

OLGA DOCENKO

**NaRb UN NaCs MOLEKULU PAMATSTĀVOKĻU UN
ATSEVIŠĶU IEROSINĀTU STĀVOKĻU AUGSTAS
IZŠKIRTSPĒJAS SPEKTROSKOPIJA**

Promocijas darba kopsavilkums

Darba vadītāji
Vad. pētn. Dr. habil phys. Māris Tamanis
Prof. Dr. habil phys. Ruvins Ferbers

Latvijas Universitāte

Rīga – 2006

Anotācija

Promocijas darbs ir veltīts heteronukleāro sārnu metālu divatomu molekulu augstas izšķirtspējas spektroskopiskiem pētījumiem. Pētījuma objekti ir NaRb un NaCs molekulas. Tās tika izvēlētas, lai apmierinātu pieprasījumu pēc precīzas spektroskopiskās informācijas par šo molekulu elektroniskajiem stāvokļiem. Pateicoties augošai interesei par auksto sadursmju eksperimentiem ar Na-Rb un Na-Cs atomu pāriem, īpaši interesanti ir šo molekulu pamatstāvokļi. Arī *ab initio* aprēķinu precizitātes novērtēšanai ir nepieciešams salīdzinājums ar ticamiem eksperimentāliem datiem. Tāpēc promocijas darbam tika izvirzīts galvenais mērķis: iegūt precīzu spektroskopisku informāciju par NaRb un NaCs molekulu pamatstāvokļiem un atsevišķiem ierosinātiem stāvokļiem. Kā metode šī mērķa sasniegšanai tika izvēlēta lāzera inducētās fluorescences Furjē spektroskopija. NaRb molekulas $X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$ un $D^1\Pi$ stāvokļi un NaCs molekulas $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļi pirmoreiz tika ar augstu precizitāti eksperimentāli izpētīti plašā starpkodolu attālumu diapazonā. Tika noteiktas šo stāvokļu empīriskās potenciālās enerģijas līknes un salīdzinātas ar teorētiskajiem aprēķiniem. Darbs parādīja, ka lāzera inducētās fluorescences Furjē spektroskopija ir laba metode ne tikai pamatstāvokļu, bet arī ierosinātu stāvokļu pētījumiem, pateicoties sadursmju izraisītām pārejām. Darbā iegūtie rezultāti paver iespējas jauniem eksperimentiem, piemēram, šo molekulu dinamiskiem un strukturāliem pētījumiem, auksto sadursmju eksperimentiem ar atomu pāriem.

Promocijas darbs satur anotāciju, 6 nodaļas, ieskaitot ievadu un secinājumus (105 lapas, 50 attēli un 18 tabulas), kā arī literatūras sarakstu (105 atsauces). Darbs ir uzrakstīts angļu valodā.

Ievads

Motivācija

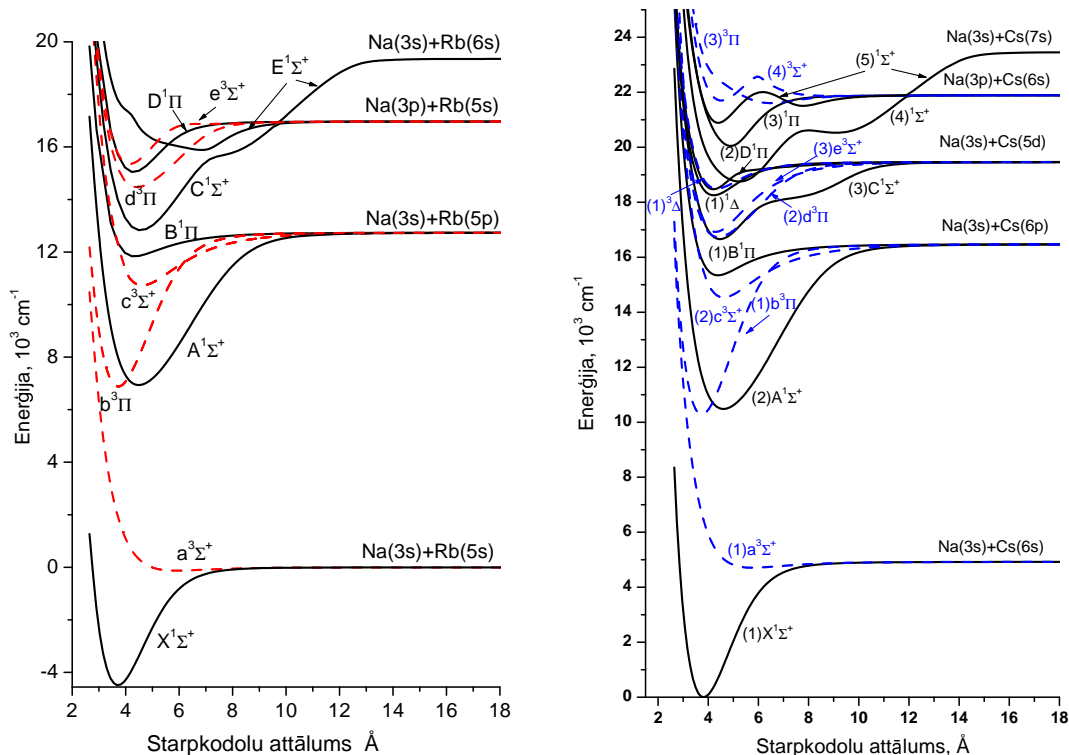
Sārnu metālu divatomu molekulas tiek pētītas jau vairāk nekā gadsimtu kopš pirmajiem Na₂ fluorescences novērojumiem 1891. gadā [1]. Kaut gan nozīmīgi rezultāti šajā jomā tika iegūti jau bez lāzeriem [2, 3], to izgudrošana atļāva izdarīt milzīgu rāvienu uz priekšu. Kopš tā laika sārnu metālu divatomu molekulas nepārtraukti atradās intensīvu teorētisko un eksperimentālo pētījumu centrā, jo tās ir vienkāršākās molekulas, kas satur atomus tikai vienu valences elektronu. Tādējādi tās ir piemēroti objekti dažādu teorētisko modeļu pārbaudei. Divatomu molekulu struktūras izpratne ir būtisks solis no atomiem uz sarežģītākām molekulām. No eksperimenta redzespunkta, izveidot šīs molekulas ir relatīvi vienkārši, un to spektri var tikt ierosināti ar vairākiem izplatītiem lāzeru tipiem (Ar⁺, He–Ne, krāsvielu lāzeri, utt.). Šie eksperimenti dod informāciju par molekulāro stāvokļu potenciālās enerģijas līknēm (PEL), pastāvīgajiem elektriskajiem dipola momentiem, ierosināto stāvokļu dzīves laikiem, pāreju dipola momentiem, u.c., un ļauj salīdzināt tos ar teorētiskiem aprēķiniem. Neskatoties uz šķietami vienkāršu sārnu metālu divatomu molekulu struktūru, šīm molekulām nevar atrisināt Šrēdingera vienādojumu analītiski, tāpēc tiek lietoti dažādi tuvinājumi, taču pagaidām pilnīgi teorētisko (*ab initio*) aprēķinu precizitāte vēl nav pietiekama adekvātam aprakstam. Piemēram, starpība starp empīriskām un teorētiskām potenciālo enerģiju līknēm heteronukleārām divatomu molekulām var sasniegt dažus simtus cm⁻¹, kad tipiskā eksperimentālā nenoteiktība ir mazākā par 0.1 cm⁻¹. Tādējādi, salīdzinājums ar eksperimentāliem datiem ievērojami palīdz izvēlēties starp dažādiem modeļiem un teorētiskām pieejām.

