

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**LĀZERU INDUCĒTĀS FLUORESCENCES FURJĒ
TRANSFORMĀCIJAS SPEKTRU ANALĪZE RbCs MOLEKULĀ:
A-b KOMPLEKSA IZPĒTE**

MAĢISTRA DARBS

Autors: Kalvis Alps

Studenta apliecības Nr.: ka08075

Darba vadītājs: vad. pētn. Dr. Māris Tamanis

RĪGA 2013

ANNOTATION

The purpose of this thesis is to investigate the spectroscopic properties of the lowest excited states (A and b) of RbCs molecules. In order to accomplish it high-resolution Fourier - transform spectroscopy of the laser induced fluorescence spectra were used. Because of strong spin-orbital interaction A and b states are bound, and are considered as A - b complex.

As a result of the investigation more than 5600 vibrational-rotational levels energies of the A-b complex were obtained in the energy range 9000 - 13100 cm^{-1} and the rotational quantum number range J [6;324]. High - precision experimental investigation of RbCs molecules A - b was made.

The thesis (55 pages) contains the abstract, introduction, 4 chapters, 34 figures and bibliography (17 references).

Key words: RbCs molecules, A-b complex, Laser-induced fluorescence, Fourier transform spectroscopy, heat - pipe, molecule ground state.

ANOTĀCIJA

Maģistra darbs tika veikts ar mērķi iegūt spektroskopisko informāciju par RbCs molekulas zemākajiem ierosinātajiem A un b elektroniskajiem stāvokļiem, izmantojot augstas izšķirtspējas Furjē spektrometru inducētās fluorescences spektru uzņemšanai. Dēļ spēcīgās spinorbitālās mijiedarbības, stāvokļi A un b ir pilnīgi sajaukti un var tikt apskatīti tikai kopā kā A-b komplekss. Darba rezultātā ir iegūtas vairāk nekā 5600 A-b kompleksa svārstību-rotācijas līmeņu enerģijas, kas aptver enerģiju diapazonu $9000\text{-}13100\text{ cm}^{-1}$ un rotācijas kvantu skaitļu diapazonu $J[6;324]$. Darbā ir veikta augstas precizitātes eksperimentālā izpēte RbCs molekulas A-b kompleksam.

Maģistra darbs (55 lapaspuses) satur anotāciju, ievadu, 4 nodaļas, secinājumus, 34 attēlus un literatūras sarakstu (17 atsauces).

Atslēgas vārdi: RbCs molekula, A – b komplekss, lāzer-inducētā fluorescence, Furjē transformācijas spektroskopija, siltumcaurule, elektroniskais pamatstāvoklis.

Saturs

Ievads.....	6
Apzīmējumu saraksts.....	8
1. TEORIJAS DAĻA.....	9
1.1. Molekulu veidošanās.....	9
1.2. Elektroniskie stāvokļi divatomu molekulās.....	9
1.3. Svārstību rotācijas struktūra.....	10
1.4. Hunda saites.....	11
1.4.1. Hunda a saite.....	11
1.4.2. Hunda b saite.....	12
1.4.3. Hunda c saite.....	13
1.5. Franka-Kondona princips.....	14
1.6. Elektronisko stāvokļu klasifikācija.....	16
2. Iepriekšējie A-b kompleksa pētījumi RbCs molekulā.....	18
3. Izmantotā metodika.....	19
3.1. LIF metode.....	19
4. Eksperimentālā daļa.....	21
4.1. Eksperimentālā iekārta.....	21
4.2. Siltum-caurule.....	22
4.3. Izmantotie lāzeri.....	23
4.4. Spektru uzņemšanas gaita.....	24
4.5. Spektru apstrāde.....	27
4.5.1. LIF progresiju analīze.....	28
4.5.2. Rotācijas relaksācijas ainu apstrāde.....	33
4.5.3. Fluorescence uz A-b kompleksu.....	38
4.6. Eksperimentālā precizitāte.....	42

4.7. Datu lauks.....	43
4.8. Deperturbācijas modelis	45
REZULTĀTI	48
SECINĀJUMI	50
Izmantotā literatūra	51
Pateicības	53
Pielikumi.....	54

IEVADS

Maģistra darbā ir detalizēti pētīti zemākie ierosinātie elektroniskie $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļi RbCs molekulā. Šie stāvokļi ļoti spēcīgi mijiedarbojas spinorbitālās (SO) mijiedarbības dēļ un tie faktiski veido vienotu stāvokļu kompleksu ar sarežģītu svārstību rotācijas līmeņu (v, J) struktūru. Pētījuma aktualitāti nosaka vairāki apstākļi. Pirmkārt, RbCs molekula ir ļoti populārs objekts dažādos eksperimentos ar ultra aukstām (temperatūra mikro kelvinu diapazons) molekulām, jo tā ir polāra molekula un, perspektīvā, ir manipulējama ar elektrisko lauku. Pašreiz piecās laboratorijās dažādās valstīs realizē šādus eksperimentus (ASV, Itālija, Austrija, Ķīna, Lielbritānija). Viena no metodēm ultra aukstu RbCs radīšanai to absolūtājā pamatstāvoklī (nesvārstoša un nerotējoša molekula) ir ultra-aukstu molekulu, kas iegūtas vai nu fotoasociācijas, vai magnetoasociācijas procesos, pārnese no augsti ierosinātajiem pamatstāvokļa līmeņiem uz absolūto pamatstāvokli, izmantojot $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļu kompleksu kā starpstāvokli. Otrkārt, uzdevuma sarežģītība ir arī izaicinājums pētniekiem to centienos radīt tādu šī kompleksa apraksta modeli, kas nodrošinātu precizitāti ar kādu eksperimentāli var izmērīt šo stāvokļu enerģijas (0.01cm^{-1}).

LU Lāzeru centra MOLPOL laboratorijā ir uzkrāta liela pieredze šādu stāvokļu analīzē. Sadarbībā ar citu valstu pētniekiem, galvenokārt ar Maskavas Lomonosova universitātes pētnieku grupu (vadītājs Andrejs Stoļarovs), pēdējos desmit gados ir panākts liels progress kompleksa apraksta modeļa izveidošanā. Var minēt virkni molekulu, kurās mūsu laboratorijā pētīts šis stāvokļu komplekss – NaRb[1], NaCs[2], KCs[3,4], Cs₂[5], Rb₂[6], RbCs [7]. Mūsu grupas ieguldījums šajos darbos ir iegūtie precīzie dati (līmeņu enerģijas vērtības) plašā enerģiju un kvantu skaitļu diapazonā.

Konkrēti runājot šis maģistra darbs ir turpinājums darbā [7] aizsāktajam pētījumam, jo, lai gan minētajā darbā tika panākts būtisks progress modeļa izstrādē, kopumā ņemot, tas nenodrošināja nepieciešamo precizitāti, it sevišķi pie augstām enerģijām. Lielā mērā tas bija saistīts ar precīzu datu trūkumu pie augstām enerģijām, nepieciešamību apvienot datus no dažādām pētnieku grupām, kas varēja, nedaudz, sistemātiski atšķirties, kā arī ar dažām nepilnībām deperturbāciju modelī, kuru izveidoja T. Bergemans (Stony Brook, NY).

Izpildot maģistra darbu tika nolemts, maksimāli papildināt datu lauku gan enerģiju, gan kvantu skaitļu nozīmē, lai deperturbācijas procesā varētu iekļaut tikai mūsu grupas datus. Tādēļ šim darbam tika izvirzīti sekojoši konkrēti uzdevumi:

1. Reģistrēt augstas izšķiršanas lāzeru inducētās fluorescences spektrus $A - b$ kompleks $\rightarrow X^1\Sigma^+$ izmantojot kompleksa tiešo ierosmi ar diožu lāzeriem;
2. Izstrādāt programmatūru šo spektru automatizētai apstrādei;
3. Veikt uzņemto spektru analīzi iegūstot iespējami bagātu datu klāstu par RbCs molekulas $A - b$ kompleksa termu vērtībām;
4. Reģistrēt augstas izšķiršanas lāzeru inducētās fluorescences spektrus $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks , ar mērķi novērot $b^3\Pi$ stāvokļa līmeņus zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa, kas ļautu precīzāk fiksēt $b^3\Pi$ stāvokļa parametrus modelī.

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

$A(v',J') \leftarrow B(v'',J'')$ – notiek ierosme no elektroniskā stāvokļa B ar kvantu skaitļiem v'' un J'' uz elektronisko stāvokli A ar kvantu skaitļiem v' un J'

FEP – Fotoelektronu pavairotājs

InGaAs – Istabas temperatūras indija-gallija-arsēna diode.

J' - ierosinātā stāvokļa rotācijas kvantu skaitlis

J'' - Pamatstāvokļa (zemākā ierosinātā stāvokļa) rotācijas kvantu skaitlis

LIF – lāzer-inducētā fluorescence

PEL – potenciālās enerģijas līkne

TEInGaAs – Termoelektriski dzesējama (Paltje) indija-gallija-arsēna diode.

v' - ierosinātā stāvokļa svārstību kvantu skaitlis

v'' - Pamatstāvokļa (zemākā ierosinātā stāvokļa) svārstību kvantu skaitlis

1. TEORIJA DAĻA

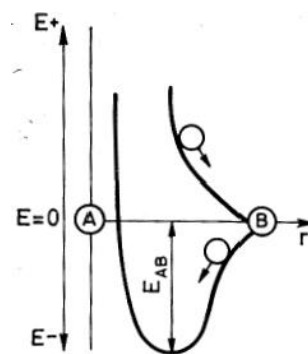
1.1. Molekulu veidošanās.

Atomu savstarpējās mijiedarbības rezultātā var veidoties stabila molekulas. Turpmāk apskatīsim gadījumu, kad mijiedarbojas divi atomi un veido divatomu molekulu. Lai varētu izveidoties stabila ķīmiskā saite, divatomu molekulas enerģijai jābūt mazākai nekā divu atsevišķu atomu A un B enerģiju summai formula (1).

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

Divatomu molekulas enerģija E_{AB} ir atkarīga no atomu starp kodolu attāluma. Atomiem tuvojoties, tā samazinās, izveidojas molekula, un tiek sasniegts minimuma punkts. Vēl vairāk tuvojoties E_{AB} sāk strauji augt (1.1 attēls apakšējā līkne). Starp kodolu attālumu, pie kura iestājas enerģijas minimums, sauc par līdzsvara attālumu. Ja atomi molekulu neveido, tad enerģijas minimuma punkts neveidojas un situāciju apraksta (1.1 attēls augšējā līkne). Sīkāk šos procesus apraksta kvantu mehānika.

[8,9]



1.1. att. Divatomu molekulas potenciālā enerģija $E(r)$ [9].

1.2. Elektroniskie stāvokļi divatomu molekulās

Lai aprakstītu divatomu molekulas stāvokļu enerģētiku ir nepieciešams atrisināt kvantu mehānikas pamatvienādojumu (2) (Šrēdingera vienādojumu):

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2)$$

kur ψ – molekulas kopēja viļņu funkcija, E – molekulas pilnā enerģija, \hat{H} – hamiltoniāns, kas atkarīgs no visu elektronu kodolu koordinātēm. Tuvināti var pieņemt, ka elektronu kustība neietekmē kodolu svārstību un rotāciju (Borna Openheimera tuvinājums), tad var atdalīt elektronu kustību no kodolu kustības un uzrakstīt pilno molekulāro viļņu funkciju kā:

$$\psi = \psi_{el}\psi_v\psi_r, \quad (3)$$

kur ψ_{el} – elektroniskā viļņu funkcija, ψ_v – kodolu svārstību funkcija un ψ_r – kodolu rotācijas funkcija. Šīs funkcijas ir atkarīgas no starpkodolu attāluma.

Nemot vērā vienādojumu (3), jebkuras molekulas enerģētisko stāvokļi var raksturot ar šādiem trīs lielumiem:[8,9]

1. $U(R)$ – elektroniskais potenciāls vai elektronu terms;
2. $E(v)$ – molekulu svārstību kinētiskā enerģija un svārstību kvantu skaitlis v ;
3. $E(J)$ – molekulu rotācijas kinētiskā enerģija un rotācijas kvantu skaitlis J .

1.3. Svārstību rotācijas struktūra

Pēc vienādojuma (2) sadalīšanas, molekulas uzvedību apraksta radiālais Šrēdingera vienādojums:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (J(J+1) - \Omega^2) + U(R) \right] \psi_{vJ}(R) = E_{vJ} \psi_{vJ}(R), \quad (4)$$

kur μ – molekulas reducētā masa, $J(J+1)$ - kopējā leņķiskā momenta operatora \hat{J}^2 īpašvērtības, Ω - J - projekcija uz starpkodolu asi, v un J ir atbilstošo stāvokļu svārstību un rotāciju kvantu skaitļi, $\psi_{vJ}(R)$, E_{vJ} ir v , J līmeņa īpašfunkcija un īpašvērtība.

Ja ir precīzi zināms elektroniskais potenciāls $U(R)$, tad atrisinot šo vienādojumu tiek iegūts precīzs svārstību un rotācijas līmeņu sadalījums pa enerģijām. Kopējā molekulas enerģija ir $E = E_{el} + E_v + E_J$, turklāt parasti izpildās sekojoši nosacījumi $E_{el} \gg E_v \gg E_J$.

Tuvināti rotācijas termu enerģiju var aprakstīt kā

$$E(v, J) = G(v) + B_v [J(J+1)] - D_v [J(J+1)]^2 + \dots \quad (5)$$

$G(v)$ raksturo nerotējošas molekulas svārstību enerģiju:

$$G(v) = w_e(v+1/2) - w_e x_e (v+1/2)^2 + w_e y_e (v+1/2)^3 + \dots \quad (6)$$

Koeficientus formulā (6) sauc par svārstību konstantēm. w_e reprezentē svārstību frekvenci, savukārt $w_e x_e$, $w_e y_e$... tiek sauktas par anharmonisko svārstību konstantēm. Koeficienti B_v un D_v formulā (5) ir rotācijas konstantes svārstību līmenī v . Pārējie vienādojuma (5) locekļi apraksta rotācijas enerģiju. Rotācijas konstantes var izteikt kā

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_e (v+1/2) + \dots \\ D_v &= D_e - \beta_e (v+1/2) + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

α_e un β_e ir svārstību-rotāciju mijiedarbības konstantes, kas ir ļoti mazas salīdzinājumā ar B_e un D_e , kas ir attiecīgi rotācijas konstante cietam rotatoram un centrifūgas deformācijas konstante līdzsvara stāvoklī, un:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}, \quad (8)$$

$$D_e = \frac{4B_e^3}{w_e^2}, \quad (9)$$

kur w_e ir klasiskā oscilatora harmonisko svārstību frekvence, R_e – starpkodolu attālums un ν – svārstību līmenis.[8,10]

1.4. Hunda saites

Molekulas enerģiju veido elektronu kustības un kodolu svārstību-rotācijas enerģija. Tāpēc molekulas enerģētikas precīzam aprakstam ir nepieciešama saprašana par to, cik lielā mērā kodolu rotācijas kustība tiek ietekmēta ar elektrona mākoņa esamību ap tiem. Rotācijas līmeņus dažādos elektroniskajos stāvokļos var raksturot ar kvantu skaitļiem.

Viens no rotāciju līmeņus raksturojošiem kvantu skaitļiem ir Λ , kas reprezentē summārā orbitālā momenta \vec{L} projekcijas uz starpkodolu ass moduli. Jāņem vērā arī spina kvantu skaitli Σ , kuru veido visu atsevišķo elektronu spinu (\vec{S}) summārā spina projekcija (S_{sk}) uz starpkodolu ass. Pilnais elektronu kustības moments ir:

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (10)$$

Savukārt summārais leņķiskais moments \vec{J} :

$$\vec{J} = \vec{N} + \vec{\Omega}, \quad (11)$$

kur \vec{N} ir kodolu rotācijas leņķiskais moments.

Starp šiem leņķiskiem momentiem var eksistēt dažāda veida saites, kas nosaka molekulas uzvedību ierosināšanas un izspīdēšanas procesā. Saites savā starpā atšķiras ar mijiedarbības stiprumu starp minētiem leņķiskiem momentiem. Pirmais saišu klasifikāciju piedāvāja Hunds (F. Hund, 1896), tāpēc tās tiek sauktas par Hunda saitēm. Izšķir a, b un c tipa Hunda saites. [8,11]

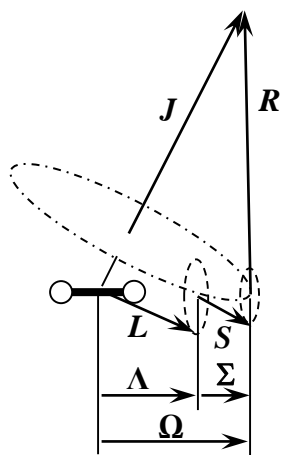
1.4.1. Hunda a saite

Hunda a saites (1.2. attēls) gadījumā tiek uzskatīts, ka mijiedarbība starp kodola rotāciju \vec{N} un elektronu kustību ir vāja. Gan orbitālā, gan spina elektronu kustība ir spēcīgi saistīta ar starpkodolu asi, tādēļ to projekcijas (Λ un Σ) uz tās ir nemainīgas. Līdz ar to Λ , Σ un arī Ω ir definēti rotējošai molekulai un labi to raksturo. Summārais leņķiskais moments pēc definīcijas nevar būt mazāks par Ω , tāpēc to var definēt kā

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \Omega \dots \quad (12)$$

Hunda a saites gadījumā rotācijas enerģija ir:

$$E_{rot} = B_v[J(J + 1) - \Omega^2]. \quad (13)$$



1.2. att. **Hunda a saite** [8]

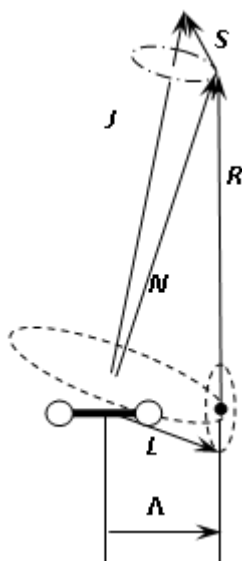
1.4.2. Hunda b saite

Hunda b saites (1.3. attēls) gadījumā tiek pieņemts, ka saite starp elektrona orbitālo kustību ir vāji saistīta ar elektrona spinu un molekulas kodolu rotāciju. Orbitālais moments, tāpat, kā Hunda a saites gadījumā, ir stipri saistīts ar starpkodolu asi. Savukārt spina momenta sasaiste ar starpkodola asi notiek ar spin-orbitālās mijiedarbības palīdzību, kas nozīmē, ka tas ir vāji piesaistīts starpkodolu asij. Hunda b saites gadījumā \vec{N} un $\vec{\Lambda}$ veido summāro orbitālo kustības daudzuma momentu \vec{R} , kas summā ar \vec{S} veido summāro leņķisko momentu:

$$\vec{J} = \vec{R} + \vec{S} = \vec{N} + \vec{\Lambda} + \vec{S}, \quad (14)$$

Summārais leņķiskais moments var pieņemt vērtības $J=R+S, R+S-1, N+S-2, \dots, |N-S|$.

