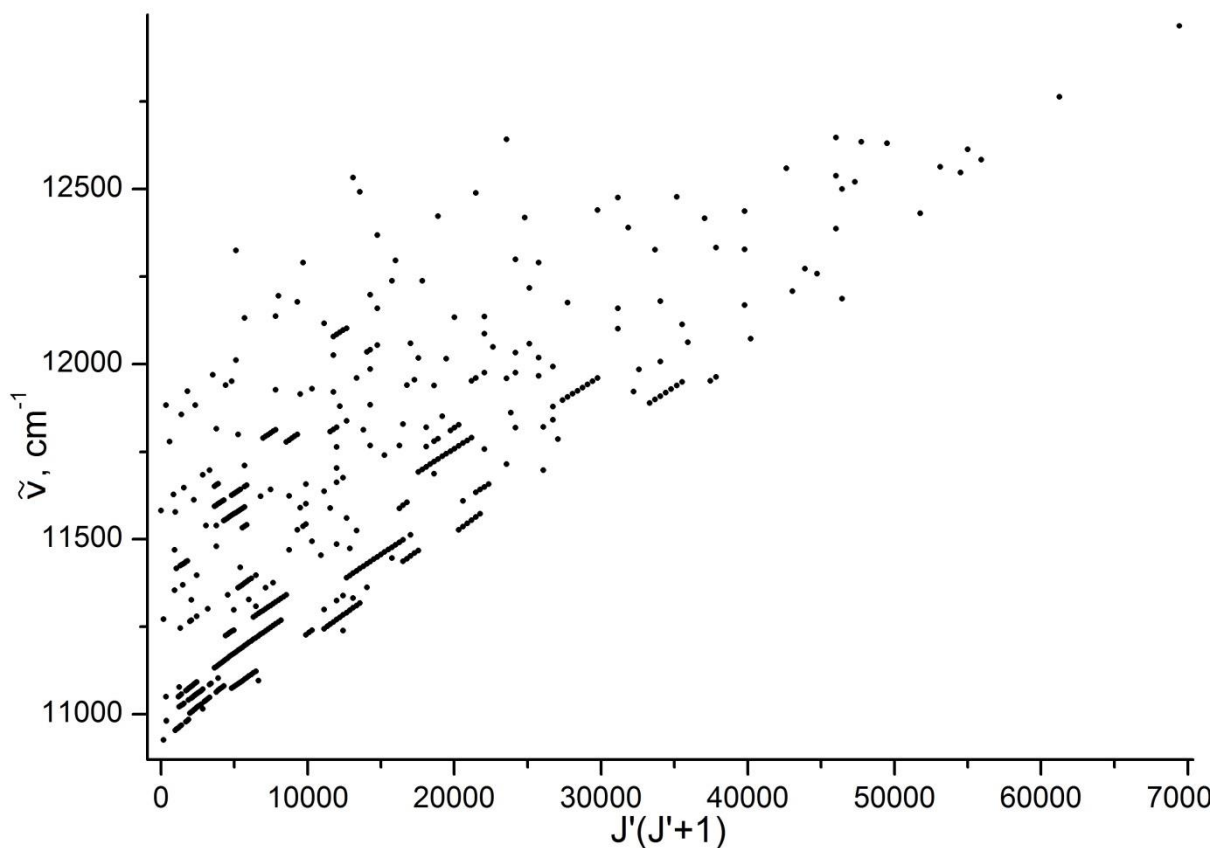
Spektru analīzes rezultātā, esmu ieguvis ~ 1500 A – b kompleksa svārstību – rotācijas termu enerģijas vērtības, no kurām ~ 1100 pieder KRb molekulas izotopam $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ (Att. 5.1.), ~ 300 pieder $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ (Att. 5.2.), ~ 30 pieder $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ (Tabula 5.1.) un ~ 10 pieder $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ (Tabula 5.2.). Ja pievieno I. Ozolnieces bakalaura darba ietvaros iegūtās termu vērtības, tad kopumā KRb molekulas A – b kompleksam ir iegūtas ~ 2200 termu vērtības frekvenču diapazonā $E' = 10700 - 13000 \text{ cm}^{-1}$ un rotācijas kvantu skaitļu diapazonā $J' = 0 - 269$ (Att. 5.1, att. 5.2.).