Homonukleāras sārnu metālu divatomu molekulas (tādas kā Na₂, K₂) ir vislabāk izpētītās sārnu metālu molekulas, taču informācijas par heteronukleārām molekulām ir daudz mazāk. Vislabāk izpētīta no tām ir NaK molekula. Zināšanās par citu molekulu struktūru ir joprojām lieli robi, tādēļ molekulārās spektroskopijas uzdevums ir tos aizpildīt, proti, iegūt precīzu informāciju par dažādiem elektroniskiem stāvokļiem, it īpaši par pamatstāvokli. Tā pētījumu nozīmi pasvītro fakts, ka visas molekulāras pārejas sākas no pamatstāvokļa, tādēļ tā apraksts molekulāro konstanšu vai PEL veidā ir nepieciešams novēroto pāreju identificēšanai, kas, savukārt, ir vajadzīgs turpmākiem ierosināto stāvokļu pētījumiem. Zināšanas par pamatstāvokļa potenciālās enerģijas likni arī atļauj uzkonstruēt tā saukto diferences potenciālu no *ab initio* PEL [4]. Daudzos gadījumos šis diferences potenciāls ir ievērojami labāks tuvinājums ierosināto stāvokļu PEL nekā tīrs *ab initio*. Divatomu molekulu pētījumi sniedz arī informāciju par ierosināto elektronisko stāvokļu mijiedarbību no novērotām perturbācijām spektros [5]. Piemēram, tādas parādības kā Λ-sašķelšanās novērojumi ļauj izmērīt molekulāras ¹Π ~ ¹Σ[±] mijiedarbības lielumu, dodot būtiski jaunu ieskatu ne tikai izolētā ¹Π stāvokļa, bet visa ¹Π ~ ¹Σ[±] kompleksa struktūrā.

Īpaši nozīmīgi ir pamatstāvokļa un zemākā tripleta stāvokļa pētījumi tuvu pie asimptotas. Tā iemesls ir otrs sārnu metālu dimēru izpētes lauks — *auksto molekulu veidošana*. Šobrīd daudzu zinātnieku mērķis atomu un molekulu fizikas, fizikālās ķīmijas un ķīmiskās fizikas jomā ir superauksto¹ polāro molekulu izveidošana (sk. speciālo Eur. Phys. J. D laidieni par aukstām molekulām [6] un atsauces tajā). Intereses iemesls ir šo molekulu īpašības, kuras nav iegūstamas auksto atomu gadījumā. Tas īpaši attiecas uz heteronukleārām molekulām, kurām ir pastāvīgs dipola moments. Superauksto molekulu izveide ir aktuāla tādiem zinātnes virzieniem kā: ķīmisko reakciju un sadursmju kontrole (superauksta ķīmija) [7]; molekulārās Bozes–Eiņšteinā kondensācijas un Fermi deģenerācijas novērojumi; augstās izšķirtspējas molekulārā spektroskopija; fundamentālo teoriju pārbaude, piemēram, elektrona pastāvīga elektriskā momenta meklējumi [8, 9]; kvantu skaitlošana, izmantojot sakārtotus molekulārus dipolus kā kubitus [10], utt. Auksto molekulu izveides shēmas izvēle izrādās atkarīga no *precīzas spektroskopiskās informācijas* par molekulām un no *aktīvās sadarbības starp teoriju un eksperimentu* (sk. [11, 12] un atsauces tajās).

Heteronukleārās divatomu molekulas ir interesanti objekti arī lietišķai zinātnei. Piemēram, var minēt daudzsološo polāro divatomu molekulu, īpaši ¹Π stāvokļos, pielietojumu jutīgai bezkontakta ārējā elektriskā lauka zondēšanai un kartēšanai, novērojot izmaiņas lāzera inducētā fluorescencē, kuru iemesls ir pārbības samaisīšanās kvazilineāra Štarka efekta dēļ [13, 14].