Ja $R < S$, tad katrs līmenis pie dotās R vērtības sastāv no $2S+1$ komponentēm, jeb komponentu skaits ir vienāds ar multiplicitāti. [8,11]

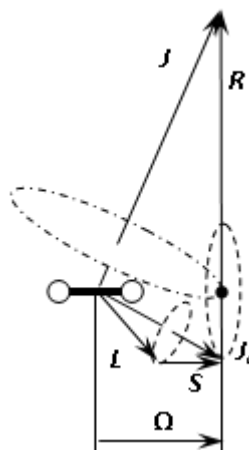


1.3. Att. Hunda b saite [8]

1.4.3. Hunda c saite

Hunda c saite (1.4. attēls) parasti realizējas smagās molekulās, tāpēc c saites gadījumā mijiedarbība starp \vec{L} un \vec{S} ir spēcīgāka, nekā šo momentu saistība ar starpkodolu asi. Rezultātā \vec{L} un \vec{S} projekcijas Λ un S nav definētas. Vektoriāli saskaitot leņķiskos momentus \vec{L} un \vec{S} iegūst \vec{J}_a , kura projekcija uz starpkodolu ass ir Ω . Summāro leņķisko momentu veido elektronu moments Ω un leņķiskais moments N : [8,11]

$$\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{R}. \quad (15)$$



1.4. Att. Hunda c saite[8]

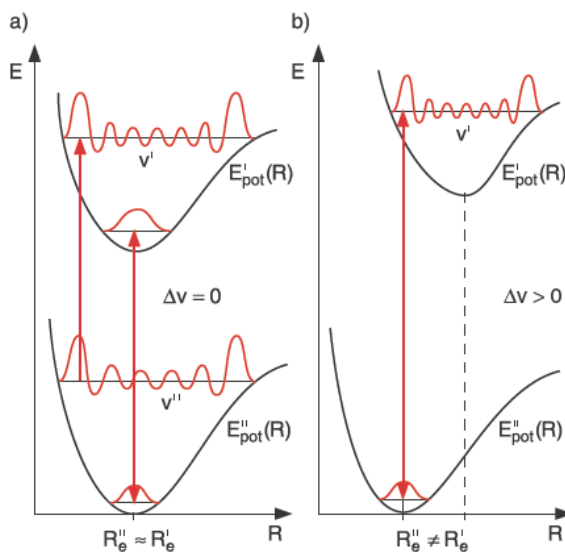
1.5. Franka-Kondona princips

Borna-Openheimera tuvinājums izmanto to, ka kodola masa ievērojami pārsniedz elektronu masu, tādēļ elektronu pārkārtošanās notiek ar ātrumu, kas pārsniedz kodolu pārkārtošanās ātrumu par trīs kārtām. Rezultātā kodoli, kas kustās salīdzinoši lēni, veido elektrostātisku lauku, kurā ar daudz lielāku ātrumu kustās elektroni, kas momentāni spēj pielāgoties jebkurām kodolu koordināšu izmaiņām. Tuvinājumā tiek pieņemts, ka kodoli ir nekustīgi un tiek apskatīta tikai elektronu kustība.

Borna-Openheimera tuvinājums tiek izmantots par pamatu Franka-Kondona principam izteiksme (16), kas nosaka, ka fotonu emisija norisinās bez starpkodolu attāluma R un kinētiskās enerģijas ievērojamām izmaiņām molekulā. Līdz ar to var uzskatīt, ka emisijas un absorbcijas laikā starpkodolu attālums R nemainās. [8,11]

$$FCF = \left| \int \psi_{v'} \psi_{v''} dr \right|^2 \quad (16)$$

Izteiksmē (16) FCF ir Franka-Kondona faktors, $\psi_{v'}$ un $\psi_{v''}$ ir augšējā un apakšējā elektroniskā stāvokļa svārstību viļņu funkcijas, bet r ir starpkodolu attālums. Ja attēlojam apakšējo un augšējo elektronisko stāvokli ar šo stāvokļu potenciālās enerģijas līknēm, elektronu pārejas var attēlot ar vertikālām svītrām (1.5. attēls).



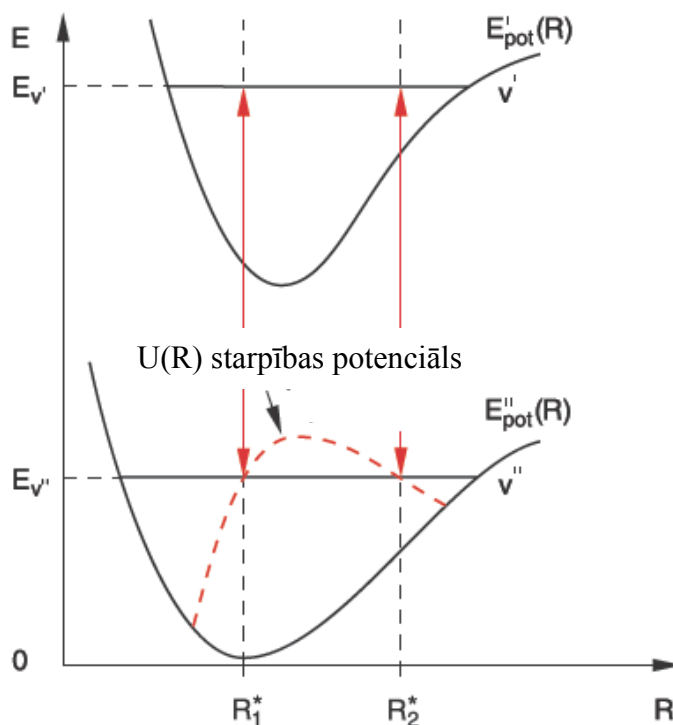
1.5. Att. Franka-Kondona principa ilustrācija vertikālām pārejām ar $\Delta v = 0$ (a) un $\Delta v > 0$ gadījumiem ja potenciālām līknēm $R_e'' = R_e'$ (a) un $R_e'' \neq R_e'$ (b). Sarkanās vertikālās bultas ilustrē pārejas, sarkanās līnijas raksturo svārstību viļņu funkciju, kas nosaka molekulas atrašanās pie R_i varbūtības. [8]

Visvarbūtīgākās ir tās pārejas, kuras norisinās starp sistēmas stāvokļiem, kuriem ir maksimālā atrašanās varbūtība un kuri gan sākuma, gan beigu līmenī atrodas pie viena starpkodolu attāluma R .

Absorbēta vai izstarota fotona kustības daudzums $p_f = h\nu/c$ ir mazs salīdzinājumā ar svārstību kustībā esošās molekulas kustības daudzumu, līdz ar to kodola kustības daudzums elektronu pārejas laikā nemainās. Arī kodolu kinētiskā enerģija $E_{kin} = p^2/2\mu$ paliek nemainīga. No enerģijas balansa vienādojuma seko, ka lielāka pārejas varbūtība no viena elektroniskā stāvokļa uz otru ir pie starpkodolu attāluma R , kuram abos pārejā iesaistītajos enerģijas līmeņos molekulas kinētiskā enerģija ir vienāda. Grafiski to var attēlot ar starpības potenciālu

$$U_d(R) = U''(R) - U'(R) + E(v'), \quad (17)$$

ku ieviesa Milikens. Molekulu pāreja no viena stāvokļa uz otru ar vislielāko varbūtību notiek pie tādiem starpkodolu attālumiem, kur Milikena starpības potenciāls šķērso horizontālo enerģijas līmeni $E = E(v'')$ (1.6. attēls). [8,9,11]



1.6. att. Milikena starpības potenciāla ilustrācija.

1.6. Elektronisko stāvokļu klasifikācija

Divatomu molekulu klasifikācijai par pamata skaitli tiek izvēlēts $\Lambda = \sum_{i=1}^N \lambda_i$, kur N -valento elektronu skaits, λ_i - kvantu skaitlis, kurš vienāds ar i -tā elektrona orbitālā momenta projekciju uz starpkodolu asi. Λ vērtībām $\Lambda=0,1,2,3\dots$ attiecīgi atbilst grieķu alfabēta lielie burti Σ, Π, Ω .

Multiplītāte $2S+1$, kur S ir molekulas summārais spins $S = \sum_{i=1}^N S_i$, pieraksta ar indeksu augšā pa kreisi no terma simbola. Elektroniskos stāvokļus, kuriem multiplītāte ir vienāda ar 1, sauc par singleta stāvokļiem, ar 2 par dubleta stāvokļiem u.t.t.

Termi tiek klasificēti arī atkarībā no divatomu molekulu viļņu funkcijas $\psi_{\text{kop}} = \psi_{\text{el}} + \psi_{\text{kod}}$ simetrijas īpašībām. Par simetrijas operāciju sauc tādu daļiņu pārkārtošanu (atspoguļošanu plaknē, inversiju, pagriešanu), attiecībā pret kuru hamiltoniāns \hat{H} ir invariants, bet kopējā viļņu funkcija ψ var mainīt zīmi. Ja ψ_{el} nemaina zīmi atspoguļojoties plaknē, kas iet caur molekulas asi, stāvokli $^1\Sigma$ apzīmē kā $^1\Sigma^+$, un otrādi.

Homonukleārām dimēru molekulām atkarībā no simetrijas centra izšķir pāra „g” termu, ja mainot visas elektronu koordinātas ($x, y, z, \rightarrow -x, -y, -z$) ψ_{el} savu zīmi nemaina. Savukārt, ja ψ_{el} savu zīmi maina, tad izšķir nepāra „u” termu. Elektroniskā terma pierakstā „u” vai „g” terms tiek norādīts lejā, pa labi no pamat terma (piem. $^1\Sigma_g^+, ^1\Sigma_u^+, ^1\Sigma_u^-, ^3\Pi_g, ^1\Pi_u$).

Molekulas stāvokli raksturo arī tās viļņu funkcijas izturēšanās pret inversiju, kad tiek mainītas koordinātu zīmes gan kodoliem, gan elektroniem. Ja ψ_{kop} pēc šīs inversijas operācijas savu zīmi saglabā, tad termu sauc par pozitīvu un apzīmē ar „+”, un otrādi. Tie nav tie paši “+” un “-”, kas lietoti raksturojot ψ_{el} simetriju.

Molekulai var veikt vēl vienu simetrijas operāciju, ja tā sastāv no vienādiem kodoliem. Šo termu sauc par simetrisku attiecībā pret kodoliem, ja apmainot kodolus vietām kopējā viļņu funkcija ψ_{kop} nemaina zīmi un par antisimetrisku, ja maina. Simetrisku un asimetrisku termu apzīmē attiecīgi ar „s” un „a”. Formula (18) uzskatāmi parāda sakarību starp kodolu simetriju, elektronu pārtību un kopējās viļņu funkcijas ψ_{kop} zīmi.

$$\left. \begin{array}{l} g, + \\ u, - \end{array} \right\} s \qquad \left. \begin{array}{l} g, - \\ u, + \end{array} \right\} a \qquad (18)$$

Divatomu molekulu spektroskopijā pamatstāvokli sauc par X-stāvokli, nākošo zemāko par A-stāvokli u.t.t. Gadījumā, kad pamata stāvoklis ir singleta stāvoklis, tikai singleta stāvokļi var būt saistīti ar to caur starojuma absorbciju. Tripleta stāvokļu apzīmēšanai izmanto mazos latīņu burtus

a, b, c, u.t.t. (a – viszemākais līmenis, b – otrs zemākais u.t.t.). Jāņem vērā daži izņēmumi - jaunie elektroniskie stāvokļi, kas tika atklāti, kad visi zināmie jau bija ieguvuši nosaukumus. Šos stāvokļus apzīmē ar A₋, B₋, C₋, u.t.t. Saistītā stāvokļa simbolu terma apzīmējumā raksta pirms pamata kvantu skaitļa X¹Σ, a³Σ, b³Π, ...

J	=	0	1	2	3
Σ_g^+	{	+	-	+	-
		<i>s</i>	<i>a</i>	<i>s</i>	<i>a</i>
Σ_u^+	{	+	-	+	-
		<i>s</i>	<i>a</i>	<i>s</i>	<i>a</i>
Π_g	{		+-	-+	+-
		...	<i>sa</i>	<i>as</i>	<i>sa</i>
Π_u	{		+-	-+	+-
		...	<i>as</i>	<i>sa</i>	<i>as</i>

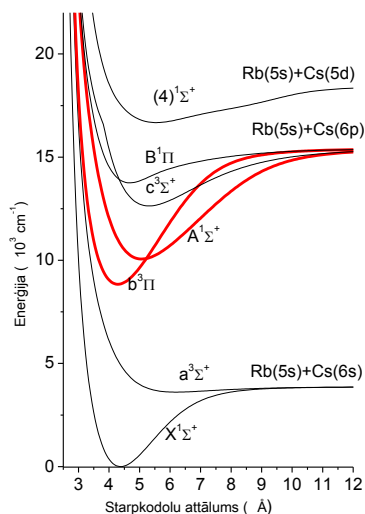
1.7. att. Rotācijas stāvokļu simetrija molekulām ar vienādiem kodoliem

Kad tiek apzīmēts elektrona terms attēlo tikai tās terma īpašības, kuras ir saistītas ar ψ_{el} , piemēram, ¹Σ_g⁺, ¹Σ_u⁺, ¹Σ_u⁻, ¹Π_g, ¹Π_u ...

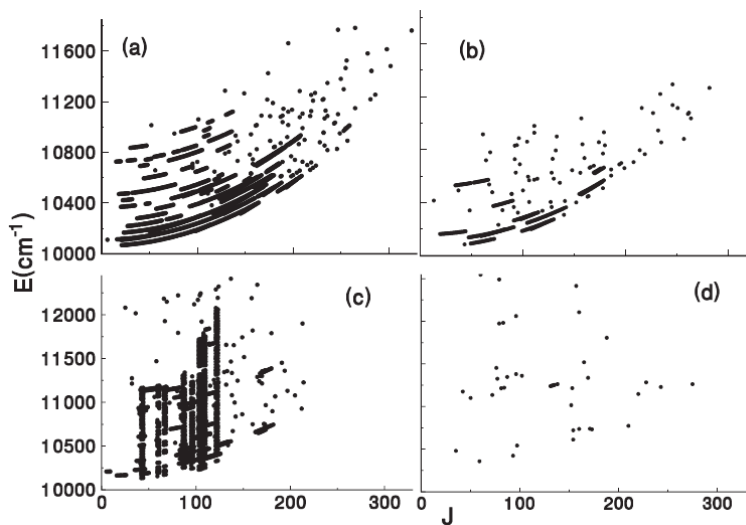
Att. 1.7 redzams, ka stāvokļiem ar Λ>0 (Π) katrai J vērtībai atbilst kā pozitīvi tā negatīvi līmeņi. Šo parādību sauc par Λ dubultošanos.[12,13]

2. IEPRIEKŠĒJIE A-b KOMPLEKSA PĒTĪJUMI RbCs MOLEKULĀ

MOLPOL laboratorijā jau iepriekš eksperimentāli ir pētīti RbCs molekulas zemākie ierosinātie elektroniskie stāvokļi attēls (2.1.) [7]. Pirms šo pētījumu sākšanas par A-b kompleksu no teorijas puses bija zināmas ab initio potenciālās līknes [14], kas deva informāciju par aptuvenu novietojumu enerģijas skalā un aptuvenu PEL formu. Lai varētu uzlabot esošo deperturbācijas modeli, bija nepieciešams paplašināt datu lauku attēls (2.2), tāpēc pētījumi tika turpināti.



2.1. att. Rubīdija cēzija ab initio PEL (Potenciālās Enerģijas līkne). Ar sarkanajām līnijām atzīmēts A – b komplekss [14]



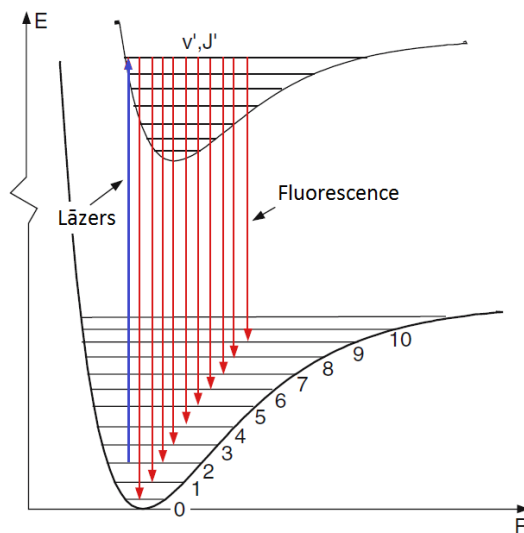
2.2. att. Pētījumā [7] izmantotais datu lauks. Grafikos (a), (c) redzami dati $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulai, bet (b), (d) redzami dati molekulai $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$.