Att. 5.1. KRb molekulas galvenā izotopa $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ A – b kompleksa svārstību – rotācijas termu vērtības atkarībā no rotācijas kvantu skaitļa $J'(J' + 1)$

Lai reprezentētu iegūtos datus, termu vērtības tiek izdalītas pa molekulas izotopiem un demonstrētas grafikā, kuram uz y ass ir atlikta ierosinātā stāvokļa enerģija, bet uz x ass -

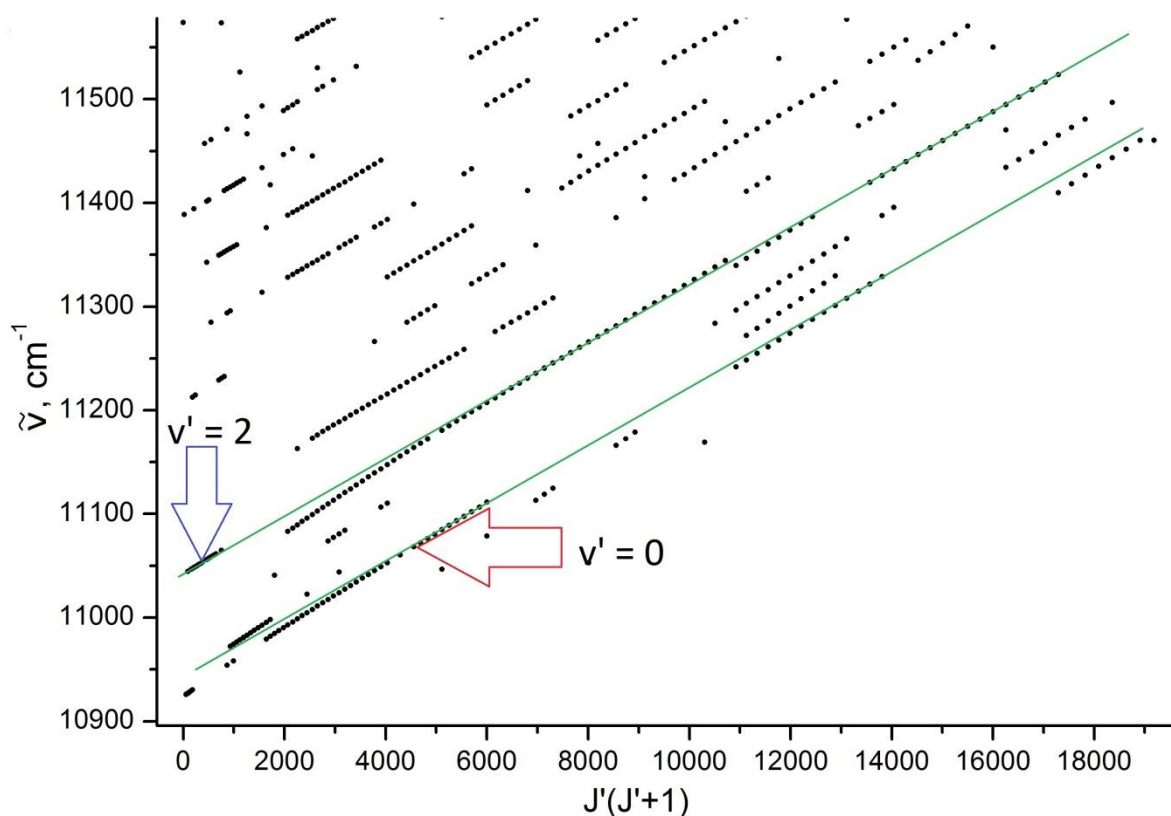
$J'(J' + 1)$, balstoties uz pamatojumu (17), ka rotācijas enerģija pirmajā tuvinājumā ir proporcionāla $-J'(J' + 1)$. Rezultātā tiek iegūts termu vērtību izkārtojums daļēji lineārās virknēs, balstoties uz svārstību kvantu skaitli v' , ar proporcionalitātes koeficientu, kas ir vienāds ar katram elektronu stāvoklim raksturīgo rotācijas konstanti B_e . Datu laukā (Att. 5.3.) zemāko svārstību līmeņu rajonā var izdalīt atšķirīgas rotācijas līmeņu grupas ar dažādiem slīpumiem. Stāvākās saimes līnijas ar lielāko rotācijas konstanti B_e pieder $b^3\Pi$ stāvoklim, jo tam ir mazāks līdzsvara starpkodolu attālums R_e kā $A^1\Sigma^+$ stāvoklim (12). Jāatzīmē, ka šāds iedalījums A – b kompleksa gadījumā ir nosacīts, jo abi A – b kompleksa stāvokļi $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ ir spēcīgi sajaukušies.