¹Par “aukstām” parasti sauc molekulas ar kustības temperatūru zem 1 K, par “superaukstām” — zem 1 mK.



Zīmējums 1. NaRb [18] un NaCs [19] molekulu zemo elektronisko stāvokļu singleta un tripleta potenciālās enerģijas līknes no *ab initio* rēķiniem.

Pētījuma objekti un mērķi

Šī promocijas darba **pētījuma objekti** ir **NaRb** un **NaCs** molekulas. Tās tika izvēlētas, lai apmierinātu pieprasījumu pēc precīzas spektroskopiskās informācijas par šo molekulu elektroniskajiem stāvokļiem. Pateicoties augošai interesei par auksto sadursmju eksperimentiem ar Na-Rb [15, 16] un Na-Cs [17] atomu pāriem, īpaši interesanti ir šo molekulu pamatstāvokļi. Arī *ab initio* aprēķiniem [18, 19, 4] ir nepieciešams salīdzinājums ar ticamiem eksperimentāliem datiem.

Tāpēc tika izvirzīti sekojoši promocijas darba galvenie **mērķi**:

1. Iegūt NaRb molekulas $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļu precīzas empīriskās potenciālās enerģijas līknes (PEL) plašā starpkodolu attālumu diapazonā un ievērot analizē šo stāvokļu mijiedarbību supersīkstruktūras samaisīšanas dēļ.
2. Iegūt NaRb molekulas $C^1\Sigma^+$ stāvokļa precīzo empīrisko PEL.
3. Iegūt NaRb molekulas $D^1\Pi$ stāvokļa precīzo empīrisko PEL; izpētīt Λ -sašķelšanos šajā stāvoklī.
4. Iegūt NaCs molekulas $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļu precīzas empīriskās PEL plašā starpkodolu attālumu diapazonā; ievērot analizē šo stāvokļu mijiedarbību supersīkstruktūras samaisīšanas dēļ.

Metode un uzdevumi

Kā **metode** šo mērķu sasniegšanai tika izvēlēta *lāzera inducētās fluorescences* (LIF) metode. Tika noformulēti sekojoši darba **uzdevumi**:

1. Sagatavot eksperimentālo iekārtu LIF eksperimentiem ar NaRb un NaCs molekulām.
2. Ierosināt elektroniskās pārejas NaRb un NaCs molekulās starp atbilstošiem stāvokļiem, lietojot dažādus lāzera starojuma avotus.
3. Veikt svārstību un rotāciju kvantu skaitļu, kā arī izotopomēra identificēšanu elektroniskos spektros novērotām progresijām, kā arī rotācijas relaksācijas pārejām. NaRb molekulas $D^1\Pi$ stāvokļa gadījumā analizēt arī novēroto Λ -sašķelšanos.
4. Veikt eksperimentālo datu aproksimāciju ar potenciālās enerģijas līkņu palīdzību. Analizēt iegūto potenciālu kvalitāti un salīdzināt ar pieejamiem *ab initio* aprēķinu datiem.

Lai īstenotu šos uzdevumus, tika veikti vairāki eksperimenti. Pirmie eksperimenti (NaRb molekulas $X^1\Sigma^+$ stāvoklis) veikti Rīgā, Molekulu optiskās polarizācijas laboratorijā (vadītājs prof. R. Ferbers), Atomfizikas un spektroskopijas institūtā, Latvijas Universitātē. Tālākie eksperimenti veikti ar augstas izšķirtspējas Furjē transformācijas spektrometru prof. E. Tīmana laboratorijā, Kvantu optikas institūtā, Hanoveras Universitātē.

Promocijas darba struktūra ir sekojoša. Otrajā nodaļā ir sniegts īss veikto pētījumu teorētiskais pamatojums. Trešajā nodaļā ir aprakstītas izmantotās eksperimentālās iekārtas. Ceturtajā nodaļā ir apkopoti rezultāti, kas attiecas uz NaRb molekulas $X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$, $D^1\Pi$ un $C^1\Sigma^+$ elektroniskajiem stāvokļiem, bet piektā nodaļā ir veltīta NaCs $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļiem. Rezultāti un secinājumi ir doti pēdējā nodaļā.

Publikācijas

Šī promocijas darba galvenie rezultāti ir izklāstīti sekojošos zinātniskos darbos:

- [dis1] **O. Docenko**, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E.A. Pazyuk and A.V. Stolyarov, *Experimental studies of the NaRb ground state potential up to $v'' = 76$ level*, Physical Review A 66, 052508 (2002).
- [dis2] **O. Docenko**, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Potential of the ground state of NaRb*, Physical Review A 69, 042503 (2004).
- [dis3] A. Pashov, **O. Docenko**, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel, E. Tiemann, *Potentials for modeling cold collisions between Na ($3S$) and Rb ($5S$) atoms*, Physical Review A 72, 062505 (2005).
- [dis4] W. Jastrzebski, P. Kortyka, P. Kowalczyk, **O. Docenko**, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, E. Tiemann, *Accurate characterisation of the $C(3)^1\Sigma^+$ state of the NaRb molecule*, European Physical Journal D 36, 57-65 (2005).
- [dis5] **O. Docenko**, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, E. Tiemann, *The $D^1\Pi$ state of the NaRb molecule*, European Physical Journal D 36, 49-55 (2005).
- [dis6] **O. Docenko**, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, E. Tiemann, *Spectroscopic studies of NaCs for the ground state asymptote of Na + Cs pairs*, European Physical Journal D 31, 205-211 (2004).