3. IZMANTOTĀ METODIKA

3.1. LIF metode

Lāzer inducētā fluorescence, turpmāk tekstā LIF, tiek plaši izmantota molekulu un atomu pētījumos. Eksperimentos molekulas no kāda konkrēta svārstību-rotācijas līmeņa (v'', J'') zemākā elektroniskajā stāvoklī, tiek ierosinātas uz kādu citu svārstību-rotācijas līmeni (v', J') augstākā elektroniskajā stāvoklī (3.1. attēls). Kad molekula atgriežas atpakaļ uz zemāko elektronisko stāvokli, tiek novērota fluorescence. Pārejas notiek, atbilstoši izvēles likumiem, uz visiem svārstību-rotācijas līmeņiem uz kuriem tas ir atļauts. Katrai pārejai atbilst viena spektrālā līnija spektrā. Visas pārejas no viena ierosinātā svārstību-rotācijas līmeņa (v', J') uz zemāko elektronisko stāvokli spektrā veido vienu progresiju. Vienai progresijai piederošu spektrāllīniju pozīcijas starpības sniedz mums informāciju par enerģiju starpībām starp svārstību-rotācijas līmeņiem zemākajā elektroniskajā stāvoklī. Ja zemākā stāvokļa enerģētika ir labi zināma, tad iespējams uzzināt augstākā stāvokļa svārstību-rotācijas līmeņa enerģiju E' un kvantu skaitli J' .

Ar šīs metodes palīdzību iespējams iegūt informāciju par daudziem svārstību-rotācijas līmeņiem zemākajā stāvoklī, un tikai par vienu līmeni no augstākā stāvokļa, tāpēc šī metode ir piemērotāka zemākā elektroniskā stāvokļa pētīšanai. [8]

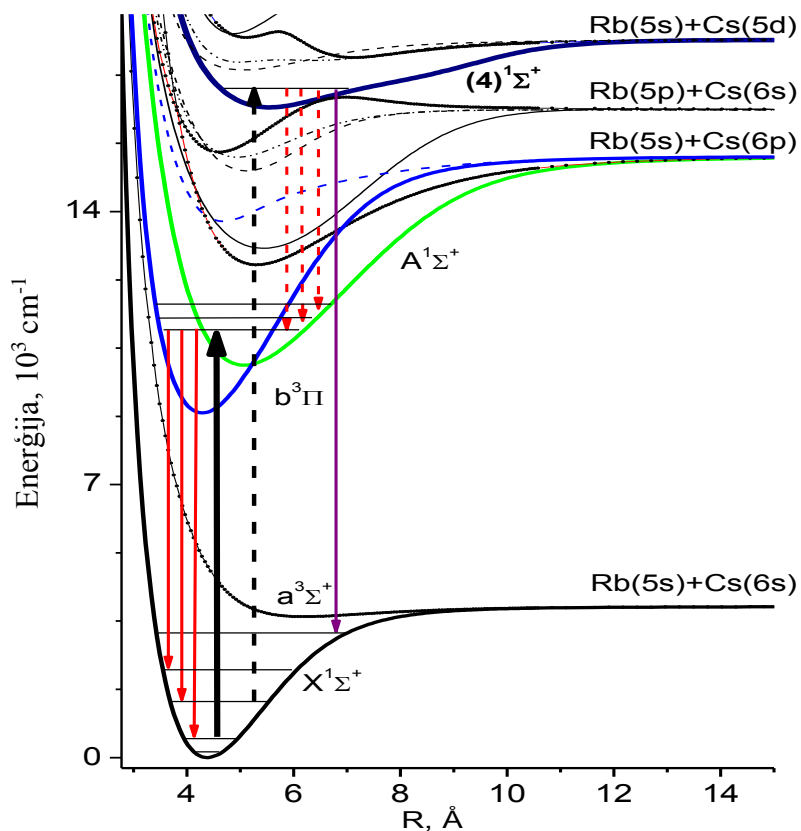


3.1. Att. Redzams LIF metodes shematisks attēlojums. Uz x ass atlikts starpkodolu attālums molekulā, bet uz y ass enerģija. Grafikā redzami divi elektroniskie stāvokļi, enerģētiski zemākais un augstākais. Zilās bultas garums atbilst ierosinoša lāzera frekvencei. Sarkano bultu garumi atbilst vienas progresijas līniju enerģijām. Ar horizontālajām līnijām apzīmēti svārstību-rotācijas līmeņi. [8]

Molekulu sadursmju ar argona atomiem rezultātā, augstākajā elektroniskajā stāvoklī apdzīvojas blakus esošie rotācijas līmeņi J' , no šiem līmeņiem arī novērojama fluorescences uz zemāko stāvokli. Šajā procesā radušos spektrālīniju kopu sauc par rotāciju relaksāciju. Pateicoties šim procesam iespējams iegūt plašāku informāciju par augstāko elektronisko stāvokli.

Veicot eksperimentu izmantojām divas ierosmes shēmas (2.2 attēls). Pirmajā ierosmes shēmā izmantojām tiešo ierosmi. Šajā ierosmes shēmā mūs interesējošais elektroniskais stāvoklis ir kā augstākais, tāpēc bija nepieciešams uzņemt daudzus spektrus.

Otrajā ierosmes shēmā (3.2 attēls) novērojām fluorescenci uz šajā darbā pētīto elektronisko stāvokli. No šiem spektriem varēja iegūt plašu informāciju par pētāmo elektronisko stāvokli. Šādi spektri tika uzņemti tikai daži, jo mēs koncentrējamies uz to $b^3\Pi$ stāvokļa līmeņu novērošanu, kas atrodas zem $A^1\Sigma^+$ stāvokļa.



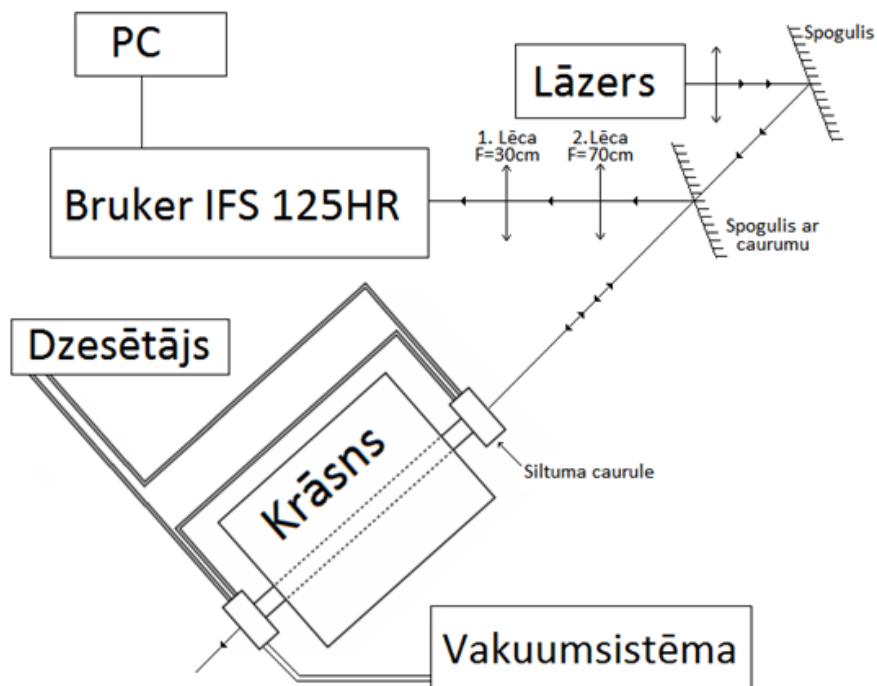
3.2 Att. Redzamas divas ierosmes shēmas. Ar melnajām bultām attēloti ierosinošo lāzeru frekvences, ar sarkanajām fluorescenci. Nepārtrauktās bultas attēlo pirmo ierosmes shēmu, bet raustītās otro. Violetā bulta attēlo fluorescenci $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$. [14]

4. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

4.1. Eksperimentālā iekārta

A-b kompleksa pētījumos izmantotās iekārtas shematisks attēlojums redzams attēlā (4.1.). Eksperimenta laikā tiek novērotas fluorescences pārejas *A – b kompleks* $\rightarrow X^1\Sigma^+$, $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A – b kompleks$ un $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$, izmantojot attēlā (3.2) redzamās ierosmes shēmas. Lai tieši ierosinātu *RbCs* molekulas attēlā (3.2) (pirmā ierosmes shēma), tika izmantoti diožu lāzeri. Lai varētu novērot fluorescenci $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A – b kompleks$ un $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ (otrā ierosmes shēma), tika izmantots krāsnielūdiņa lāzera starojums.

Pirms spoguļu sistēmas novietojām lēcu, kura fokusēja lāzera staru uz caurumu spogulī. Samazinot spoguļa cauruma diametru, izdevās iegūt fluorescences spektrus ar labāku signāls/troksnis attiecību, tāpēc ir nepieciešams, lai šajā vietā stars ir maksimāli safokusēts. Parasti izmantojām lēcu ar fokusa attālumu 3 m. Spoguļi tika izmantoti, lai iegūtu pēc iespējas labāku signālu uz detektora (justētos). *RbCs* molekulas atrodas siltum-caurulē. Spogulis ar caurumu savāc LIF signālu no siltum-caurules un novirza to uz lēcu sistēmu, kura nodrošina signāla nonākšanu Furjē transformācijas spektrometra apertūrā.



4.1. att. Eksperimentālās iekārtas principiālā shēma.[13]

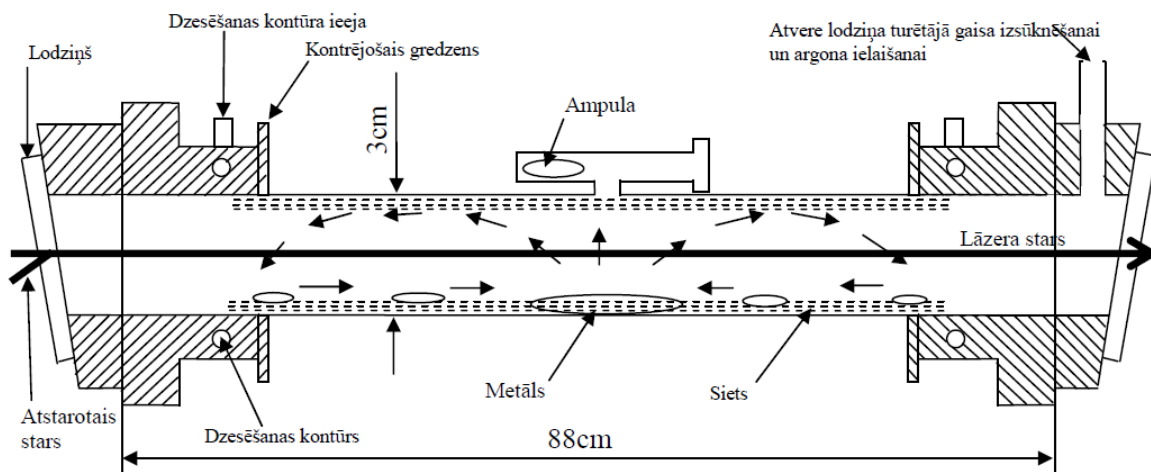
Pēc iziešanas caur apertūru LIF nonāk uz stara dalītāju, kurš sadala staru divās aptuveni vienādās daļās un novirza uz diviem spoguļiem, kustīgu un nekustīgu. Atstarotie stari nonāk atpakaļ uz stara dalītāja un interferē. Tālāk no stara dalītāja rezultējošais signāls nonāk uz detektora. Mūsu eksperimentos izmantotie detektori bija FEP, TEInGaAs un InGaAs.

4.2. Siltum-caurule

Eksperimenta laikā RbCs molekulu iegūšanai tika izmatota nerūsējošā tērauda siltum-caurule attēls (4.2). Tajā atrodas 10g Rb (dabīgais izotopu maisījums) un 6g Cs. Ir vairāki paņēmieni kā ievietot metālus siltum-caurulē, nodrošinot ka tie nesaskarsies ar gaisu un neoksidēsies.

Centrālajā daļā atrodas papildus atzars, kurā var ievietot stikla ampulu ar metāliem. Kad ampula ir ievietota, siltum-cauruli hermetizē un izsūknē gaisu no tās. Ar asu kustību palīdzību iespējams panākt ka stikla ampula saplīst. Karsēšanas laikā metāls izkūst un no papildus atzara ietek siltum-caurulē.

Ja stikla ampulas ir pietiekami mazas (netraucēs LIF novērošanai), tad var pielietot citu metodi. Siltum-caurulē nodrošina inertas gāzes Ar pārspiedienu, noņem vienu no lodziņiem un turpina zem spiediena pievadīt Ar. Stikla ampulai nogriež vienu galu un ar pincetes palīdzību to ievieto siltum-caurules centrālajā daļā. Pēc atkārtotas hermetizācijas siltum-caurule atkal ir gatava eksperimentiem. Šo metodi parasti izmanto, ja ir nepieciešamība palielināt metāla daudzumu caurulē, jo atkārtota centrālā atzara izmantošana nav iespējama. Tas tādēļ, ka centrālā daļa tiek pakļauta augstām temperatūrām, tāpēc, kā blīvējamais materiāls tiek izmantos varš. Izmantojot vara gredzenus, ne vienmēr izdodas sekmīgi hermetizēt siltum-cauruli. Neveiksmīgas hermetizācijas gadījumā metāli reaģēs ar gaisu un siltum-caurule vairs nebūs izmantojama turpmākos eksperimentos.



4.2. att. Siltum-caurule šķērsgriezumā.[15]

Sākot eksperimentu, siltum-caurule tiek ievietota krāsnī, tai tiek pievienota gāzu apmaiņas sistēma, un dzesēšanas sistēma. Gāzu apmaiņas sistēma nodrošina bufergāzes spiedienu šajā eksperimentā robežās no 1,5 līdz 5 mbar. Lai iegūtu metāla tvaiku maisījumu, kurā veidojas $RbCs$ molekulas, siltum caurules centrālā daļa tiek karsēta 290-310 °C. Metāla tvaiki sāk virzīties no centrālās daļas uz siltum-caurules galiem, kuri tiek dzesēti. Ja nebūtu iepildīta bufergāze, tad metālu tvaiki kondensētos uz aukstajiem lodziņiem, tāpēc minimālais Ar spiediens ir 1,5 mbar. Ja iepilda vairāk bufergāzes, tad spektros iespējams novērot intensīvākas rotācijas relaksācijas līnijas. Bufergāze nodrošina, to ka tvaiki kondensējas tuvāk vidus daļai un nonāk uz sieta attēls(4.2) ar acs izmēru 0,26mm. Kapilāro spēku ietekmē, šķidrā metāls pa sietu virzās uz siltum-caurules centrālo daļu un atkal iztvaiko.[16]

Abi lodziņi novietoti nelielā leņķī pret siltum caurules asi, lai minimizētu atstaroto lāzera staru nonākšanu spektrometrā. Fluorescence novērojama lielā tilpumā.

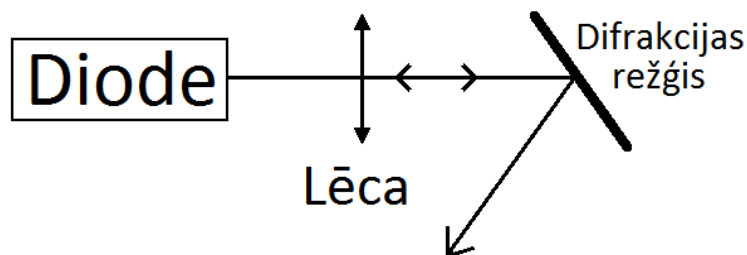
4.3. Izmantotie lāzери

Eksperimenta laikā izmantojām dažādus lāzerus. Lai varētu realizēt tiešo ierosmi (pirmā ierosmes shēma) izmantojām lāzerdiodes, bet lai varētu novērot fluorescenci ($4^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks) (otrā ierosmes shēma) izmantojām krāsvielu lāzeru „Coherent Radiation 699-21”, ar Rodamīns 6G krāsvielu. Krāsvielu lāzers tika pumpēts ar cietvielu lāzeru „Verdi-V18”, ar viļņa garumu 533nm.

- 830 nm lāzer diode (11909-12026 cm^{-1})
- 850 nm lāzer diode (11762-11820 cm^{-1})

- 905 nm lāzer diode ($11000-11123\text{ cm}^{-1}$)
- 980 nm lāzer diode ($10236-10356\text{ cm}^{-1}$)
- 1020 nm lāzer diode ($9700-9860\text{ cm}^{-1}$)
- 1060 nm lāzer diode ($9360-9510\text{ cm}^{-1}$)
- Krāsvielu lāzers (Rodamīns 6G) ($15000-17300\text{ cm}^{-1}$)

Diožu lāzeri ir izgatavoti lāzercentrā, izmantojot komerciālus elementus un lāzerdiodes. Diodes ievietotas Littrova konfigurācijas rezonātorā attēls(4.3.). Littrova rezonators sastāv no lāzerdiodes lēcas un difrakcijas režģa. Lai stabilizētu tā darbību, tas ievietots alumīnija korpusā, kura temperatūru notur nemainīgu firmas Thorlabs kontroles iekārta. Papildus tiek stabilizēta arī pašas diodes temperatūra. Difrakcijas režģis attiecībā pret diodi novietots tādā leņķī lai pirmās kārtas maksimum nonāktu atpakaļ diodē, tādējādi nodrošinot atgriezenisko saiti. Mainot difrakcijas režģa leņķi iespējams mainīt diodes ģenerācijas frekvenci. Šo leņķi bija iespējam mainīt „rupji” ar skrūvi un „smalki” ar pjezoelektrisku kristālu. No lāzerdiodes līdz siltum-caurulei nonāca 15-50 mW starojuma jauda.