Att. 5.2. KRb molekulas izotopa $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ A – b kompleksa svārstību – rotācijas termu vērtības atkarībā no rotācijas kvantu skaitļa $J'(J' + 1)$

Izmantojot intensitāšu sadalījuma analīzi, ir arī noskaidrots, kādā enerģiju rajonā atrodas stāvokļa $A^1\Sigma^+$ potenciālās enerģijas līknes minimums, iegūstot apliecinājumu par to, kurai datu virknei var piekārtot svārstību kvantu skaitli $v' = 0$ (Att. 5.3.).

Pašās beigās atliek pieminēt, ka rezultāti ir veiksmīgi prezentēti LU 71. konferencē un DOC 2013 konferencē ar mutiskiem referātiem!



Att. 5.3. Pietuvinātas KRb molekulas izotopa $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ A – b kompleksa stāvokļa $A^1\Sigma^+$ svārstību – rotācijas termu vērtības atkarībā no rotācijas kvantu skaitļa $J'(J' + 1)$ svārstību līmeņa $v' = 0$ tuvumā. Sarkanā bulta norāda intensitāšu sadalījumā (Att. 4.6.) izmantotās terma vērtības pozīciju, bet zilā bulta par intensitāšu sadalījumā (Att. 4.7.) izmantotās terma vērtības pozīciju. Ja abi ierosinātā stāvokļa atšifrētie svārstību līmeņi ir pareizi, tad zaļās taisnes norāda aptuvenu $v' = 0$ un $v' = 2$ svārstību līmeņu tendenci datu laukā

5.1. tabula

KRb molekulas izotopa $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ A – b kompleksa svārstību – rotācijas termu vērtības atkarībā no rotācijas kvantu skaitļa J'

J'	E' (cm^{-1})	Spektrs
153	11777.18985	bkr12_39a
153	11777.19152	bkr12_40
60	11480.23836	ckr56_37
103	11552.58578	gkr75_04
83	11672.30692	fkr69_66
42	11313.75813	mkr50_05
62	11913.18548	mkr50_05
68	11085.25832	mkr51_42

110	11261.8544	mkr49_39
111	11268.6431	mkr49_39
112	11275.4276	mkr49_39
113	11282.2313	mkr49_39
137	11820.47883	mkr48_07
67	11076.3862	nkr52_34
98	11461.86902	nkr52_34
118	11341.87448	nkr51_71
127	11803.23937	nkr54_14
134	12010.04954	nkr53_57abc
145	11771.14682	nkr54_14
154	12262.7323	nkr52_34
6	12604.06586	pkr46_87
93	11274.24246	pkr46_27
142	11687.64608	pkr65_83
144	11703.89469	pkr62_76
237	12494.10178	pkr46_87

5.2. tabula

KRb molekulas izotopa $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ A – b kompleksa svārstību – rotācijas termu vērtības atkarībā no rotācijas kvantu skaitļa J'

J'	E' (cm^{-1})	Spektrs
68	11077.27668	nkr52_34
81	11140.11631	pkr46_27
94	11276.66581	pkr46_27
95	11281.97047	pkr46_27
96	11287.31085	pkr46_27
97	11292.67951	pkr46_27
126	11466.2862	pkr46_87

SECINĀJUMI

Maģistra darba ievadā definētie uzdevumi ir pilnībā izpildīti:

1. Ir izgatavota siltuma caurule sārnu metālu KRb divatomu molekulas pētīšanai.
2. Eksperimentāli reģistrēti 218 LIF Furjē transformāciju spektri KRb molekulas (A – b) – X pārejā.
3. Spektru analīzes procesā, pašrocīgi atšifrēti ~140 spektri, kas ļāva noteikt ~1500 A – b kompleksa svārstību – rotācijas termu vērtības, kopumā iegūstot ~2200 termu vērtības rotācijas skaitļu diapazonā $J' = 0 - 269$.
4. Intensitāšu sadalījuma analīzes rezultātā ir noteikta A – b kompleksa svārstību līmeņa $v' = 0$ pozīcija, veicinot izpratni par stāvokļa $A^1\Sigma^+$ potenciālās enerģijas līknes minimumu.
5. Pašreiz izpētītais enerģijas diapazons no 10700 cm^{-1} līdz 13000 cm^{-1} ir aptuveni trešā daļa no kompleksa potenciālās bedres dziļuma. Tas norāda, kādā virzienā jāturpina pētījums, lai iegūtu datus paplašinātā enerģijas diapazonā gan izmantojot tiešo ierosmi, gan ierosinot augstākus elektroniskos stāvokļus un novērojot fluorescenci uz A – b kompleksu.
6. Iegūtie dati ir pietiekoši, lai uzsāktu deperturbācijas modeļa izstrādi ar mērķi iegūt precīzas $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļu potenciālās enerģijas līknes un SO funkcijas.

PATEICĪBAS

MOLPOL vadītājam Prof. Ruvinam Ferberam

Par doto iespēju izstrādāt maģistra darbu LU Lāzercentrā.

Darba vadītājam vad. pētn. Dr. habil. Phys. Mārim Tamanim

Par diskusijām, padomiem, idejām un neizsīkstošo pacietību, vadot manu maģistra darbu.

Mag. Phys. Artim Krūziņam

Par lieliskiem padomiem eksperimentālajās zinībās, izstrādājot maģistra darbu.

Bac. Phys. Kalvim Alpmam

Par spektru analīzes atvieglošanu, lieliskām diskusijām un morālo atbalstu.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

- [1] **O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. Zaitsevskii, A. V. Stolyarov, A. Pashov, H. Knockel, E. Tiemann**, *Phys. Rev A*, 2007. V. A75. P. 042503-19.
- [2] **J. Zaharova, M. Tamanis, R. Ferber, A. N. Drozdova, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov**, *Phys. Rev. A*, 2009, V.79, P. 012508-13.
- [3] **A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk and A. V. Stolyarov**, *Phys. Rev. A*81, 042509 (2010).
- [4] **M. Tamanis, I. Klincare, A. Kruzins, O. Nikolayeva, R. Ferber, E. A. Pazyuk and A. V. Stolyarov**, *Phys. Rev. A*82, 032506 (2010).
- [5] **O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferbers, T. Bergeman, S. Kotochigova, A. V. Stolyarov, Andreia de Faria Nogueira, C. E. Fellows**, *Phys.Rev A* 81, 042511 (2010).
- [6] **J. Bai, E. H. Ahmed, B. Beser, Y. Guan, S. Kotochigova, A. M. Lyyra, S. Ashman, C. M. Wolfe, J. Huennekens, F. Xie, D. Li, L. Li, M. Tamanis, R. Ferber, A. Drozdova, E. Pazyuk. A. V. Stolyarov, J. G. Danzl, H. C. Nagerl, N. Bouloufa, O. Dulieu, C. Amiot, H. Salami, T. Bergeman**, Global analysis of data on the spin – orbit coupled $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states of Cs_2 , *Physical Review*, AZ10629.
- [7] **A. Brasovs**, Rb_2 molekulas lāzeru inducētās fluorescences (A – b) – X joslas Furjē transformāciju spektru reģistrācija un analīze: Bakalaura darbs. LU Fizikas un matemātikas fakultāte, (2011). 38 lpp.
- [8] **H. Salami, T. Bergeman, B. Beser, J. Bai, E. H. Ahmed, S. Kotochigova, and A. M. Lyyra, J. Huennekens, C. Lisdat, A. V. Stolyarov, O. Dulieu, P. Crozet and A. J. Ross**, *Phys. Rev. Lett.* 80, 022515 (2009)
- [9] **G.Quemener and P.S. Julienne**, *Chem. Rev.* 112, 4949-5011 (2012).
- [10] **W. Demtroder**. Molecular Physics. Theoretical Principles and Experimental Methods. Wiley-VCH, 2003. 470 lpp.
- [11] **A. E. Pashov**. Laser spectroscopy of selected excited electronic states of alkali metal diatomic molecules: Doctoral dissertation. Polish Academy of Science. Institute of Physics. June 9, 2000. 140 lpp.
- [12] **G. Herzberg**. Molecular spectra and molecular structure. Princetone, 1955.
- [13] **H. Knockel, S. Ruhmann, E. Tiemann**, *J. Chem. Phys.* 138, 094303 (2013).
- [14] **S. Rousseau, A. R. Allouche, and M. Aubert-Frecon**, *J. Mol. Spectrosc.* 203, 235 (2000).
- [15] **W. Demtroder**. Laser spectroscopy. Basic concepts and instrumentation. Third edition. Springer. (2003) 987 lpp.