Iegūtie rezultāti ir prezentēti vairākās starptautiskās konferencēs, kas ir atpoguļots sekojošās konferenču tēzēs:

- **O. Docenko**, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E.A. Pazyuk and A.V. Stolyarov, *Laser induced fluorescence studies of the NaRb molecule ground state up to $v'' = 76$* , in Abstracts of the 34th EGAS Conference (Sofia, Bulgaria, July 9-12, 2002), 26C, p. 80-81.
- **O. Docenko**, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk and A. V. Stolyarov, *Spectroscopic studies of the NaRb ground state up to near - dissociation limit*, in Abstracts of the 17th International Conference on High Resolution Spectroscopy (Prague, Czech Republic, September 1-5, 2002) p. 185.

- **O. Docenko**, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, E. Tiemann, *Fourier-transform spectroscopy of NaRb*, 35th EGAS conference, in Abstracts of the 35th EGAS Conference (Brussels, Belgium, July 15-18, 2003), 27B, p. 65.
- **O. Docenko**, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, E. Tiemann, *Fourier-transform spectroscopy studies of the NaRb molecule*, in Abstracts of the workshop Non-destructive electric field imaging and high-frequency plasma applications for nanoscale surface treatment (Riga, August 21-22, 2003), p.10.
- **O. Docenko**, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *The $D^1\Pi$ state of the NaRb molecule*, in Abstracts of the ECAMP 8 conference (Rennes, France, July 6-10, 2004), 28F, vol. 2, p. 43.
- **O. Docenko**, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *The $a^3\Sigma^+$ state of the NaRb molecule*, in Abstracts of the ECAMP 8 conference, 28F, vol. 2, p. 44.
- **O. Docenko**, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *The ground state of NaCs*, in Abstracts of the ECAMP 8 conference, 28F, vol. 2, p. 45.
- W. Jastrzebski, P. Kortyka, P. Kowalczyk, **O. Docenko**, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *The accurate $C^1\Sigma^+$ state potential of the NaRb molecule*, in Abstracts of the ECAMP 8 conference, 28F, vol. 2, p. 85.
- H. Knöckel, **O. Docenko**, E. Zaharova, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, and E. Tiemann, *Spectroscopic studies of the NaCs triplet ground state*, in Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Berlin, March 4-9, 2005), p. 70.
- **O. Docenko**, J. Zaharova, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, E. Tiemann, *The $a^3\Sigma^+$ state of the NaCs molecule*, in Abstracts of the 37th EGAS Conference (Dublin, Ireland, August 3-6, 2005), 29I, p. 189.

Eksperimentālā iekārta

Trešā nodaļa ir veltīta eksperimentālo iekārtu aprakstam. Tā ir sadalīta divās daļās, kurās aprakstītas iekārtas, kas tika izmantotas eksperimentos Latvijas Universitātē un Hanoveras Universitātē.

Latvijas Universitātē veiktajos eksperimentos lāzera inducētā fluorescence (LIF) tika ierosināta ar Ar^+ lāzeru (*Spectra Physics 171*), kas tika darbināts vienmodas režīmā, viļņa garums 514.5 nm. LIF tika disperģēta ar dubultā monohromatora *DFS-12* palīdzību ar izšķirtspēju 1200 spraugas uz milimetru un apgriezto dispersiju 5 Å/mm pirmajā difrakcijas kārtā, kas nodrošināja 0.2 Å izšķirtspēju pie ne pārāk šaurām spraugām. Fluorescences progresijas tika reģistrētās līdz pat 680 nm ar fotoelektronu daudzkārsotāju *FEU-79*, kas strādāja fotonu skaitīšanas režīmā. Vienlaicīgi reģistrētās argona un neona izlādes līnijas kalpoja par frekvences standartiem. Vidējā LIF spektrālīniju pozīcijas nenoteiktība bija ap 0.1 cm^{-1} . NaRb molekulas tika veidotas no 4:1 (svara daļas) dabiskā rubīdija (tas satur 72% ^{85}Rb un 28% ^{87}Rb) un nātrija maisījumā sārnu metālu izturīgā stikla šūnā. Mērījumi tika veikti temperatūrā ap 550 K. Šūnas karsēšana tika veikta pretestības krāsnī atsevišķi tās augšējai un apakšējai daļai, pie kam tika nodrošināta par 20 K augstāka temperatūra augšējā daļā, lai nepieļautu metālu kondensāciju stikla šūnās tajā.

Hanoverā veiktajos eksperimentos molekulu sagatavošanai tika izmantota “heat-pipe” (karstās caurules) krāsns vai metāla šūna. Vienas daļas heat-pipe krāsns tika izgatavots no nerūsējošā tērauda caurules. Tās iekšējā puse pārklāta ar smalku metāla tīkliņu. Caurules gali aizvērti ar stikla lodziņiem ar pretatstarojošu pārklājumu. Caurules galus dzesēja ar tekošu ūdeni. Lai nepieļautu sārnu metālu atomu kondensāciju uz lodziņiem, tika izmantota bufera gāze — argons.

Lai izveidotos NaRb molekulas, heat-pipe caurulē tika karsēti 5 g Na un 10 g Rb (ar dabisko izotopu sadalījumu) no *Alfa Aesar*. Tipiskās krāsns darba temperatūras bija 560-600 K un Ar bufera gāzes spiediens ap 2 mbar.