4.3. att. Littrova konfigurācijas rezonators

4.4. Spektru uzņemšanas gaita

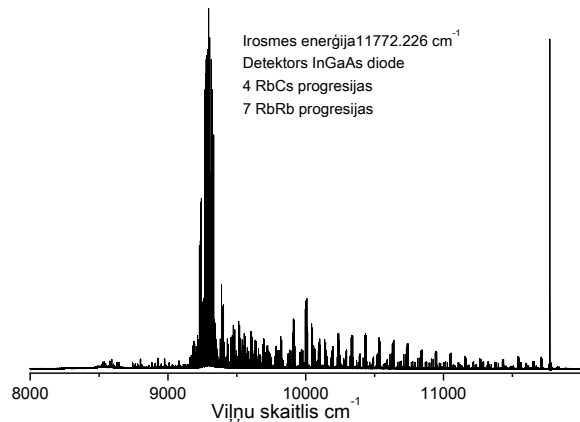
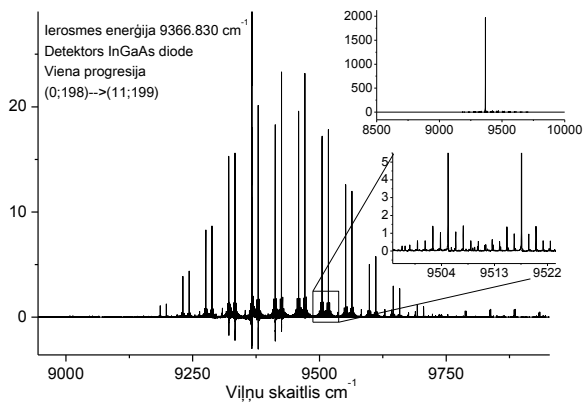
Pirms spektru uzņemšanas, darbam jā sagatavo gan Furjē spektrometrs, gan siltum-caurule. No spektrometra tiek atsūknēts gaiss līdz 0,04 mbar. Tas tiek darīts, lai izvairītos no spektrālīniju nobīdēm un gaisā esošo molekulu absorbcijas spektri mazāk ietekmētu fluorescences spektrus. Siltum-caurulē spiediens tiek pazemināts līdz dažām mbar tūkstošdaļām un iepildīta bufergāze Ar, 1,5-5 mbar. Palielinot bufergāzes spiedienu iespējams novērot intensīvākas rotāciju relaksācijas, bet tas samazina optiski ierosināto līmeņu apdzīvotību (samazinās līniju intensitāte). Pēc bufergāzes iepildīšanas, siltum-caurules ventilis tiek noslēgts. Lai radītu rubīdija un cēzija tvaikus, sāk dzesēt siltum-caurules galus, bet tās centrālā daļa tiek karsēta līdz aptuveni 300 °C, izmantojot

Carbolit krāsni. Pēc stundas, kad ir izveidojies metāla tvaiku mākonis, siltum-caurulē tiek ievadīts lāzera starojums un ieregulēti spoguļi.

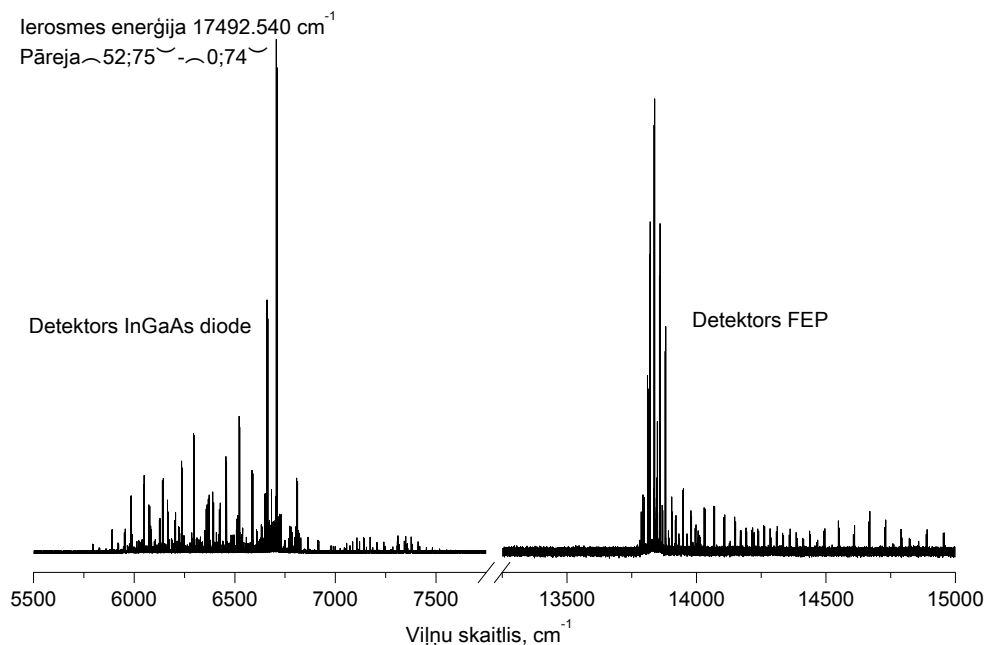
Kad eksperimentālā iekārta ir sagatavota, var sākt spektru uzņemšanu. Lai varētu realizēt pirmo ierosmes shēmu, izvēlamies InGaAs detektoru un kādu no lāzerdiodēm. Pirms augstas izšķirtspējas spektra uzņemšanas, jāizvēlas lāzerfrekvence pie kuras novērojama pēc iespējas intensīvāka fluorescence. Spektrometrs tiek darbināts „preview mode”. Šajā darbības režīmā kustīgais spogulis tiek kustināts turpu šurpu mazā intervālā, un ir iespējams iegūt zemas izšķirtspējas spektru un novērot fluorescences signālu reālā laikā. Pēc frekvences izvēles, tiek uzņemts augstas izšķirtspējas spektrs attēls(4.4.), attēls(4.5.), attēls(4.6.). Parasti tika izmantoti 20-40 skani. Viens skans ir kustīgā spoguļa gājiens turp un atpakaļ veicot distanci kas ir atkarīga no izšķirtspējas. Divkārtējot skanu skaitu attiecība signāls/troksnis palielinās $\sqrt{2}$ reizes.

Realizējot otro ierosmes shēmu izmantojām krāsvielu lāzeri. Lai varētu novērot fluorescences $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejas izmantojām FEP (fotoelektronu pavairotāju) tipiskais uzliktais spriegums bija 500V. Parasti spektra reģistrācijai tika izmantoti 10 skani. Lai varētu noskaidrot kurus $(4)^1\Sigma^+$ līmeņus esam ierosinājuši, uzņemtais spektrs tika izanalizēts. Ja no ierosinātajiem $(4)^1\Sigma^+$ līmeņiem ir sagaidāmas pietiekami labas pāreju varbūtības uz stāvokļa $b^3\Pi$ zemajiem svārstību-rotācijas līmeņiem, tad nomainījām FEP pret InGaAs, lai varētu novērot fluorescenci $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow b^3\Pi$. Šai pārejai ārpus enerģiju diapazona, kur $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ nepārklājas, ir ļoti mazas pārejas varbūtības, tāpēc, lai varētu iegūt pietiekami labu signāls/troksnis attiecību, tika izmantoti daudzi skani (vairāki simti). Viena šāda spektra uzņemšanai vajadzīgas vairākas eksperimentu sesijas. Pie vienādiem apstākļiem tiek uzņemti daudzi spektri un labākie spektri tiek vidējoti. Kopējais ekspozīcijas laiks ir ap 10 stundām. Vienā paņēmienā šie spektri netiek uzņemti, tāpēc ka grūti 10 stundas noturēt nemainīgu lāzera frekvenci un dienas garumā ir vērojamas izmaiņas siltum-caurules darbībā. Mainot siltum-caurules centrālās daļas temperatūru mainās metāla tvaiku mākoņa forma un līdz ar to arī fluorescence. Izmantojot šādu metodi, iespējams sekot līdz signāls/troksnis attiecības izmaiņām atkarībā no skanu skaita. Spektra krāšana tiek pārtraukta, kad ievērojamas ievērojamu signāls/troksnis uzlabojumu vairs nevar novērot.

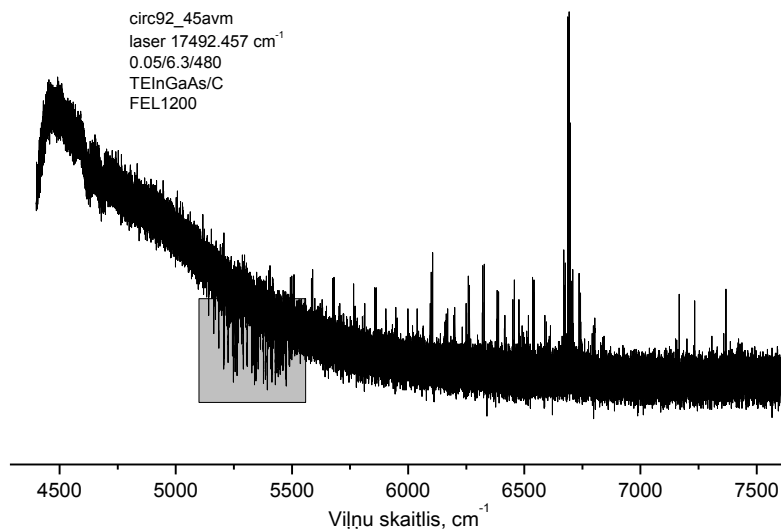
Spektrus parasti uzņemām ar izšķirtspēju $0,03 \text{ cm}^{-1}$, šo parametru iespējams mainīt. No izvēlētās spektrometra ieejas apertūras ir atkarīgs signāla stiprums. Par optimālo apertūras lielumu tika atzīts 1,5 mm, bet ja jānovēro vājas līnijas tad izvēlējamies lielākus apertūras izmērus. Izvēloties lielākas apertūras vairāk gaismas nonāk spektrometrā un var novērot stiprākus signālus, bet pasliktinās izšķirtspēja.



4.4. att. Redzami fluorescences spektru piemēri no $A - b$ kompleks $\rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejas. Kreisajā pusē redzams vienkāršs spektrs (augšējā labajā stūrī redzams viss spektrs, intensīvā līnija atbilst lāzerlīnijai), palielināta rotācijas relaksāciju aina. Parasti tiek uzņemti spektri, kuri ir līdzīgi labajā pusē redzamajam spektram.



4.5. att. Redzams viens spektrs. Lai varētu uzņemt visu spektru nepieciešams izmantot divus dažādus detektorus. Labajā pusē redzama fluorescences pāreja $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks, bet kreisajā $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$. Šajā spektrā var redzēt arī ļoti neintensīvas $A - b$ kompleks $\rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejas, diapazonā virs 7500 cm⁻¹.



4.6. att. Redzams spektrs pārejai $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks. Lai uzņemtu spektru izmantota $0,05 \text{ cm}^{-1}$ izšķirtspēja, $6,3 \text{ mm}$ Furjē transformācijas spektrometra ieejas apertūra, 480 skani un TEInGaAs detektors. Nepārtrauktais spektrs rodas no siltumcaurules sienām. Pelēkajā kvadrātā redzamas ūdens absorbcijas līnijas.

4.5. Spektru apstrāde

Spektru apstrādei tika izstrādāta datorprogramma „Velnis” 1. pielikums. Lai varētu strādāt ar šo programmu nepieciešamas izveidot sekojošus failus:

1. IEVADS.inf, komandas un konstantes
2. DATUBAZES.txt, informācija par termu uz kuru novērojam fluorescence
3. SPEKTRS.dpt, spektrs, kuru vēlamies apstrādāt.

„Velnis” pēc spektra apstrādes izveido sekojošus failus:

1. SARAKSTS.txt satur konspektīvu informāciju par rezultātiem
2. PROGRESIJA.txt katrai identificētajai progresijai
3. TROKSNIS.txt satur informāciju par spektrālīniju šķirošanas procesu
4. REL.txt katrai identificētajai rotācijas relaksācijai
5. PLAUKTS.txt, par katras rotācijas relaksāciju identifikācijas gaitu
6. TESTS.txt, informācija par programmas darbības ātrumu.

4.5.1. LIF progresiju analīze

Pateicoties labi zināmam pamatstāvoklim un augstajai Furjē transformācijas spektrometra izšķirtspējai spektrālīniju identifikācija ir relatīvi vienkārša, bet laikietilpīgs process. Sākotnēji tika izmantota daļēji automatizēta spektru apstrādes metode. Programma „Mp” [13] izvēlējās iespējamās vienai progresijai piederošas līnijas un pārbaudīja savu hipotēzi izmantojot Dr. A. Pašova (Sofijas Universitāte) izstrādāto datorprogrammu „IDENT”. Rezultātā varēja iegūt progresiju sarakstu, kuras vajadzēja pārbaudīt izmantojot A. Pašova izstrādāto datorprogrammu „find”. Lai arī „Mp” spēj meklēt spektros spektrālīnijas no dažādām molekulām, tai ir vairāki ievērojami trūkumi

- 1) Strādā lēni (nepieciešamas lielas datoru jaudas)
- 2) Nespēj patstāvīgi izanalizēt spektru (analīzes laikā cilvēkam spektrā jāizvēlas apgabali kuros meklēt līnijas)
- 3) Nespēj apstrādāt rotācijas relaksācijas (līnijas, kas rodas no sadursmēs apdzīvotiem, blakus esošiem rotācijas līmeņiem ierosinātajā stāvoklī)

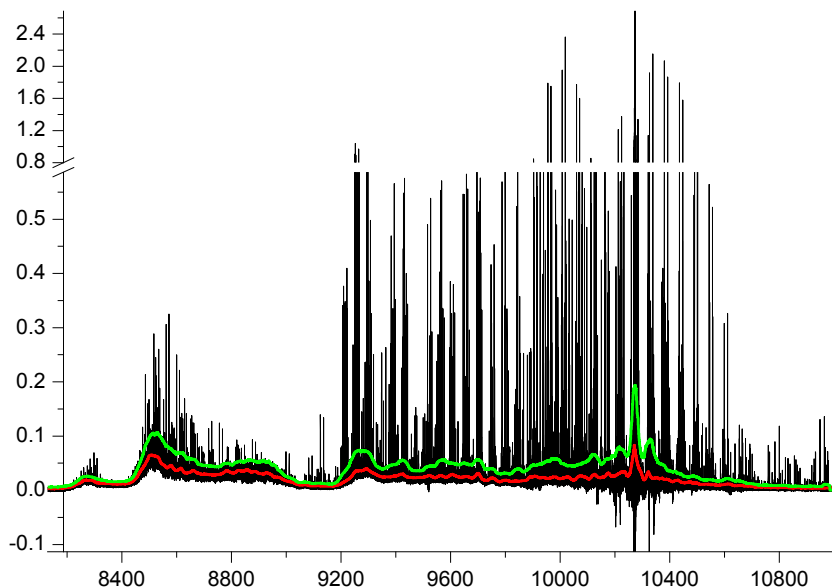
Tāpēc iestājoties maģistratūrā tika sākts darbs pie programmas „Velns” izstrādes. Rezultātā ir iegūta programma ar vienkāršiem ievadfailiem, rezultāti atrodami *.txt failos, tos var vienkārši pārbaudīt programmā „Origin Pro”. Spektra apstrādei nepieciešamas 20 sekundes vienkāršiem spektriem, dažas minūtes sarežģītiem spektriem.

Īsi par to kā „Velns” darbojas. Lai optimizētu darbību, spektrā tiek atstāti tikai spektrālīniju maksimuma punkti un atnesti profili. Tiek definēti divi trokšņa līmeņi izteiksme (18) redzams kā tiek definēts pirmais trokšņa līmenis, zem kuriem esošās līnijas netiek ņemtas vērā tālākā spektra apstrādē. Progresiju identifikācijai tiek izmantotas tikai tās spektrālīnijas, kuru intensitātes ir lielākas par intensīvāko trokšņa līmeni. Virs mazāk intensīvā trokšņa līmeņa esošās spektrālīnijas tiek izmantotas, meklējot jau identificētai progresijai piederošas līnijas spektrā un rotācijas relaksāciju apstrādei.

$$I_T = \frac{\sum_{i=-A_1}^{A_1} I_{C+i}}{2A_1} \cdot B_1; \quad (18)$$

, kur A_i un B_i ir ievadfailā norādītas konstantes, C ir spektrālīnijas numurs pēc kārtas skaitot no spektra mazāko enerģiju puses. I_T ir trokšņa intensitāte spektrālīnijai C. Ja I_C ir mazāka par I_T , tad spektrālīnija C tālākā analīzē netiek izmantota. izteiksme (18) tiek summētas tikai tās līniju

intensitātes, kuras ir zem trokšņa līmeņa. Pirmajā iterācijā tiek pieņemts ka visas līnijas atrodas zem trokšņa. Lai nonāktu pie trokšņa līmeņiem attēls (4.7.), tiek veiktas piecas iterācijas. Atrasto spektrālīniju skaits tiek parādīts uz ekrāna. Trokšņu līmeņi atrodami mapē „Spektrs”. Šī spektrālīniju meklēšanas metode kvalitatīvi atlasa spektrālīnijas tikai tad ja $I_T \ll I_C$.



4.7. att. Redzami divi trokšņu līmeņi. Zaļajam A=300, B=5. Sarkanajam A=80, B=2,7. Izvēlētam fluorescences spektram.

Līniju identifikācijai programma izmanto tā sauktās datu bāzes. Datubāze ir iepriekš izrēķināta, izmantojot ļoti precīzu PEL, svārstību-rotācijas līmeņu enerģiju kopa konkrētas molekulas (katram izotopalogam sava datu bāze) konkrētam stāvoklim. „Velns” pavisam spēj ielasīt 12 dažādu molekulu datubāzes. Datubāzē jābūt informācijai par termu uz, kuru novēro

85Rbcs xrcet4.dat			
N.p.k.	v''	J''	E''
1	0	0	24.97013
2	1	0	74.76352
3	2	0	124.33703
4	3	0	173.68985
...			
...			
40048	117	330	4172.64447
40049	118	330	4172.64447
40050	119	330	4172.64447
40051	120	330	4172.64447
0			

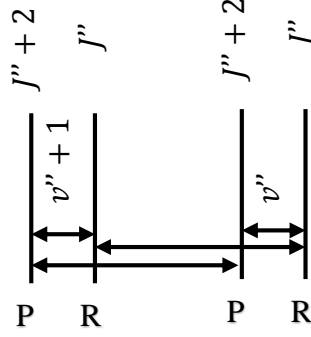
4.8. att. **Datubāzes faila fagmenta Datubāzes/Datubāze1.txt. pirmajā rindiņā norādīts molekulas nosaukums. Otrajā rindiņā norādīta PEL, kas izmantota datubāzes ģenerēšanai. Pirmajā kolonā norādīta datu rindas numerācija, otrajā kolonā svārstību kvantu skaitļi v'' , trešajā kolonā rotācijas kvantu skaitļi J'' , ceturtajā kolonā attiecīgā līmeņa enerģija E'' . Pēdējā rindiņā tiek ievadīta 0, lai varētu konstatēt ka tā ir pēdējā rindiņa.**

fluorescenci, kvantu skaitļiem v'' , J'' un līmeņu enerģijām attēls(4.8.), faila pēdējajā rindiņa ierakstīta 0. Failiem jāatrodas mapē „Datubāzes”.