- [16] **W. C. Stwalley, J. Banerjee, M. Bellos, R. Carollo, M. Recore, M. Mastroianni.** Resonant coupling in the heteronuclear alkali dimers for direct photoassociative formation of X(0,0) ultracold molecules. *J. Phys. Chem. A.* 2010 Jan 14; 114(1): 81-6.
- [17] **S. J. Park, S. W. Suh, Y. S. Lee, and G. – H. Jeung,** Theoretical study of the electronic states of the Rb₂ molecule, *J. of Molec. Spectr.* 207, 129-135 (2001).
- [18] **A. J. Ross, C. Effantin, P. Crozet, and E. Boursey,** *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 23 (1990) L247 - L251.
- [19] **C. Amiot, and J. Verges,** *J. Chem. Phys.*, Vol. 112, No. 16, 22 April 2000.
- [20] **A. Pashov, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knockel and E. Tiemann,** *Phys. Rev. A*, 76, 022511 (2007).
- [21] **A. Pashov, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knockel and E. Tiemann,** *Phys. Rev. A*, 72 062505 (2005).
- [22] **O. Docenko, M. Tamanis, J. Zaharova, R. Ferber, A. Pashov, H. Knockel and E. Tiemann,** *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 39 S929 - S943 (2006).
- [23] **R. Ferber, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis,** *J. Chem. Phys.* 80, 062501 (2009).
- [24] **C. Vidal, J. Cooper,** *Journal of Applied Physics*, N 8, Vol.40, 3370.-3374. (1969).
- [25] **O. Martinsons,** NaCs molekulas A(1)Sigma(+) – b(3)Pi kompleksa spektroskopija ar Furjē transformāciju metodi: Maģistra darbs. LU Fizikas un matemātikas fakultāte. Rīga. (2008). 45 lpp.
- [26] **J. Kauppinen, J. Partanen,** *Fourier Transforms in Spectroscopy.* Wiley - VCH. (2001). 271 lpp.
- [27] **J. Y. Seto, R. J. LeRoy, J. Vergès and C. Amiot,** *J. Chem. Phys.* 113, 3067 (2000).
- [28] **C. Amiot, J. Verges,** *J. Chem. Phys.* 103 (9), 1 September 1995.

PIELIKUMS



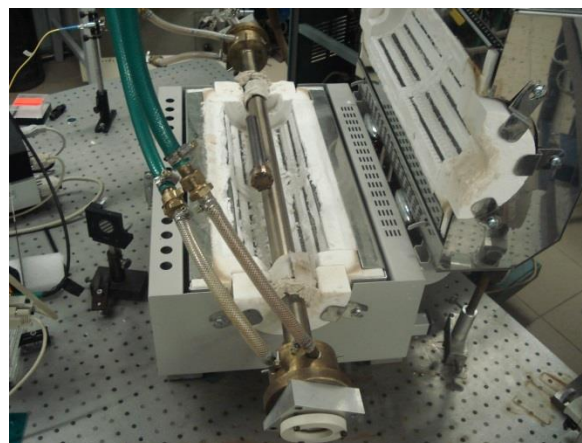
Att. 1. Piecu gramu ampulas ar K dabisko maisījumu