Eksperimentiem ar NaCs molekulām tika izstrādāta speciāla metāla šūna, lai nodrošinātu drošību strādājot ar Cs metālu. Šādas šūnas priekšrocības, salīdzinot ar parasto heat-pipe krāsni, ir drošāka metāla ielādes procedūra, iespēja aprobežoties ar mazākiem metālu daudzumiem, kā arī iespēja strādāt bez bufera gāzes. Parasti šūna tika karsēta līdz 550–600 K temperatūrai un eksperimenti veikti bez bufera gāzes. Diemžēl pēc aptuveni 20 darba stundām atklājās, ka šūnas safīra lodziņos ir noplūde. Ilgākiem eksperimentāliem pētījumiem tika izgatavota līdzīga aprakstītajai heat-pipe krāsns ar īsu metāla konteineru, kas pielodēts pie centrālas caurules daļas drošai Cs ielādei krāsnī. Tajā tika ievietots 5 g Cs un aptuveni 10 g Na. Tipiskās krāsns darba temperatūras bija 560–600 K un Ar bufera gāzes spiediens ap 3 mbar.

Eksperimentos tika izmantoti vairāki nepārtraukta starojuma lāzeru tipi:

1. Ar⁺ lāzers (*Spectra Physics BeamLok 2060*), kas ģenerē starojumu ar viļņa garumu 514.5, 501.7, 496.5, 488.0, 476.5 nm daudzmodu (tipiskā jauda 0.5-3 W) un vienmodas režīmā (tipiska jauda 100-500 mW).
2. Skanējams vienmodas, dubultfrekvences Nd:YAG lāzers ar tipisko jaudu 70 mW pie 532.2 nm. Skanēšanas diapazons ap 3 cm⁻¹.
3. Riņķa krāsvielu lāzers *Coherent 699-21* ar Rodamīna 6G krāsvielu (skanēšanas diapazons 550–590 nm, maksimums pie 560 nm) ar jaudu ap 100 mW. Tiek pumpēts ar dubultfrekvences Nd:YAG lāzeru (*Verdi, Coherent*).
4. Lineārs krāsvielu lāzers *Coherent 599* ar DCM krāsvielu (skanēšanas diapazons 610–695 nm, maksimums pie 645 nm) ar jaudu ap 70 mW. Tiek pumpēts ar Ar⁺ lāzeru.

LIF tika analizēta ar Furjē transformācijas spektrometru *Bruker Optics IFS 120*. Tas darbojas (atbilstoši nomainot optikas elementus un detektorus) spektrālā diapazonā no 63200 cm⁻¹ ultravioletā daļā līdz 450 cm⁻¹ infrasarkanā daļā. Tas ļauj iegūt relatīvo precizitāti labāku par $5 \cdot 10^{-8} \sigma$ un absolūto precizitāti labāku par $5 \cdot 10^{-7} \sigma$, kur σ ir starojuma frekvence viļņa skaitļos. Spektrālā rajonā ap 20000 cm⁻¹ tas atbilst 0.001 cm⁻¹ un 0.01 cm⁻¹ precizitātei.

LIF signāls tika registrēts ar *Hamamatsu R928* fotoelektronu daudzkārsotāju vai silīcija diodi atkarībā no spektrālā rajona. Spektrometra skanēšanas ceļš tika izvēlēts tā, lai sasniegtu tipisko izšķirtspēju 0.0115 – 0.03 cm⁻¹. Tipiskais mērījumu skaits vidējošanai sastādīja no 10 līdz 20. Lai izslēgtu detektora apgaismošanu ar He-Ne lāzeru, ko izmantoja spektrometra kalibrēšanai, tika izmantots *NOTCH* interferences filtrs ar 8 nm platumu pusaugstumā. Labākas signāla–trokšņa attiecības sasniegšanai dažī spektri tika uzņemti ar papildus krāsu stiklu vai interferences filtriem novērotās spektra daļas sašaurināšanai.

NaRb molekula

Ceturtnā nodaļa ir veltīta NaRb molekulas pētījumiem. **Pirmajā apakšnodaļā** dots literatūras datu apskats par šo molekulu. Uzsākot šo darbu, informācija par NaRb elektroniskiem stāvokļiem bija galvenokārt fragmentāra, un tās precizitāte bija nepietiekama mūsdienu spektroskopijas un auksto sadursmju fizikas prasībām. Pieejamās informācijas par X¹Σ⁺ stāvokli precizitāte bija augsta, taču tā bija ierobežota ar $v'' < 30$ un zemām J'' vērtībām [20]. Zemākais tripleta stāvoklis a³Σ⁺ bija izpētīts plašā diapazonā, taču ar nepietiekošu precizitāti [21]. D¹Π stāvoklis bija pētīts ierobežotā kvantu skaitļu diapazonā ar zemu precizitāti [4]. C¹Σ⁺ stāvoklis vēl nekad nebija novērots.

NaRb X¹Σ⁺ stāvoklis: eksperimenti Latvijas Universitātē

Otrā apakšnodaļa ir veltīta X¹Σ⁺ stāvokļa pētījumiem, kas veikti Latvijas Universitātē [dis1].

NaRb molekulas B¹Π un D¹Π stāvokļu pastāvīgo elektrisko dipola momentu un q faktoru pētījumos Latvijas Universitātē [22, 4] tika konstatēts, ka informācija par X¹Σ⁺ pamatstāvokli ir nepietiekoša, tāpēc tika izvirzīts **mērķis** — iegūt X¹Σ⁺ stāvokļa potenciālu, kas būtu pielietojams plašā svārstību-rotācijas kvantu skaitļu diapazonā.

Parasti, lai paplašinātu pamatstāvokļa svārstību līmeņu v'' diapazonu, kas ir novērojami fluorescencē, izmanto A–X vai C–X pārejas B–X pāreju vietā. Šajā pētījumā mēs izmantojām izdevību ierosināt augstus C¹Σ⁺ stāvokļa svārstību līmeņus tiešajās C¹Σ⁺ ← X¹Σ⁺ pārejās un izmantot redzamo relaksācijas emisiju. Eksperimentos C¹Σ⁺ → X¹Σ⁺ progresiju ierosmei tika izmantota Ar⁺ lāzera 514.5 nm līnija. Tika novērotas progresijas līdz pat $v'' = 76$, nodrošinot datus par svārstību līmeņiem ar $v'' > 30$. Kopumā bija pierēģistrētas un identificētas piecas C¹Σ⁺ → X¹Σ⁺ fluorescences progresijas.