Tālāk tiek ņemta intensīvākā spektra līnija un izvēlētas visas iespējamās četru līniju kombinācijas, kuras atbilst ievad failā attēls(4.11.) attēls norādītajiem kritērijiem. Tiek izvirzīta hipotēze, ka šīs līnijas atbilst divām P un divām R pārejām no viena un tā paša ierosinātā līmeņa E' uz zemāka terma līmeņiem. Izvirzītās hipotēzes ticamību nosaka pēc izteiksmes (19)

$$\begin{aligned}
Ticamības\ pakāpe = & \left(|E''_{(v'',J'')} - E''_{(v'',J''+2)}| - |\tilde{v}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J'')} - \tilde{v}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J''+2)}| \right)^2 + \\
& + \left(|E''_{(v''+1,J'')} - E''_{(v''+1,J''+2)}| - |\tilde{v}_{(v^*,J') \rightarrow (v''+1,J'')} - \tilde{v}_{(v^*,J') \rightarrow (v''+1,J''+2)}| \right)^2 + \\
& + \left(|E''_{(v'',J'')} - E''_{(v''+1,J'')}| - |\tilde{v}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J'')} - \tilde{v}_{(v^*,J') \rightarrow (v''+1,J'')}| \right)^2
\end{aligned} \quad (19)$$

$E''_{(v'',J'')}$ ir zemākā terma enerģija, \tilde{v} ir pārejas enerģija no ierosinātā līmeņa $E'_{(v^*,J')}$ uz zemākā terma līmeni $E''_{(v'',J'')}$ (spektrālās līnijas pozīcija). Izteiksmē (19) tiek ievietotas enerģijas no visām ievadītajām datu bāzēm un tiek izmantoti visi iespējamie v'' , J'' . Faktiski izteiksme (19) norāda, vai četru izvēlēto līniju pozīcijas atbilst izrēķinātajam attālumam starp diviem J'' , $J'' + 2$ rotācijas līmeņiem divos svārstību līmeņos, kā arī attālumam starp P vai R līnijām šiem svārstību līmeņiem attēls (4.9.).



4.9. att. Vizuāls attēlojums ticamības pakāpes novērtējumam. Ar bultām norādīti attālumi kuri tiek izmantoti izteiksmē (19). Vertikālās līnijas atbilst spektrālīnijām vai enerģijas līmeņiem zemākajā termā.

Ja mazākā atrastā ticamības pakāpe ir mazāka par ievadfailā norādīto, tad tiek uzskatīts ka izvēlētajās četras līnijas pieder vienai progresijai.

Ierosinātā līmeņa enerģiju E' aprēķina pēc izteiksmes (20), izmantojot ar izteiksmi (19) atrastos v'', J'' .

$$E' = \frac{E''_{(v'', J'')} + \tilde{v}_{(v'', J'') \rightarrow (v'', J'')} + E''_{(v'', J''+2)} + \tilde{v}_{(v'', J'') \rightarrow (v'', J''+2)}}{2} + \frac{E''_{(v''+1, J'')} + \tilde{v}_{(v'', J'') \rightarrow (v''+1, J'')} + E''_{(v''+1, J''+2)} + \tilde{v}_{(v'', J'') \rightarrow (v''+1, J''+2)}}{2} \quad (20)$$

Lāzera frekvencei ar kuru var ierosināt līmeni E' , vajadzētu labi sakrist ar kādu no atrastās progresijas pārejas enerģijām, nepieciešamā ierosinošā lāzera frekvence tiek meklēta pēc izteiksmes (21), mainot v'' no nulles līdz maksimālai vērtībai, ar rotācijas kvantu skaitļiem J'' un $J'' + 2$ izteiksmes (19) un meklējot pēc iespējas mazāku Δ . Ievadfailā tiek uzdots, viļņmēra izmērītā, lāzera frekvence -, „Lazerlīnija”. Ja mazākā atrastā Δ ir mazāka par ievadfailā norādīto lielumu, tad tiek uzskatīts ka pieder vienai progresijai un var sākt pārejo progresijai piederošo spektrālīniju meklēšanu spektrā.

$$\Delta = \text{Lazerlīnija} - (E'_{(v'', J'')} - E''_{(v'', J'')}) \quad (21)$$

Pēc izteiksmes (22) tiek atrastas visas iespējamās progresijai piederošo līniju pozīcijas, mainot v'' no nulles līdz maksimālajai vērtībai un rotācijas kvantu skaitli no J'' uz $J'' + 2$.

$$\tilde{v}_{(v'', J'') \rightarrow (v'', J'')} = E' - E''_{(v'', J'')} \quad (22)$$

Lai varētu turpināt progresijas apstrādi, sākotnēji izvēlētajām četrām līnijām jāsakrīt ar $\tilde{v}_{(v'', J'') \rightarrow (v'', J'')}$ ar ievadfailā norādīto precizitāti. Tālāk spektrā tiek meklētas līnijas, kuras no

$\tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J'')}$ neatšķiras vairāk par ievadfailā norādīto lielumu, ja tāda līnija tiek atrasta tad tā tiek ierakstīta izvadfailā „Spektrs/MOLEKULA (J')(v'',J'').txt” attēls(4.10.). Progresijas izvadfila nosaukumā tiek norādīti kvantu skaitļi, kuri ir atrasti izmantojot izteiksmi (21).

Merijums rc62_98.dpt	Ticamība 1.13995e-005	D.Lazera 0.00493975	E.Lazer 10262.95548	E=11246.08191		delta
Npk	J''	Eteor.	Efound.	85Rb85Rb (;76)<--(15;75)		
1	0	11090.11695				
2	0	11083.31817				
3	1	11032.93203				
4	1	11026.15078				
5	2	10976.03253	10976.03205	0.0284	-0.0004792	
6	2	10969.269	10969.26878	0.03044	-0.0002172	
7	3	10919.41981	10919.41475	0.0061	-0.005056	
8	3	10912.67418				
9	4	10863.09514	10863.09419	0.01022	-0.0009462	
10	4	10856.3676	10856.36733	0.01595	-0.0002683	
11	5	10807.05981	10807.06011	0.03093	0.0003008	
...						
...						
35	17	10157.76207	10157.7637	0.05865	0.001626	
36	17	10151.28865	10151.29004	0.05829	0.001392	
37	18	10105.63445	10105.63402	0.04223	-0.0004283	
38	18	10099.18222	10099.18329	0.0456	0.001071	
39	19	10053.82072				
40	19	10047.38995	10047.39584	0.02278	0.005886	
41	20	10002.3231	10002.32509	0.04917	0.001988	*
42	20	9995.914064	9995.91471	0.05025	0.0006457	*
43	21	9951.143861	9951.14279	0.05799	-0.001071	*
44	21	9944.756832	9944.75527	0.07254	-0.001562	*
45	22	9900.28535	9900.28193	0.03608	-0.00342	
46	22	9893.920611	9893.92385	0.03531	0.003239	
47	23	9849.749989				
10002.32509	1					
9995.91471	1					
9951.14279	1					
9944.75527	1					

4.10. att. Redzams programmas „Velns” izvadfaila Spektrs/MOLEKULA (J')(v'',J'').txt fragments. Otrajā rindiņa secīgi norādīts spektra nosaukums, ticamības pakāpe (2. formula), Δ (4. formula), izvadfailā norādītā „Lazerlīnija”. Pirmajā kolonā norāda Nr.p.k. otrajā, trešajā kolonā informāciju no datubāzes, ceturtajā kolonā $\tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J'')}$ (5.formula), piektajā, sestajā kolonā spektrā atrasto spektrālīniju pozīcijas un intensitātes, septītā kolonā starpība starp ceturto un piekto kolonu. Astotā kolonā ar zvaigznīti (*) atzīmētas līnijas pēc kurām tika identificēta progresija. Papildus šīs līnijas ir norādītas arī faila beigās, tur arī atrodama informācija par dupletu, pēc kuriem tika identificēta progresija, savstarpējo novietojumu.

```

#####
######Velns1.0.6#####
#####
80      !TROKSNIS1!(80)Cik punkti uz katru pusi tiks ņemti vērā lai noteiktu trokšņa līmeni
2.7    !TROKSNIS1!(2.7)Cik reizes augstākai jābūt līnijai par trokšņa vidējo vērtību
300    !TROKSNIS2!(300)Cik punkti uz katru pusi tiks ņemti vērā lai noteiktu trokšņa līmeni
5      !TROKSNIS2!(5)Cik reizes augstākai jābūt līnijai par trokšņa vidējo vērtību
#####
######Velns1.0.6#####
#####
0.08   !Progresija!(0.08)Pieļaujamā lāzerlīnijas kļūda progresijai (ident.out)
0.009  !Progresija!(0.009)Maksimālā precizitāte progresijai (ident.out)
0.01   !Progresija!(0.01)Cik labi jāsakrīt identa izmantotajām līnijām datubases dotajām
33     !Progresija!(33)Attālums starp P un R
100    !Progresija!(100)Attālums starp P un P & R un R
0.25   !Progresija!(0.25)modulis=(P1-R1)-(p2-R2)
0.4    !Progresija!(0.5)Līniju intensitāšu novirze no objekta
0.01   !Progresija!(0.01)Pieļaujamā līnijas novirze no novirzes meklējot spektrālīnijas.
#####
1      10      !Progresija!(1)Ja vēlamies meklēt izlaižot vienu dupletu tad 2 utt...
#####
######Velns1.0.6#####
#####
j      !REL!(j)jā(j),nē(n), meklēt relaksācijas vai nemeklēt.
4      !REL!(4)cik veselie dupletiem jābūt lai vispār meklētu.
3      !REL!(3)Pirmā tuvinājuma plaukta garums, jo lielāks skaitlis jo īsāks plaukts.
1      !REL!(1)apgabala platums kurā meklē rel
4      !REL!(4)Pie cik līnijām jāatrod kaut kas lai skaitītos rel
2      !REL!(2-5)Vismaz cik līnijām no iepriekšējām piecām jābūt atrastām
0.01   !REL!(0.01)Plaukta biezums(kaut kas līdzīgs standartnovirzei)
4      !REL!(4)Cik labākos no katras kategorijas izdrukā
20     !REL!(20)Cik jot uz katru pusi E izdrukā.
#####
######Velns1.0.6#####
#####
KA      !Komentārs!(KA)Autors
NAV     !Komentārs!(NAV)Izšķirtspēja
NAV     !Komentārs!(NAV)Apertūra
NAV     !Komentārs!(NAV)Skani
NAV     !Komentārs!(NAV)Detektors
NAV     !Komentārs!(NAV)Datums
NAV     !Komentārs!(NAV)PF,(mbar)
NAV     !Komentārs!(NAV)PHP,(mbar)
NAV     !Komentārs!(NAV)THP,(°C)
NAV     !Komentārs!(NAV)PHP,(mw)
NAV     !Komentārs!(NAV)Plaz,(mw)
NAV     !Komentārs!(NAV)Filtrs1
NAV     !Komentārs!(NAV)Filtrs2
NAV     !Komentārs!(NAV)Filtrs3
NAV     !Komentārs!(NAV)Piezīmes1
NAV     !Komentārs!(NAV)Piezīmes2
NAV     !Komentārs!(NAV)Piezīmes3
#####
######Velns1.0.6#####
#####
rcas62_98m.out  !Faila nosaukums.(jābūt saliktiem marķeriem)
10262.95548    !Lāzerlīnija cm-1.
apkc26_36.out  !Faila nosaukums.(jābūt saliktiem marķeriem)
9826.360       !Lāzerlīnija cm-1.
0
...
...

```

4.11. att. Programmas “Velns” ievadfails Ievads.inf.

4.5.2. Rotācijas relaksācijas ainu apstrāde

Optiski ierosinātajām molekulām, saduroties ar siltum-caurulē iepildītās bufergāzes atomiem secīgi apdzīvojas arī blakus esošie rotācijas līmeņi attēls (4.13.). No šiem, sadursmju ceļā apdzīvotajiem, līmeņiem var novērot fluorescenci uz zemākajos stāvokļos esošajiem enerģijas līmeņiem. No rotācijas relaksācijas līnijām tiek iegūta informācija par daudziem ierosinātajiem līmeņiem nevis tikai par vienu, kā tas ir progresiju analīzes gadījumā. Rotācijas relaksāciju analīze ir krietni sarežģītāka nekā progresiju analīze, jo fluorescence ir neintensīvāka nekā no optiski ierosinātajiem līmeņiem un līnijas izšķirt ir grūtāk.

Programma „Velns” veic arī rotācijas relaksācijas līniju analīzi. Fluorescence notiek tieši tā pat kā no optiski ierosinātajiem līmeņiem, tāpēc analīzei var izmantot līdzīgus paņēmienus. Vienīgā atšķirība, ka šeit nedarbojās ierosinošā lāzera frekvences kritērijs. Ir zināms, ka rotācijas

relaksāciju līnijas atradīsies netālu no progresijas „mātes” līnijām, bet kur tieši nav zināms. Pēc izteiksmes (22) tiek izvēlēti spektra apgabali pie katras progresijas līnijas, kuros meklēt pārejas enerģijas $\tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J'')}$. Pirmajā tuvinājumā, kad nav zināms kurā pusē progresijas līnijai atradīsies meklētā pārejas enerģija, un cik tālu tā atradīsies, spektra apgabali tiek izvēlēti lieli.

$$\begin{aligned} & \text{no} \left(\tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J''+2)} - \frac{\tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J'')} - \tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J''+2)}}{Z} \right) \\ & \text{līdz} \left(\tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J''+2)} + \frac{\tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J'')} - \tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J''+2)}}{Z} \right) \end{aligned}$$

vai (22)

$$\begin{aligned} & \text{no} \left(\tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J'')} - \frac{\tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J'')} - \tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J''+2)}}{Z} \right) \\ & \text{līdz} \left(\tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J'')} + \frac{\tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J'')} - \tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J''+2)}}{Z} \right) \end{aligned}$$

Izteiksmē (22) Z ir ievadfailā norādīts lielums, $J' = J'' + 1$ ir zināmi lielumi no progresijas apstrādes procesa, v'' tiek izvēlēti tā, lai varētu iegūt apgabalus ap visām progresijas līnijām. Sākotnēji mēģinājām izvēlēties pareizās līnijas, šie algoritmi bija sarežģīti (no viena līdz diviem tūkstošiem koda rindiņu) un ne vienmēr strādāja korekti. Doma par pareizo līniju atrašanu tika atmesta. Tā vietā „Velns” izmanto visas līnijas, kuras atrodamas izvēlētajos intervālos, un konstruē grafiku $E = f(v'')$ attēls (4.13.) izmantojot izteiksmi (23) (pirmā izvēles metode), vai izteiksmi (24) (otrā izvēles metode).

$$E = \tilde{\nu} + E''_{(v'',J'')} \quad (23)$$

$\tilde{\nu}$ ir līnijas enerģija no izvēlētajā intervāla, v'' tiek izvēlēti tie paši, kuri tika izmantoti konkrētā intervāla izvēlei izteiksmē (22). J'' tiek mainīts robežās no $J' - 3$ līdz $J' + 1$ apgabaliem pie P pārejām un no $J' - 1$ līdz $J' + 3$ pie R pārejām.