Att. 2. Eksperimentam paredzētās siltumcaurules detaļas



Att. 3. Eksperimentam izmantojamas siltumcaurules ar dažādām sārnu metālu kombinācijām



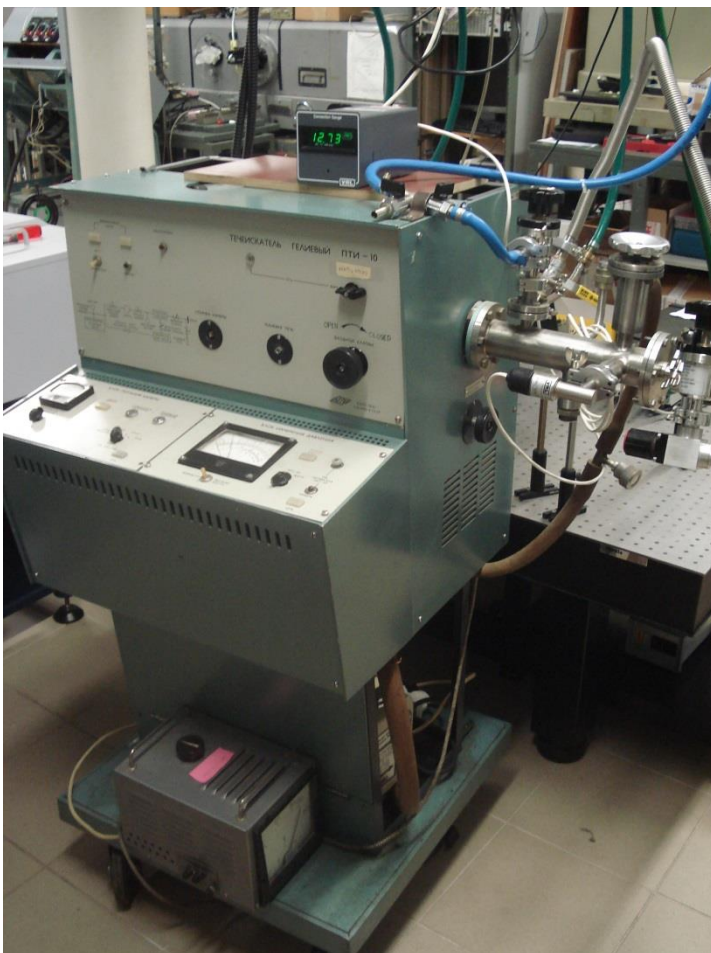
Att. 4. Portatīvā krāsns „Carbolite” (maksimālā iespējamā temperatūra – 1200°C)



Att. 5. Lāzera starojuma frekvences mērītājs „HighFinesse” WS6



Att. 6. Augstas izšķirtspējas Furjē transformācijas spektrometrs Bruker IFS 125HR



Att. 7. Eksperimentā izmantotā vakuumiekārta

Maģistra darbs „KRb molekulas (A – b) – X pārejas lāzeru inducētās fluorescences Furjē transformācijas spektru reģistrācija un analīze: A – b kompleksa termu struktūra”
izstrādāts LU FMF Lāzeru centrā.

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

Autors: Artis Brasovs _____

(Paraksts, paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Darba vadītājs: vad. pētn. Dr. hab. Phys. Māris Tamanis _____

(Paraksts, datums)

Recenzents: LU lektors Dr. Phys. Anatolijs Šarakovskis

Darbs iesniegts Fizikas un matemātikas fakultātē ____ . ____ . 2013. gada _____

Dekāna pilnvarotā persona: vecākā metodiķe Dzintra Holsta _____

paraksts

Darbs aizstāvēts Fizikas maģistra gala pārbaudījumu komisijas sēdē

____.____. 2013. protokols Nr. _____

Komisijas sekretārs: _____

Vārds, uzvārds

paraksts