X¹Σ⁺ stāvokļa analīzē izmantotā termu enerģiju kopa sastāvēja no trim daļām. Pirmā saturēja šajā eksperimentā izmērītās 302 līmeņu enerģijas līmeņiem $v'' \in [24, 76]$; $J'' \in [12, 64]$ Na⁸⁵Rb un Na⁸⁷Rb molekulās. Otrā daļa satur 44 augstas precizitātes (0.003 cm⁻¹) līmeņu enerģijas $v'' \in [5, 30]$; $J'' = 10, 12$ Na⁸⁵Rb molekulā no darba [20]. Trešā daļa sastāv no 8 līmeņu enerģijām $v'' \in [0, 3]$; $J'' = 10, 12$ Na⁸⁵Rb molekulā, kas aprēķinātas izmantojot G_v , B_v , D_v un H_v molekulārās konstantes no darba [21] (precizitāte 0.003 cm⁻¹).

Eksperimentālās termu enerģijas NaRb molekulā tika aproksimētas ar Danhema izvirzījumu. Iegūtie $G(v'')$ un $B(v'')$ ļāva uzkonstruēt RKR potenciālu līdz pat pēdējam novērotajam līmenim $v'' = 76$. Potenciāla iekšējā sienā tika konstatēti nefizikālie kropļojumi pie $v'' \geq 55$. Tas liecina, ka iegūtās svārstību un rotācijas konstantes nav pašsaskaņotas augšējiem svārstību līmeņiem rotācijas un centrālās konstantu stipras korelācijas dēļ. Kropļošanās problēma tika atrisināta, izmantojot eksponenciālo iekšējās potenciāla sienas ekstrapolāciju un atbilstošu ārējās sienas korekciju. Eksperimentālo un teorētisko datu kopu saskaņotai izmantošanai mēs pielietojām Morzes-Lenarda-Džonsa (MLJ) potenciāla [23] konstruēšanu ar tiešo potenciālu piedzīšanas metodi:

$$U_{MLJ}(R) = D_e \left[1 - \left(\frac{R_e}{R} \right)^n \exp[-\beta_{MLJ}(z)z] \right]^2. \quad (1)$$

Pakāpes rādītāja vērtība $n = 6$ nodrošina pareizo tāldarbības uzvedību NaRb molekulas X¹Σ⁺ pamatstāvoklim $U(R) \sim D_e - C_6/R^6$, disociējošam uz diviem atomiem ¹S stāvokļos. Eksperimentāli novēroto enerģiju apgabalā eksponentes parametrs $\beta(z)$ ir aproksimēts ar parastu polinomiālo izvirzījumu $\sum_{m=0}^M \beta_m z^m$. C_6 vērtība ir ņemta no teorētiskajiem aprēķiniem [24]. Par robežpunktu tika izvēlēts $R_M = 11$ Å, kas ir tuvu pēdējā novērotā līmeņa $v'' = 76$ ārējam pagrieziena punktam. Līdzsvara starpkodolu attālums R_e , polinomiālie koeficienti β_m ($m \in [0, 9]$), kā arī minēto piecu LIF sēriju augšējo līmeņu enerģijas tika piedzīti svērtās nelineārās mazāko kvadrātu metodes gaitā. Iegūtais MLJ potenciāls spēj reproducēt zemo J līmeņu enerģijas no darbiem [20, 21] ar vidējo kvadrātisko novirzi 0.004 cm⁻¹, savukārt mūsu iegūtās eksperimentālās enerģijas ar 0.1 cm⁻¹.

Rezultāti un secinājumi

1. Pirmoreiz tika iegūti LIF spektri uz NaRb X¹Σ⁺ pamatstāvokli līdz $v'' = 76$ lietojot C¹Σ⁺ → X¹Σ⁺ pārejas. Datu kopa sastāv no 300 pārejām uz Na⁸⁵Rb un Na⁸⁷Rb pamatstāvokļa līmeņiem diapazonā $v'' = 24-76$, $J'' = 12-64$ ar tipisko nenoteiktību 0.1 cm⁻¹. Pēdējais novērotais līmenis ir ($v'' = 76$, $J'' = 27$).
2. Pārejas frekvences kopā ar literatūras datiem tika izmantotas tiešai MLJ potenciāla enerģijas liknes piedzīšanai. Rezultējošais potenciāls apraksta iegūtos datus ar r.m.s.=0.1 cm⁻¹. Eksperimentālā PEL apraksta 99.85% no potenciāla bedres dziļuma. Termu enerģijas tika aproksimētas arī ar Danhema izvirzījumu un RKR potenciālu.
3. MLJ potenciāls atļāva mums gludi savienot iepriekšējās augstās izšķirtspējas eksperimentālās termu enerģijas vērtības, kas zināmas potenciāla bedres apakšā, ar tāldarbības potenciālu, izmantojot mūsu novērojumus pilnīgi pārklāto vidējo v'' rajonu. Neskatoties uz mērījumu ne īpaši augstu

precizitāti, iegūtais MLJ potenciāls NaRb $X^1\Sigma^+$ pamatstāvokļa $v'' \gtrsim 35$ rajonā ir precīzāks, nekā iepriekšējais hibridpotenciāls [31].