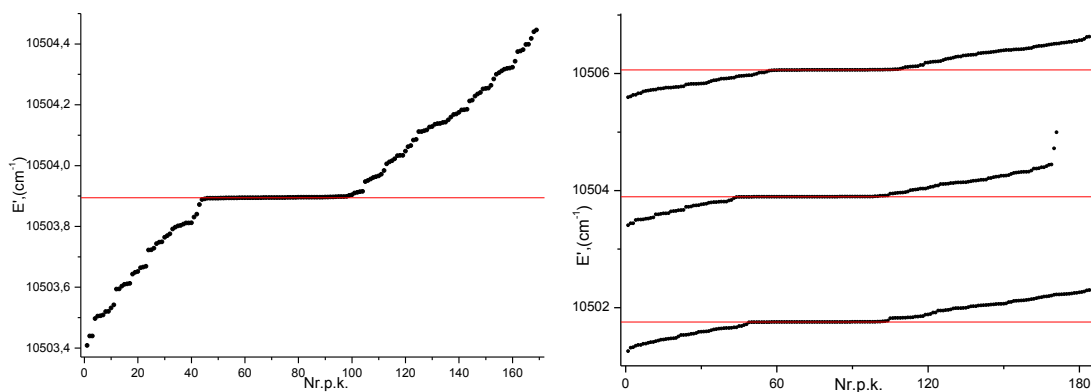
Nav „labi” izvēlēties lielus vai daudzus intervālus, jo tad palielinās iespējamība atrast neesošus enerģijas līmeņus troksnī. Tālākā relaksācijas apstrādē tiek izmantota cita intervālu izvēles metode, ar kuras palīdzību var izvēlēties daudz mazākus intervālus, un kura nemeklē rotācijas relaksāciju pie visām progresijas līnijām. Intervālus izvēlas pēc izteiksmes (24)

$$\begin{aligned} & \text{no} (F - KL) \\ & \text{līdz} (F + KL) \end{aligned} \quad (24)$$

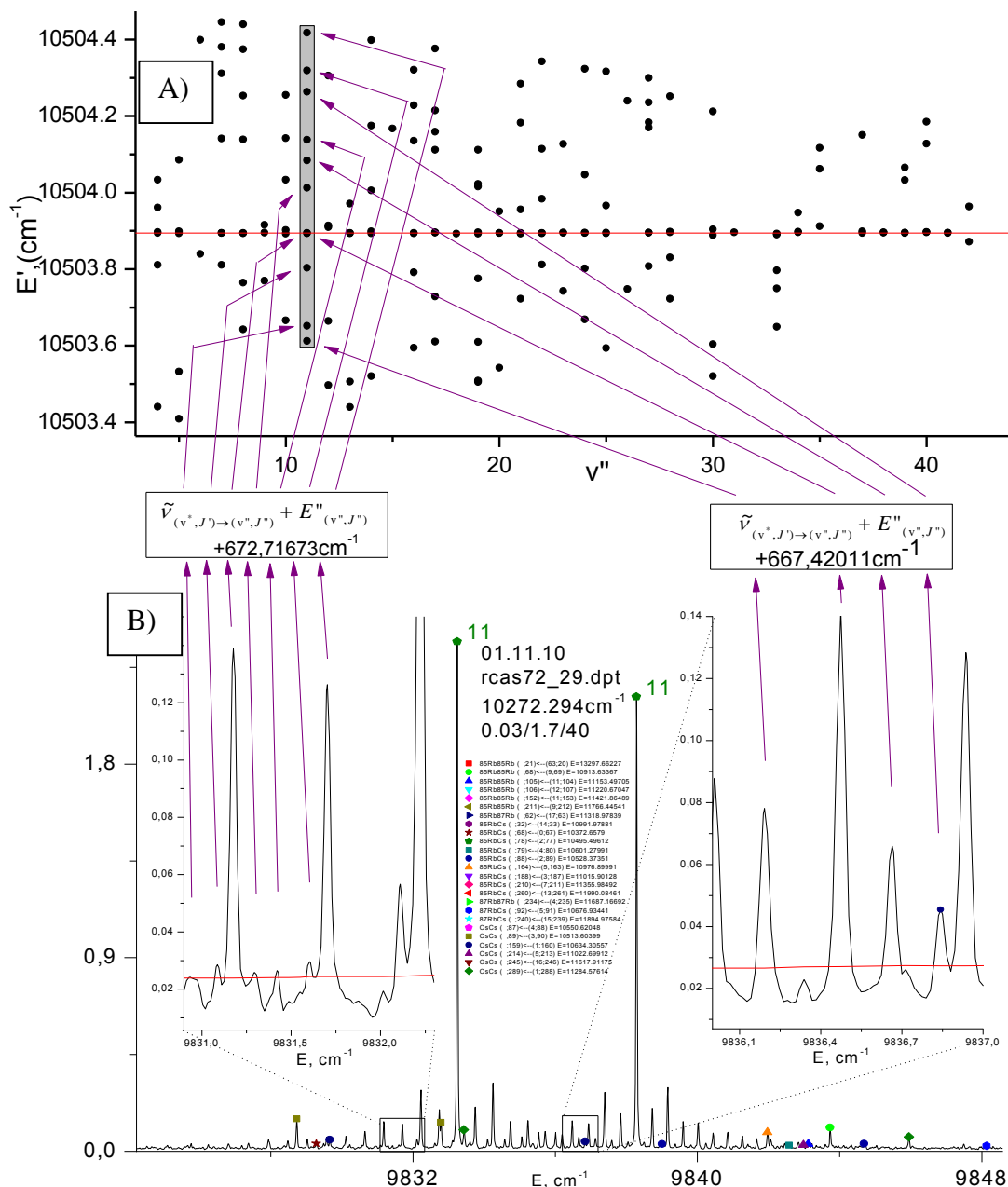
kur F ir aptuveni novērtētā līnijas $\tilde{\nu}_{(v^*,J') \rightarrow (v'',J'')}$ pozīcija, to iespējams izdarīt ja vismaz divas no iepriekšējām piecām līnijām ir atrastas. K ir novērtēts attālums starp diviem blakus esošiem

rotācijas līmeņiem. L lielums no ievadfaila. Ja nav atrastas vismaz divas no iepriekšējām piecām rotācijas līmeņu enerģijām, tad pie šīs progresijas līnijas vairs netiek meklētas citas rotācijas relaksācijas līnijas.

Attēls (4.13.) grafikā redzam, ka vienā konkrētā enerģiju diapazonā (Sarkanā līnija) atrodas ievērojami vairāk punktu nekā citos.



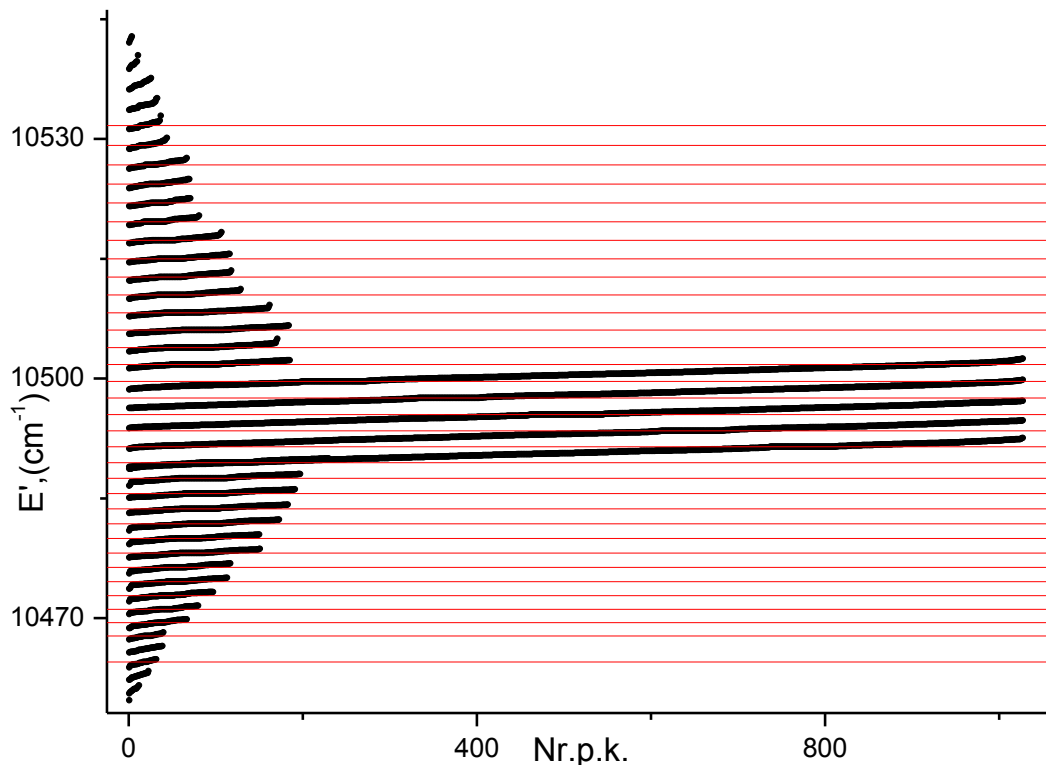
4.12. att. Attēls A gadījumā redzams viens „plaukts”. B gadījumā redzams kā izskatās blakus A gadījums kopā ar blakus rotācijas līmeņu enerģijām (blakus plauktiem). Ar sarkanajām līnijām iezīmētas līmeņu E' enerģijas.



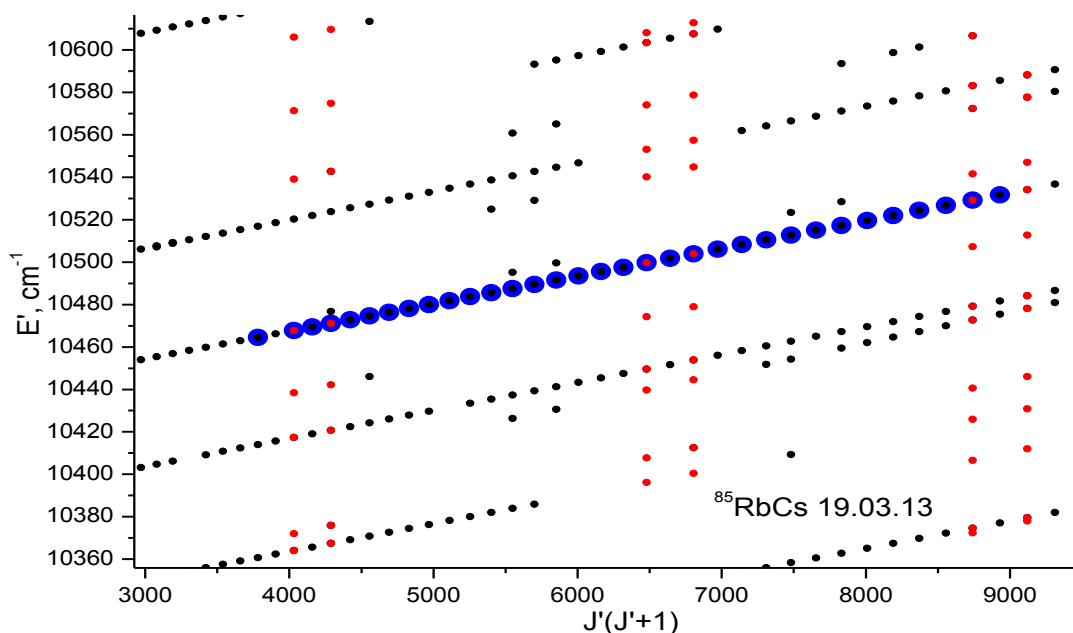
4.13. att. A grafikā redzama enerģijas E atkarība no v'' . Pelēkāajā taisnstūrī atrodas enerģijas, kuras atrastas pie $v'' = 11$, pēc formulas (23). Sekojot līdz violetajām bultām, var redzēt, kā no B grafika var iegūt A grafiku. B grafikā palielināti apgabali, kuros atrodas izvēlētie intervāli. Sarkanās līnijas B grafikā ir zemākais trokšņa līmenis, kas atrastas pēc formulas (18).

Ja attēls(4.13.) grafikā esošās enerģijas sakārtojam augošā secībā iegūstam grafiku attēls (4.12.). Attēls(4.12.) grafikā tiek meklēta līmeņa enerģija E' . No ievadfaila tiek nolasīta $\Delta E'_{rel.}$. Grafikā tiek atrasta enerģija E , pie kuras intervālā $\Delta E'_{rel.}$ ir viss vairāk punktu, ja punktu skaits sasniedz vai pārsniedz ievadfailā norādīto lielumu, tad tiek uzskatīts, ka konkrēta līmeņa enerģija

E' ir atrasta un visi intervālā $\Delta E'_{rel.}$ esošie punkti veidojušies no rotācijas relaksācijas. Process tiek turpināts kamēr iespējam atrast divus no pieciem blakus esošiem līmeņiem, ja to vairs nevar izdarīt, tad programma izveido teksta failu spektrs/rel J'MOLEKULAspektrs.txt, kurā ir informācija lai atliktu zilos punktus grafikā attēls(4.15.).



4.14. att. Ar sarkanajām līnijām atzīmētas ierosināto līmeņu enerģijas. Melnās līnijas sastāv no punktiem. Piecas vidējās līnijas veidojušās izmantojot pirmo intervālu izvēles metodi, bet īsākās, malējās otro intervālu izvēles metodi. Redzams, ka ne uz visām melnajām līnijām programmai „Velns” ir izdevies atrast enerģijas līmeni „plauktu”.



4.15. att. Attēlots fragments no datu lauka $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ (Eksperimentāli iegūtie punkti). Melnie un sarkanie punkti ir enerģija atkarībā no $J'(J' + 1)$. Zilie punkti ir grafikā 47. redzami dati ievietoti datu laukā.

Vēl tiek izveidots informatīvs fails spektrs/relPlaukts J' MOLEKULAspektrs.txt, kurā var atrast datus attēls(4.14.) grafikam, izmantojot šo failu iespējam meklēt papildus līnijas, kuras var parādīties lokālo perturbāciju vietās, un sekot līdzi programmas „Velns” darbībai.

Failā spektrs/rel J' MOLEKULAspektrs.txt atrodamas enerģijas $E''_{(v'', J'')}$ arī neatrastajiem enerģijas līmeņiem E' , lai būtu vieglāk atzīmēt līnijas, kuras „Velns” nav atradis. Lai izvadfails nebūtu nepārskatāms, tajā ir atrodama informācija tikai no dažiem v'' , tie tiek izvēlēti tā lai, nosegtu pēc iespējas lielākus J' un $\Delta J'$ diapazonu.

Vēl dažas īsas piebildes par programmu „Velns”. Tā var apstrādāt vairākus spektrus pēc kārtas, katram spektram tiks izveidota cita mape. Failā Tests.txt var redzēt cik sekundes bija nepieciešamas katra spektra apstrādei. Failā Saraksts.txt atrodama konspektīva informācija par rezultātiem un nekas nav minēts par rotāciju relaksācijām.

4.5.3. Fluorescence uz A-b kompleksu

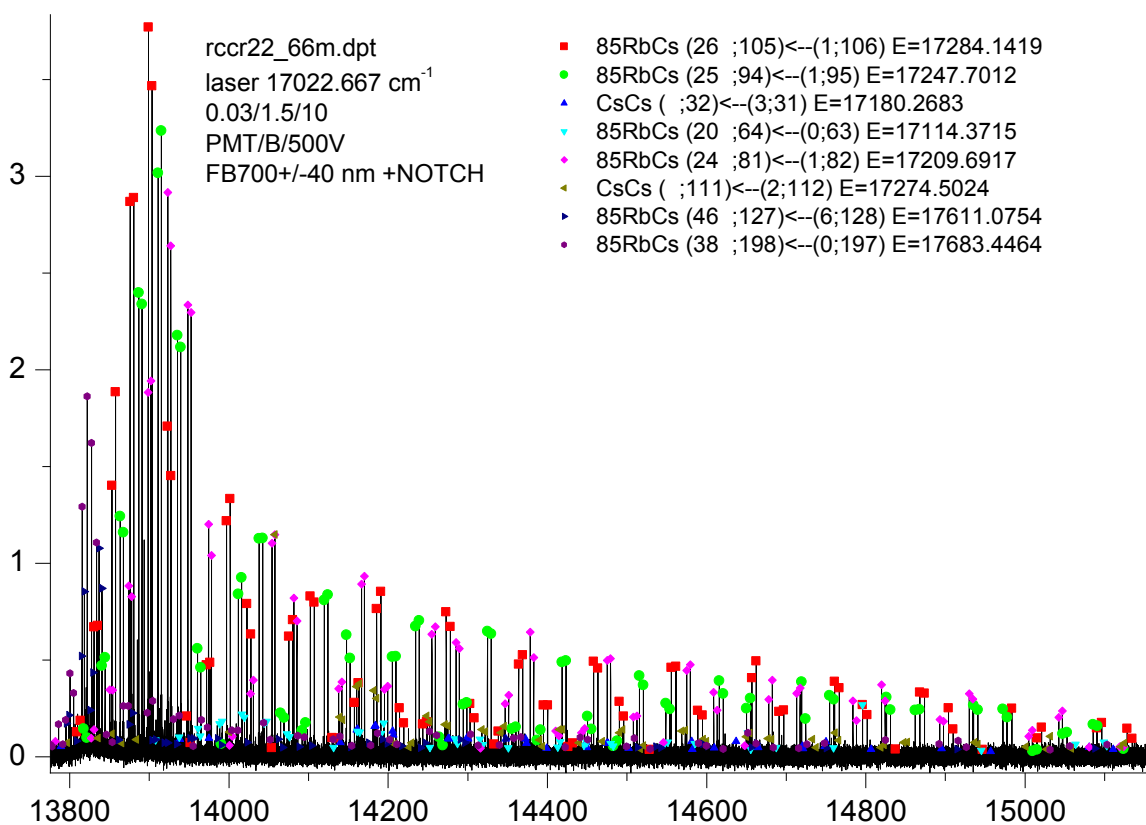
Spektri, kuri tiek uzņemti novērojot fluorescenci $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks (Otrā ierosmes shēma), ir krietni sarežģītāki par tiešās ierosmes spektriem, kuros novēro fluorescenci $A - b$ kompleks $\rightarrow X^1\Sigma^+$, jo $A - b$ kompleks ir stipri perturbēts stāvoklis. Progresiju

struktūra šajos spektros ir stipri neregulāra. Blakus esošām līnijām intensitātes var stipri atšķirties, un līniju pozīcijām nav novērojams tāds periodiskums kā $A - b$ kompleks $\rightarrow X^1\Sigma^+$ spektros.

Lai varētu noklāt viesu interesējošo spektrālo apgabalu mēs izmantojam vairākus detektorus (FEP, InGaAs, TElInGaAs). Attēls (4.16.) redzams fluorescences spektrs $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$. Identificējot līnijas šajā spektrā, mēs noskaidrojam, kurus elektroniskā stāvokļa $(4)^1\Sigma^+$ līmeņus esam ierosinājuši. Pēc tam mēs mainām detektoru un sākam uzņemt spektus infrasarkanajā apgabalā, no kuriem iegūsim informāciju par $A - b$ kompleksu. Pāreju varbūtības rēķina

A.

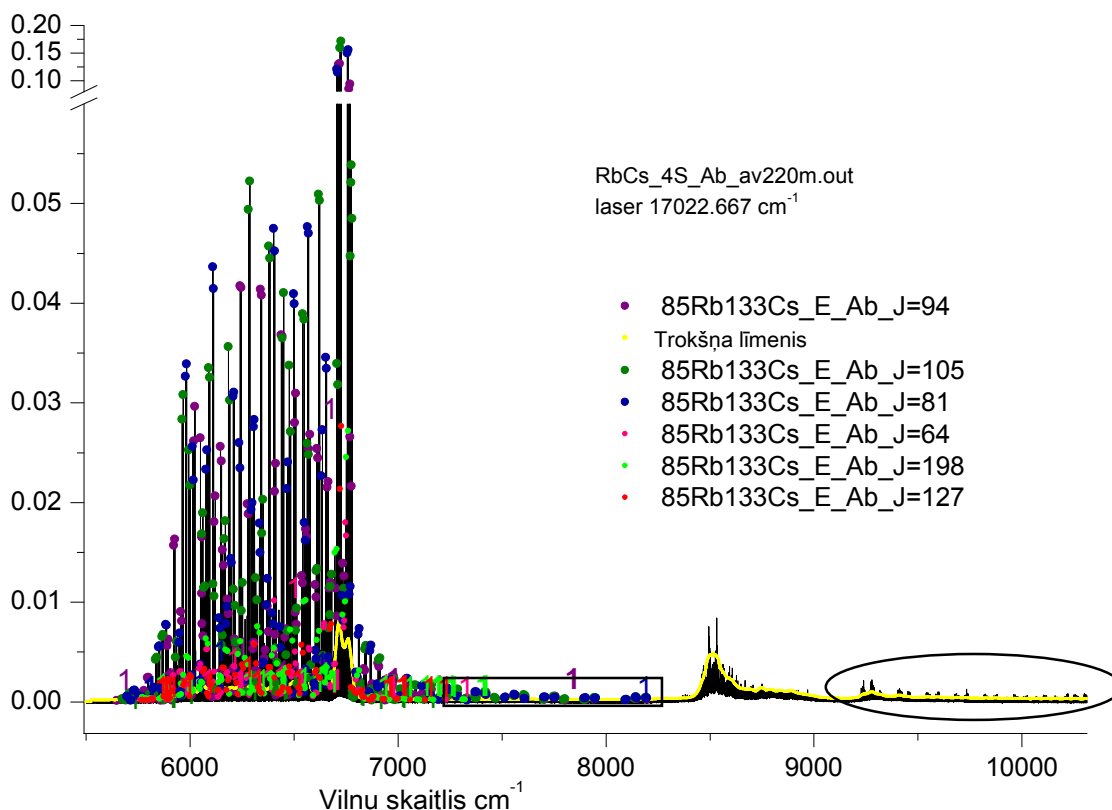
Stoļarovs.



4.16. att. Fluorescences spektrs $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$. Ar krāsainajiem apzīmējumiem atzīmētas identificētās līnijas, izmantota programma “Velns”. Spektrs uzņemts ar $0,03 \text{ cm}^{-1}$ izšķirtspēju, $1,5 \text{ mm}$ apertūru un 10 skaniem, kā detektors izmantots FEP, ar spriegumu 500V . Molekulu ierosmei izmantots krāsvielu lāzers ar rodamīns 6G krāsvielu, un $17022.667 \text{ cm}^{-1}$ frekvenci. Pirms detektora novietoti filtri NOTCH un FB700 +/-40 nm. Spektrā identificētas astoņas progresijas, divas $^{133}\text{Cs}^{133}\text{Cs}$ un sešas $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$.

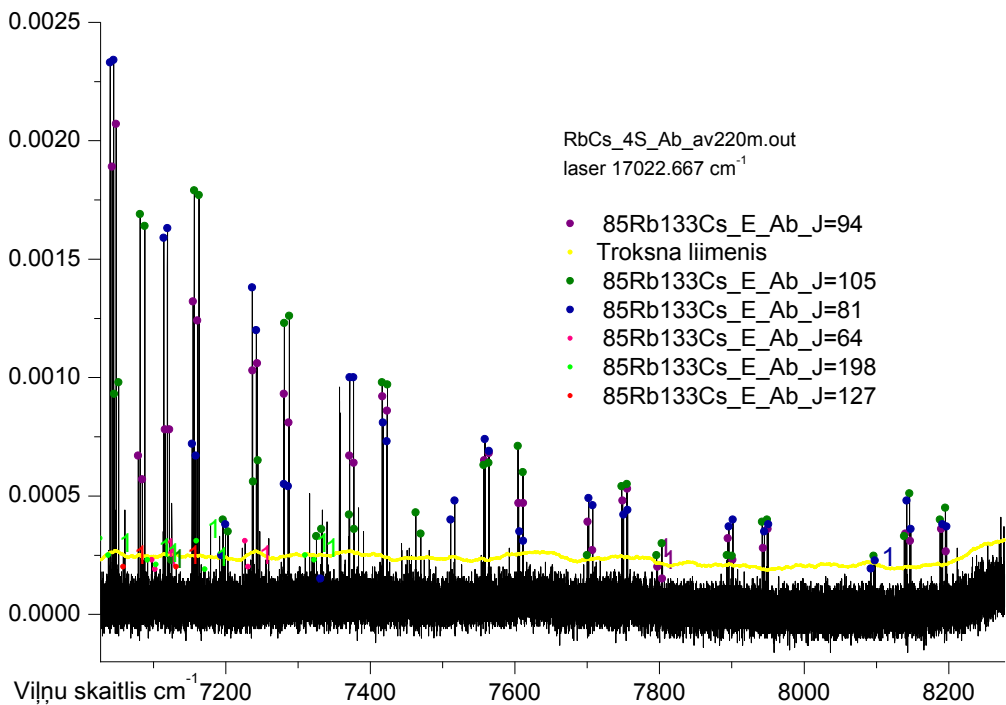
Pāreja $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow b^3\Pi$ ir aizliegta mēs to varam novērot pateicoties tam ka $A - b$ kompleksā elektroniskie stāvokļi ir sajaukti un stāvoklim $b^3\Pi$ ir neliels stāvokļa $A^1\Sigma^+$ piemaisījums un $(4)^1\Sigma^+$ ir neliels tripleta piemaisījums. Tomēr piemaisījumi ir tik mazi, ka pat

atrodot lielākās pārejas varbūtības, spektri ir jākrāj vairākas stundas un rezultātā mēs iegūstam attēls(4.17.), attēls(4.18.) redzamo spektru.

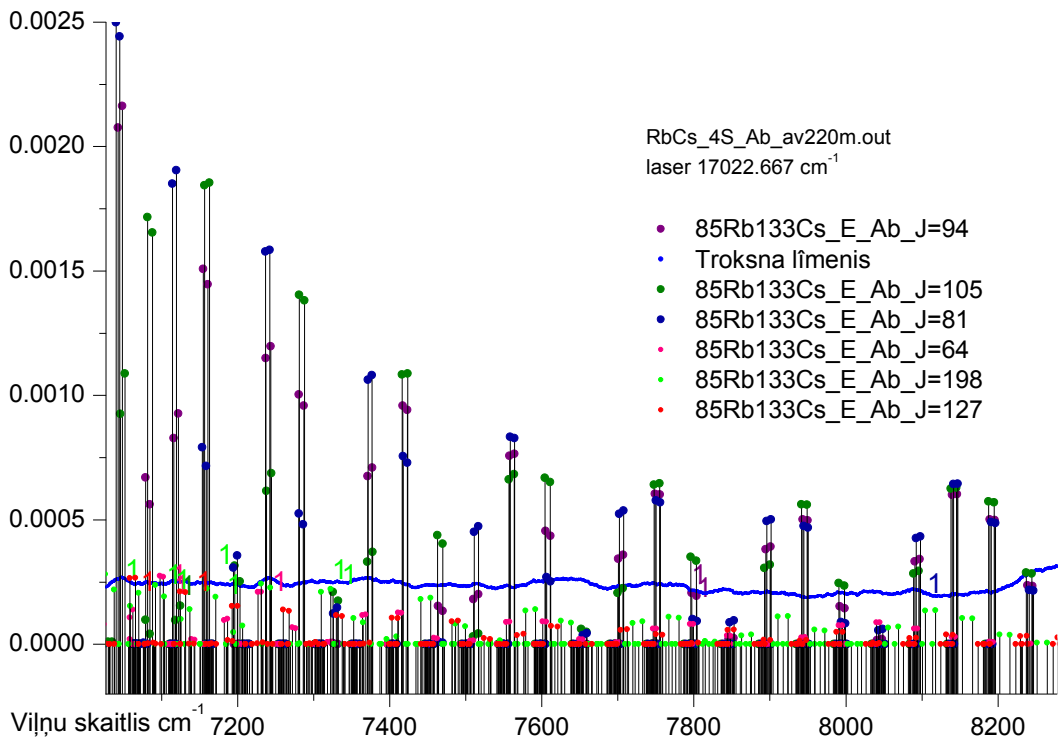


4.17. att. Fluorescences spektrs pārejai $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks un pārejai $A - b$ kompleks $\rightarrow X^1\Sigma^+$ (apvilktais reģions). Ierāmētais spektra apgabals palielināts attēlā (123). Ar krāsainajiem punktiem atzīmētas spektrālīnijas, kuras ir identificētas fluorescencei $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks. Pie līnijām, kuras ir šaubīgas (nevar izšķirt divas tuvu esošas līnijas, slikta signāls troksnis attiecība, slikta intensitāšu saderība ar aprēķinu) piekārtoti vieninieki.

A. Stoļarovs ir sarēķinājis pārejas varbūtības un līniju pozīcijas progresijām, kuras veidotos fluorescences gadījumā $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks. Pārejas varbūtības tiek nonormētas uz vieninieku. Vēlāk spektrā tiek atrasta intensīvākā progresijai piederošā līnija, un normētās pāreju varbūtības tiek pareizinātas ar šīs, intensīvākās līnijas relatīvo intensitāti. Rezultātā mēs varam salīdzināt spektrā esošo līniju pozīcijas un intensitātes ar sarēķināto līniju pozīcijām un intensitātēm. Šajā gadījumā mums nepietiek tikai ar to vien ka esam identificējuši progresiju, mums ir rūpīgi jāpārbauda katra progresijai piederošā līnija, jo katra no tām sniedz informāciju par vienu no A-b kompleksa svārstību rotācijas līmeņiem. Ja līnijas netiek izšķirtas vai to signāls troksnis attiecība ir zemāka par 2 pret 1, tās netiek pievienotas datu laukam.



4.18. att. **Spektra fragments fluorescenci $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks.**



4.19. att. **Redzams A. Stoļerova sarēķinātās spektrālīniju pozīcijas un intensitātes attēlā 4.19. redzamajam spektra fragmentam. Ar zilo līniju attēlots trokšņa līmenis no 4.18. attēlā redzamā spektra, lai būtu vieglāk salīdzināt rēķināto spektru ar uzņemto spektru.**

Salīdzinot attēls (4.18.) un attēls (4.19.) redzam ka izveidotais deperturbācijas modelis labi apraksta intensitāšu sadalījumu. $A - b$ kompleksa svārstību-rotācijas līmeņa enerģija tiek iegūta pēc formulas (25).

$$E_{(v^*, J^*)}^{A-b} = E_{(v, J)}^{4^1\Sigma^+} - \tilde{V}_{(v, J) \rightarrow (v^*, J^*)} \quad (25)$$

$E_{(v, J)}^{4^1\Sigma^+}$ tiek atrasta analizējot attēls (4.16.) redzamo LIF spektru uz pamatstāvokli, v ir līnijas pozīcija fluorescences spektros $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks, attēls (4.16.). Pētījumā konstatēts, ka enerģijas gan modelis apraksta sliktāk kā intensitātes attēls (4.22.), bet tas pierāda tikai to ka modeli vēl var uzlabot.

Pavisam ar šo metodi ieguvām informāciju par 1764 svārstību rotācijas līmeņiem $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulai un 399 svārstību rotācijas līmeņiem $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulai. Šī metode ļāva iegūt informāciju par rotācijas svārstību līmeņiem ar niecīgu singleta piejaukumu.

4.6. Eksperimentālā precizitāte

Lai varētu noteikt eksperimentālo precizitāti, jānoskaidro kas un cik lielā mērā ietekmē kļūdas. Mērījumu precizitāti varēja ietekmēt:

- Doplera paplašinājums $\Delta v_D \approx 0.01 \text{ cm}^{-1}$,

$$\Delta v_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot v_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{\mu}} = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot 10000 \text{ cm}^{-1} \cdot \sqrt{\frac{570 \text{ K}}{85 + 133}} \approx 0.01 \text{ cm}^{-1}$$

- Pamatstāvokļa precizitāte veidotā kļūda $\approx 0.003 \text{ cm}^{-1}$,
- Trokšņa radītās spektrālīniju nobīdes, ja attiecība signāls/troksnis labāka par 10/1 tad kļūda $\approx 0.004 \text{ cm}^{-1}$, ja attiecība signāls/troksnis labāka par 2/1 tad kļūda $\approx 0.01 \text{ cm}^{-1}$,
- Ierosinošā lāzera frekvences stabilitāte $\approx 0.003 \text{ cm}^{-1}$,
- Furjē spektrometra izšķirtspēja $\approx 0.03 \text{ cm}^{-1}$.

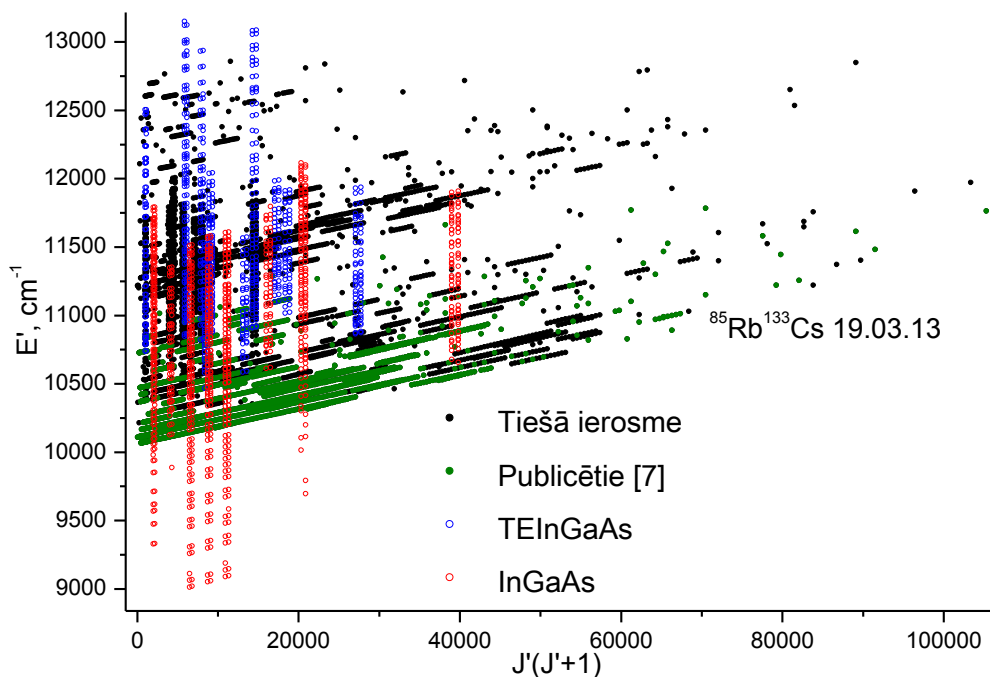
Lielākā ietekme uz rezultātu precizitāti ir doplera paplašinājumam. Pamatstāvokļa radītā kļūda ir daudzkārtmazāka. Līnijas ar sliktu signāls/troksnis attiecību netika ņemtas vērā, tāpēc arī trokšņa radīto kļūdu var uzskatīt par vērā neņemamu. Ierosinošā lāzera stabilitāti var uzskatīt par pietiekami stabili lai tās dēļ neveidotos vērā ņemama kļūda. Furjē spektrometra izšķirtspēja nosaka spektrālīniju platumu, bet pozīciju iespējam noteikt salīdzinoši precīzi, ja divas spektrālīnijas

neatrodas pārāk tuvu viena otrai. Ņemot vērā visus minētos apstākļus, eksperimentālo precizitāti novērtē $\approx 0.015 \text{ cm}^{-1}$.

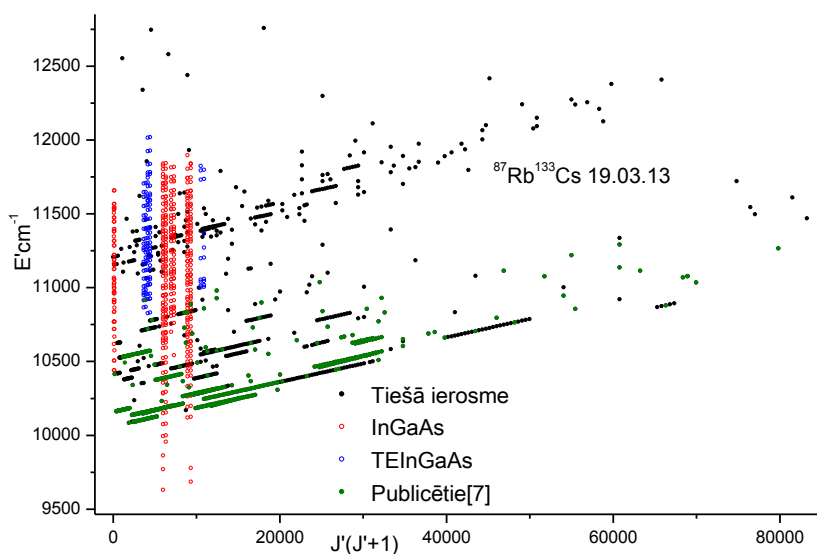
4.7. Datu lauks.

Mana darba tiešais rezultāts ir iegūtais datu lauks, kuru var izmantot $A - b$ kompleksa deperturbācijas modeļa parametru iegūšanai. Apstrādājot spektrus ieguvu informāciju par $^{85}\text{Rb}^{85}\text{Rb}$, $^{85}\text{Rb}^{87}\text{Rb}$, $^{87}\text{Rb}^{87}\text{Rb}$, $^{133}\text{Cs}^{133}\text{Cs}$, $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ un $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulu A-b kompleksiem. No visas šīs informācijas šim darbam mūs interesēja tikai $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ un $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulu dati. Pavisam ieguvām 5696 svārstību-rotācijas līmeņu enerģijas $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ attēls (4.20.), un 1902 svārstību-rotācijas līmeņu enerģijas $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ attēls (4.21.) molekulai. PEL un (SO) aproksimācijai tiek izmantoti tikai dati no $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulas, tāpēc turpmāk uzsvēsim tieši attēls (4.20.) redzamos rezultātus. Modeļa pārbaudei tiek izmantoti arī dati par, $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulu, bet aproksimācija pēc šiem datiem netiek veikta, tiek tikai pārbaudīts cik labi strādā modelis, nomainot tajā ^{85}Rb pret ^{87}Rb .

Redzams attēls (4.20.), ka esam izpētījuši $A - b$ kompleksu ievērojami plašākā enerģiju diapazonā, nekā tas bija izdarīts [7]. Tagadējā datu lauka enerģiju diapazons ir $9000\text{-}13100 \text{ cm}^{-1}$. Zemākais redzamais punkts, pēc enerģijas, pieder trešajam svārstību līmenim no $b^3\Pi_0$ terma, tas nozīmē ka zemāk vēl paliek neizpētīti ne vairāk kā 150 cm^{-1} .