4. Jauni augstas precizitātes dati paplašinātā rotācijas līmeņu diapazonā būtu vēlamī pamatstāvokļa potenciāla būtiskai uzlabošanai.
5. Eksperimentos pirmo reizi novērots $C^1\Sigma^+$ stāvoklis. Rotācijas kvantu skaitļi un izotopi tika identificēti pieciem novērotiem līmeņiem.

NaRb $X^1\Sigma^+$ stāvoklis: eksperimenti Hanoveras Universitātē

Trešā apakšnodaļa ir veltīta Hanoveras Universitātē veiktajiem $X^1\Sigma^+$ stāvokļa pētījumiem. Šajos eksperimentos NaRb molekulas arī tika pētītas ar LIF metodi, taču pastāv divas svarīgas atšķirības, salīdzinot ar Rīgas eksperimentiem: molekulu veidošana “heat-pipe” krāsnī un fluorescences analīze ar Furjē transformācijas spektrometru (FTS). Hanoveras laboratorijas nozīmīga priekšrocība ir arī pieejamo lāzeru avotu daudzveidība.

Ar^+ lāzera 514.5, 501.7, 496.5, 488.0 un 476.5 nm līnijas inducēja galvenokārt $D^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ pārejas NaRb. Kopā ar $D \leftarrow X$ joslu, 514.5 nm līnija ierosina arī pārejas $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ sistēmā NaRb molekulā, kā bija konstatēts eksperimentos Rīgā [dis1]. Ar^+ lāzera līnija 501.7 nm arī ierosina C stāvokli, bet fluorescence ir ļoti vāja. Tika identificēta tikai viena progresija. Nd:YAG lāzers, kura frekvence tika mainīta intervālā no 18787.25 cm^{-1} līdz 18788.44 cm^{-1} , ierosina $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ un $D^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ sistēmas NaRb. Krāsvielu lāzers ar Rh6G krāsvielu ierosina $B^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ pārejas, kā arī vājas pārejas $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ sistēmā, un tika lietots divu iemeslu dēļ: lai paplašinātu informāciju par pamatstāvokļa līmeņiem un ierosinātu $B^1\Pi$ stāvokļa līmeņus ar ievērojamu tripleta piemaisījumu tuvu $c^3\Sigma^+$ un $b^3\Pi$ stāvokļu perturbācijas dēļ [21, 25]. Tiešām, mainot krāsvielu lāzera frekvenci no 16729 cm^{-1} līdz 16965 cm^{-1} , mēs atradām lielu skaitu frekvenču, pie kurām kopā ar $B \rightarrow X$ pārejām ap 12000 cm^{-1} parādījās otrā fluorescences josla. Šīs joslas analīze apstiprināja, ka tajā tiek novērotas pārejas uz $a^3\Sigma^+$ tripleta stāvokli.

Uzņemto spektru identificēšana bija vienkāršota, izmantojot eksperimentos Rīgā iegūto MLJ potenciālu. Vispirms tika identificēti spektri, kas inducēti ar Ar^+ lāzeru, jo tie bija daļēji zināmi no zemas izšķirtspējas mērījumiem [26, 22, 4, dis1]. Iepriekšējos pētījumos iegūtu piecu $C \rightarrow X$ progresiju identificēšana apstiprinājās. Identificēšanas procedūra bija daudz ātrāka nekā monohromatora datu gadījumā, pateicoties FTS datu augstai precizitātei. Kopējais datu masīvs sastāv no vairāk nekā 6150 pārejām $Na^{85}Rb$ un 2650 $Na^{87}Rb$ izotopomēros.

Abu NaRb izotopomēru pamatstāvokļi adiabatiskajā tuvinājumā tika aprakstīti ar vienu potenciālās enerģijas likni (PEL). Potenciāls tika uzkonstruēts ar apgrieztās perturbācijas pieejas (*inverted perturbation approach*, IPA) metodi kā punktu kopa $\{R_i, U(R_i)\}$, kuri tika savienoti ar kubiskā splaina funkciju [27]. Lai izslēgtu nenoteiktību, kas saistīta ar ierosināta stāvokļa līmeņu enerģijām, pamatstāvokļa potenciāls tika piedzīts pie novērotajām starpībām starp pamatstāvokļa līmeņiem [28]. Tipiskā novēroto līniju eksperimentālā nenoteiktība bija 0.003 cm^{-1} . Starpkodolu attālumiem R , lielākiem par savienojuma punktu R_{out} , mēs pielietojām dispersijas izteiksmi

$$U(R) = D_e - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (2)$$

ar koeficientiem C_6 un C_8 no darbiem [29, 30]. Savienojuma punkts R_{out} un parametri D_e un C_{10} tika piedzīti, lai nodrošinātu gludu savienojumu ar splaina-punktveida potenciālu. Galīga iegūtā potenciāla parametru kopa sastāv no 51 punkta.

Rezultāti un secinājumi

1. Pirmoreiz ar FTS metodi tika iegūti augstas izšķirtspējas LIF spektri uz NaRb $X^1\Sigma^+$ pamatstāvokli. Datu kopa sastāv no vairāk nekā 6150 pārejām uz $Na^{85}Rb$ un 2650 uz $Na^{87}Rb$ pamatstāvokļa līmeņiem diapazonā $J'' = 1 - 200$, $v'' = 0 - 76$, ar tipisko nenoteiktību 0.003 cm^{-1} .