4.20. att. $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulas ierosinātā elektroniskā stāvokļa A-b kompleksa datu lauks. Ar zaļajiem punktiem atzīmēti datu punkti, kuri publicēti [7]. Ar melnajiem punktiem atzīmēti punkti, kuri iegūti no tiešās ierosmes spektriem (novērojot fluorescenci $A - b$ kompleks $\rightarrow X^1\Sigma^+$) Sarkanie un zilie punkti iegūti novērojot fluorescenci $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks. Zilie punkti iegūti izmantojot InGaAs diodi, bet sarkanie TEInGaAs diodi.



4.21. att. $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulas ierosinātā elektroniskā stāvokļa A-b kompleksa datu lauks. Ar zaļajiem punktiem atzīmēti datu punkti, kuri publicēti [7]. Ar melnajiem punktiem atzīmēti punkti, kuri iegūti no tiešās ierosmes spektriem (novērojot fluorescenci $A - b$ kompleks $\rightarrow X^1\Sigma^+$) Sarkanie un zilie punkti iegūti novērojot fluorescenci $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks. Zilie punkti iegūti izmantojot InGaAs diodi, bet sarkanie TEInGaAs diodi.

4.8. Deperturbācijas modelis

RbCs molekulas A – b kompleksa izpētes laikā vienlaicīgi tika uzlabots deperturbācijas modelis, lai būtu iespējams analizēt $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleksa fluorescences spektrus. Veidojot deperturbācijas modeļa uzlabojumus tika izmantoti dati enerģiju diapazonā 10000-12500 cm^{-1} . Modeli veidoja A.Stoļarovs (Maskavas valsts universitāte), turpmāk apskatīsim tikai galvenos modeļa elementus.

Konstruējot deperturbācijas modeli tiek izveidots Hamiltoniānis. Tiek definēta neadiabātiskā svārstību-rotācijas viļņu funkcija ar fiksētu kvantu skaitli j:

$$\Psi_j = \sum_i \phi_i \varphi_i, \quad (26)$$

kur j ir svārstību-rotācijas līmenis, φ_i ir elektronu-rotācijas viļņu funkcija, kura atbilst Hunda saites „a” gadījumam, ϕ_i ir izvirzījuma koeficients, kurš atkarīgs no starpkodolu attāluma. Ar i tiek apzīmēts kāds no A – b kompleksu veidojošajiem stāvokļiem $A^1\Sigma^+, b^3\Pi_{\Omega=0}, b^3\Pi_{\Omega=1}, b^3\Pi_{\Omega=2}$. Neadiabātisko svārstību viļņu funkciju $\Phi_j \equiv \|\phi_A, \phi_{b0}, \phi_{b1}, \phi_{b2}\|$ nosaka ierobežots saistīto kanālu (SK) radiālais vienādojums (27).

$$\left(-I \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r; \mu; J) - IE_j^{SK} \right) \Phi_j(r) = 0 \quad (27)$$

Vienādojumā (27) I ir vienības matrica, E_j^{SK} ir pilnā neadiabātiskā svārstību rotācijas-līmeņa enerģija, $V(r; \mu; J)$ ir simetriska matrica ar četrām rindām un četrām kolonnām, kura sastāv no PEL Hunda saites „a” gadījumam (diagonālie elementi) un spinorbitālās (SO) mijiedarbības funkcijām (nediagonālie elementi). Matricas $V(r; \mu; J)$ diagonālie elementi, kuri raksturo elektroniskos stāvokļus, ir formulā (28)

$$\begin{aligned} V_{1\Sigma^+} &= U_A + B[X + 2] \\ V_{3\Pi_0} &= U_{b0} + B[X + 2] \\ V_{3\Pi_1} &= U_{b1} + B[X + 2] \\ V_{3\Pi_2} &= U_{b2} + B[X + 2] \end{aligned} \quad (28)$$

Vienādojumos (28) U_A un U_{b0} ir diabātiskās singleta un tripleta elektronisko stāvokļu PEL. Matricas $V(r; \mu; J)$ nediagonālie elementi, kuri apraksta mijiedarbību starp elektroniskajiem stāvokļiem, ir:

$$V_{1\Sigma^+ - 3\Pi_0} = -\sqrt{2} \xi_{AB0}^{SO} \quad (29)$$

$$V_{3\Pi_0-3\Pi_1} = -B\sqrt{2X}$$

$$V_{3\Pi_1-3\Pi_2} = -B\sqrt{2(X-2)}$$

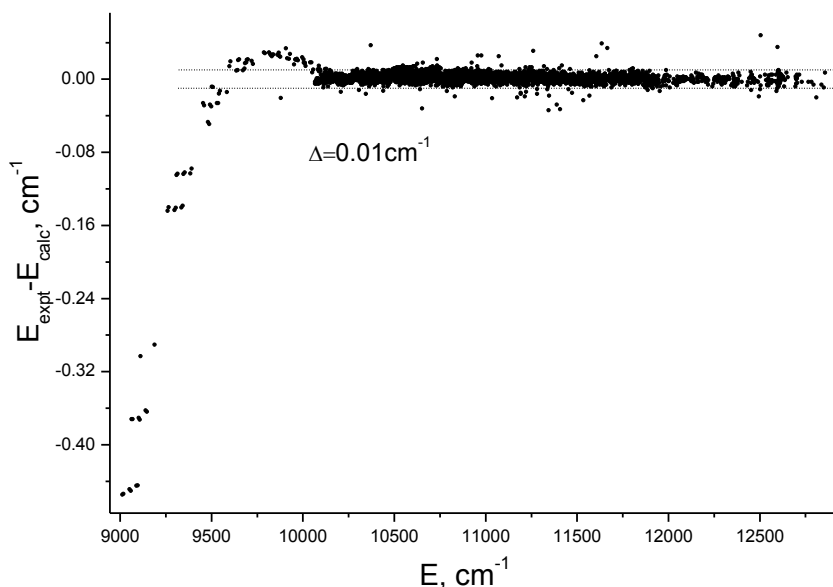
$$V_{1\Sigma+-3\Pi_1} = B\zeta_{Ab1}\sqrt{2X}$$

Formulā (29) B tiek aprēķināts pēc formulas (30), bet X pēc formulas(31), ξ_{Ab0}^{SO} ir spinorbitālās mijiedarbības matricas elements.[17]

$$B \equiv \frac{\hbar}{2\mu r^2} \quad (30)$$

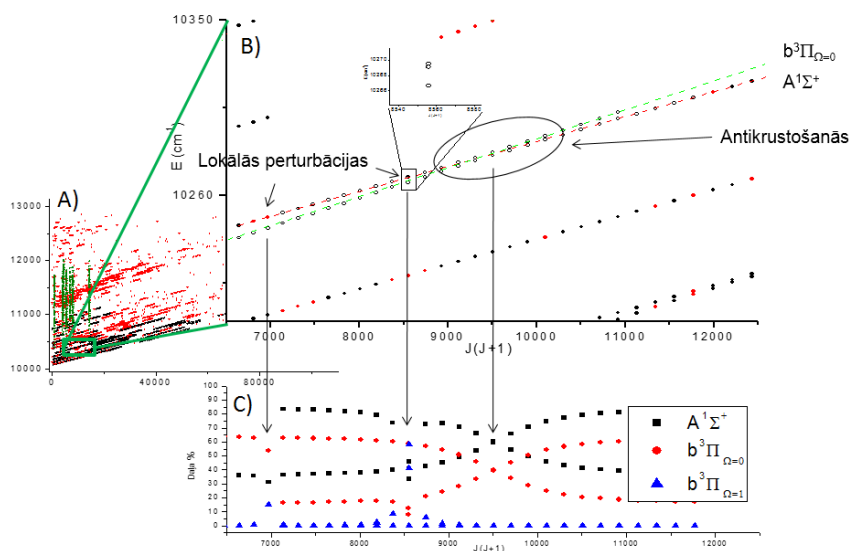
$$X \equiv J(J+1) \quad (31)$$

Izmantojot skaitliskās metodes iegūti izstrādātā deperturbāciju modeļa parametri par datu lauku ņemot tikai $A - b$ kompleksa termu vērtības no enerģiju apgabala, kur abi stāvokļi pārklājas. Šī datu lauka robežās apraksta eksperimentālos datus ar eksperimentālo precizitāti. Turklāt modelim (ar parametriem) ir ļoti laba spēja aprakstīt $A - b$ kompleksu ārpus fitēšanai izmantotā enerģiju diapazona attēls (4.22.). Redzams ka novirzoties pa enerģijām 1000 apgriezto centimetrus uz leju esošais deperturbāciju modelis vēl aizvien spēj aprakstīt eksperimentālos datus ar $0,5 \text{ cm}^{-1}$ precizitāti. Paredzams, iekļaujot šos datus „fitā”, modeli uzlabos un tas arī šajā enerģiju apgabalā spēs aprakstīt visu pilno datu lauku ar eksperimentālo precizitāti.



4.22. att. Redzama starpība starp izveidoto deperturbāciju modeli un eksperimentālajiem datiem.

Jaunākais deperturbāciju modelis spēj ļoti labi aprakstīt elektronisko stāvokļu savstarpējo mijiedarbību attēls (4.23.).



4.23. att. A) grafikā redzams fragments no datu lauka, B) grafikā izvēlēts A)grafika reģions, kurā labi var novērot stāvokļu savstarpējo mijiedarbību. Redzama antikrustošānās, kura veidojas mijiedarbojoties $A^1\Sigma^+$ un $b^3\Pi_{\Omega=0}$, stāvokļiem. Var redzēt arī lokālās perturbācijas, kuras veidojas stāvokļu $A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi_{\Omega=1}$ savstarpējās mijiedarbības rezultātā. C) grafikā var redzēt cik procentu piemaisījumu, no katra elektroniskā stāvokļa, izvēlētais svārstīburotācijas līmenis satur. Informāciju par piemaisījumiem var iegūt tikai no deperturbācijas modeļa viļņu funkciju analīzes.

REZULTĀTI

1. Tika uzņemti ap 200 LIF spektriem fluorescenci $A - b$ kompleks $\rightarrow X^1\Sigma^+$, ierosme izmantojot diožu lāzerus. (autora ieguldījums 40%)
2. Uzņemti 11 LIF spektri fluorescenci $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks, ierosmei izmantojot krāsvielu lāzeri. (autora ieguldījums 70%)
3. Uzņemtajos spektros veikta LIF progresiju un rotācijas relaksāciju analīze. (autora ieguldījums 40%)
4. Iegūtas 5696 svārstību-rotācijas līmeņu enerģijas diapazonā no 9000-13100 cm^{-1} $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulai. No iegūtajām svārstību-rotācijas līmeņu enerģijām 123 atrodas zem $A^1\Sigma^+$ elektroniskā stāvokļa. Zemākais novērotais svārstību līmenisn (autora ieguldījums 40%)
5. Iegūtas 1903 svārstību-rotācijas līmeņu enerģijas diapazonā no 9500-13000 cm^{-1} $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molekulai. (autora ieguldījums 40%)
6. Izveidota datorprogramma „Velns1.0.7” (2456 koda rindas), kura analizē LIF spektrus, ja zināma elektroniskā stāvokļa, uz kuru novērojama fluorescences, enerģētika. „Velns1.0.7” spēj identificēt progresijas un apstrādāt rotācijas relaksāciju ainas. (autora ieguldījums 100%)
7. Sadarbībā ar A. Stoļarovu (Maskava Valsts Universitāte) uzlabots deperturbāciju modelis, kurš „fitā” iekļautos datus spēj aprakstīt ar eksperimentālo precizitāti. Turklāt šis modelis arī labi ($\pm 0,5\text{cm}^{-1}$) apraksta datus ārpus „fitā” iekļautā enerģiju diapazona. (autora ieguldījums 0%)
8. Rezultāti tika prezentēti ar mutisku uzstāšanos lokālā konferencē „Latvijas Universitātes 71.”, sekcijā „Astrospektroskopijas, atomu, molekulu un optiskā fizika” (autora ieguldījums 100%)

„RbCs Molekulas (A/b) kompleksa pētījumi reģistrējot LIF Furjē spektrus
(A/b) $\rightarrow X^1\Sigma^+$ un $4^1\Sigma^+ \rightarrow (A/b)$ joslās”

Kalvis Alps, Harijs Ceriņš, Olga Docenko, Ilze Klincare, Artis Krūziņš, Olga
Nikolajeva, Māris Tamanis, Ruvins Ferbers.

9. Rezultāti tika prezentēti ar mutisku uzstāšanos starptautiskā konferencē „Developments in Optics and Communications”, sekcijā „Laser Physics and Spectroscopy”(autora ieguldījums 100%)

New data on A and b states of the RbCs molecule obtained by Fourier-transform spectroscopy

Kalvis Alps, Artis Kruzins, Olga Docenko, Ilze Klincare, Maris Tamanis, Ruvins

Ferbers, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov

SECINĀJUMI

1. Maģistra darba izpildes laikā izvirzītie uzdevumi ir realizēti pilnībā.
2. Furjē transformācijas spektroskopijas metode ir piemērota gan fluorescences $A - b$ kompleks $\rightarrow X^1\Sigma^+$, gan fluorescences $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A - b$ kompleks spektru uzņemšanai. Šīs metodes izšķirtspēja ir pietiekami augsta lai varētu izšķirt molekulu rotācijas struktūru spektros.
3. Datorprogramma „Velns1.0.7” darbojas labāk nekā bija plānots. Sarežģītu spektru analīzei nepieciešamas dažas stundas, bez programmas šī analīze prasa nedēļu.
4. Veicot uzņemto spektru analīzi iegūts bagātīgs datu klāsts par RbCs molekulas $A - b$ kompleksa termu vērtībām.
5. Izdevies novērot $b^3\Pi$ elektronisko stāvokli zem $A^1\Sigma^+$ elektroniskā stāvokļa, tādejādi tagad ir iespējam precīzāk fiksēt $b^3\Pi$ parametrus deperturbāciju modelī.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA.

- [1] **O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, E.A. Pazyuk, A. Zaitsevskii, A.V. Stolyarov, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann**, Deperturbation treatment of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex of NaRb and prospects for the ultracold molecules formation in $X^1\Sigma^+$ ($v = 0; J = 0$), *Phys. Rev. A.*, **75**, 042503 (13 pages) (2007).
- [2] **J. Zaharova, M. Tamanis, R. Ferber, A. N. Drozdova, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov**, Solution of the fully-mixed-state problem: Direct deperturbation analysis of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex in a NaCs dimer, *Phys. Rev. A* **79**, 012508 (2009).
- [3] **A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov**, Fourier transform spectroscopy and coupled-channel deperturbation treatment of the $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ complex of KCs, *Phys. Rev. A* **81**, 042509 (2010) – 14 lpp.
- [4] **M. Tamanis, I. Klincare, A. Kruzins, O. Nikolayeva, and R. Ferber E. A. Pazyuk and A. V. Stolyarov**, Direct excitation of the “dark” $b^3\Pi$ state predicted by deperturbation analysis of the $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ complex in KCs, *Phys. Rev. A*, **82**, 032506 (2010) .
- [5] **Jianmei Bai, E. H. Ahmed, B. Beser, Y. Guan, S. Kotochigova, A. M. Lyyra, S. Ashman, C. M. Wolfe, J. Huennekens, Feng Xie, Dan Li, Li 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 and T. Bergeman**, Global analysis of data on the spin-orbit-coupled $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states of Cs_2 , *Phys. Rev. A*, **83**, 032514 (2011)
- [6] **H. Salami, T. Bergeman, B. Beser, J. Bai, E. H. Ahmed, S. Kotochigova, A. M. Lyyra, J. Huennekens, C. Lisdat, A. V. Stolyarov, O. Dulieu, P. Crozet and A. J. Ross**, Spectroscopic observations, spin-orbit functions, and coupled-channel deperturbation analysis of data on the $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states of Rb_2 *Phys. Rev. A*, **80**, 022515 (2009)
- [7] **O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, T. Bergeman, S. Kotochigova, A. V. Stolyarov, Andreia de Faria Nogueira, 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, *Physical Review A* **81**, 042511 (2010)
- [8] **W. Demtroder**. *Atoms, Molecules and Photons*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. 571 lpp.
- [9] **R. Ferbers**, Lekciju konspekts „Atomu un molekulu spektroskopija“. Rīga, 10 lekc.

- [10] **M. Tamanis**, Laboratorijas darba apraksts „Divatomu molekulu lāzeru spektroskopija“. Rīga, (2008) 30 lpp.
- [11] **G. Herzberg**. *Molecular spectra and molecular structure Vol I. spectra of diatomic molecules*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1955. 660 lpp.
- [12] **R. Ferbers, V. Rēvalds, S. Putniņa, A. Ūbelis**, *Spektrālie mērījumi*, Rīga (1984)
- [13] **K. Alps** RbCs molekulas A – b kompleksa detalizēta izpēte: bakalaura darbs. Rīga: LU Fizikas un matemātikas fakultāte. Latvijas Universitāte, 2011. 37.lpp.
- [14] **S. Kotochigova, E. Tiesinga**, Ab initio relativistic calculation of the RbCs molecule, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 123, 174304 (2005)
- [15] **O. Martinsons**, NaCs molekulas A(1)Sigma(+) - b(3)Pi kompleksa spektroskopija ar Furjē transformāciju metodi: maģistra darbs. LU Fizikas un matemātikas fakultāte. Rīga: Latvijas Universitāte, 2008. 45.lpp.
- [16] **C. Vidal, J. Cooper**, Journal of Applied Physics, *N 8, Vol.40, 3370.-3374.* (1969)
- [17] **A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, and R. Ferber**, Fourier-transform spectroscopy and coupled-channels deperturbation treatment of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex of KCs *PHYSICAL REVIEW A* 81, 042509 (2010)

PATEICĪBAS

Māris Tamanis

Par darba vadīšanu

Artis Krūziņš

Par palīdzību eksperimentos un par spektru analizēšanu.

Artis Brasovs

Par datorprogrammas „Velns”, testēšanu un ieteikumiem izvadfailu noformējumā.

Ruvins Ferberis

Par doto iespēju izstrādāt Maģistra darbu darbu MOLPOL un sniegtajām zināšanām