2. Pārejas frekvences tika izmantotas splaina-punktveida potenciāla iegūšanai. Iegūtais potenciāls apraksta vairāk nekā 43300 starpības starp abu izotopomēru 4090 enerģijas līmeņiem ar standartnovirzi $\sigma=0.0031 \text{ cm}^{-1}$ un normēto standartnovirzi of $\bar{\sigma}=0.70$.
3. Eksperimentālā PEL apraksta 99.85% no potenciāla bedres dziļuma. Pēdējā novērotā līmeņa ($v'' = 76$, $J'' = 27$) klasiskais pagrieziena punkts ir ap 12.4 \AA , un šis līmenis atrodas aptuveni 4.5 cm^{-1} zem asimptotas.
4. Eksperimentālās termu enerģijas tika aproksimētas arī ar Danhema izvīzījumu. Danhema koeficienti apraksta eksperimentālo termu enerģijas ar standartnovirzi $\sigma = 0.003 \text{ cm}^{-1}$ un normēto standartnovirzi $\bar{\sigma} = 0.84$.

Saistīta NaRb $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļu analīze

Ceturrtā apakšnodala ir veltīta NaRb $a^3\Sigma^+$ stāvokļa pētījumiem un saistītai NaRb $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļu analīzei [dis3]. Eksperimentālo datu par NaRb zemāko tripleta stāvokli $a^3\Sigma^+$ līdz šim bija maz [20], vai arī tie bija iegūti ar zemu izšķirtspēju [21]. Šo pētījumu **mērķis** bija divējāds: paplašināt eksperimentālo informāciju par tripleta $a^3\Sigma^+$ stāvokli un savākt datus tuvu pamatstāvokļa asimptotai, sk. 1.a zīm. Tas atļāu uzkonstruēt labākus $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļu potenciālus pie lielākiem starpkodolu attālumiem. Veidojot atbilstošu problēmas hamiltoniānu, ir jāņem vērā, ka stāvokļi $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ ir saistīti ar supersikstruktūras mijiedarbību, kas visvājāk saistītiem līmeņiem ir ar tādu pašu lieluma kārtu, kā saites enerģija. Tādējādi, tuvu disociācijai šie stāvokļi zaudē savu singleta vai tripleta raksturu, un ir jāpielieto saistīto kanālu apraksts (*coupled channels treatment*).

Labi zināma metode, kā iekļūt tripleta stāvokļos no singleta, ir ierosināt tādu singleta stāvokli, kas ir perturbēts ar tripleta molekulāriem stāvokļiem (piemēram, caur spin-orbitālo mijiedarbību). Tādas samaisīšanās gadījumi starp $B^1\Pi$, $b^3\Pi$ un $c^3\Sigma^+$ stāvokļu līmeņiem NaRb ir minēti darbos [21, 25]. Tāpēc mēs izmantojam Rodamīna 6G vienmodas krāsvielu lāzeru $B^1\Pi$, $b^3\Pi$ un $c^3\Sigma^+$ kompleksa līmeņu ierosināšanai.

Novēroto spektru identificēšana tika veikta, pielietojot $a^3\Sigma^+$ stāvokļa hibrīdpotenciālu no darba [31], kas tika konstruēts, balstoties uz Katō grupas eksperimentālajiem datiem [21]. Kur iespējams, identificēšana tika pārbaudīta, atrodot atbilstošu $B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ pāreju, vai arī pārbaudot lāzera rezonansi B-X pārejā. Izotopomēru atpazīšana bija vienkāršota, pateicoties daļēji izšķirtai tripletu līniju supersikstruktūrai.

Lai novērotu pārejas uz vāji saistītiem singleta un tripleta stāvokļa līmeņiem, mēs izmantojam Hunda saites nomaiņas efektu pie lieliem starpkodolu attālumiem (*long-range changeover*). Tā būtība ir sekojoša: tuvu asimptotai Hunda gadījuma (*a*) un (*b*) elektroniskie stāvokļi pāriet uz Hunda (*c*) gadījumu un, visbeidzot, uz Hunda (*e*) gadījumu, kad elektroniskie leņķiskie momenti zaudē stipru saikni ar molekulāro asi. Tas nozīmē, ka $c^3\Sigma^+$ stāvoklis pie lieliem starpkodolu attālumiem kļūst par sajaukto stāvokli ar tripleta un singleta raksturu, ļaujot notikt pārejām uz $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļiem. Eksperimentos mēs novērojām vairākus spektrus, kuri tika interpretēti ar šādu Hunda saites izmaiņas efektu. Tas ļāva savākt plašu informāciju par $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļu līmeņiem, tuviem asimptotai.

Kopējais $a^3\Sigma^+$ stāvokļa datu lauks sastāv no vairāk nekā 900 pārejas frekvencēm uz 490 enerģijas līmeņiem Na^{85}Rb un Na^{87}Rb molekulās. Tipiskā eksperimentālā nenoteiktība ir 0.003 cm^{-1} . Datu masīvs $X^1\Sigma^+$ stāvoklim, kas iegūts iepriekšējos pētījumos [dis2], tika atbilstoši palielināts par aptuveni 250 pārejām, ieskaitot apmēram 150 jaunu līmeņu.

Brīva no supersikstruktūras (SSS) tripleta stāvokļa līmeņa pozīcija ir nobīdīta attiecībā pret SSS centrālo komponenti par 0.017 cm^{-1} Na^{85}Rb molekulā un par 0.062 cm^{-1} Na^{87}Rb molekulā. Ievērojot šīs korekcijas, tika iegūti potenciāli bez SSS korekcijām.

Analīzes pirmajā posmā novērojumu $a^3\Sigma^+$ stāvoklī aprakstam mēs pielietojām viena potenciāla pieeju. SSS koriģētie līmeņi tika izmantoti $a^3\Sigma^+$ stāvokļa potenciāla uzkonstruēšanai līdzīgi $X^1\Sigma^+$ stāvokļa gadījumam. Izmantojot izotopisko efektu, mēs izmainījām svārstību numerāciju $a^3\Sigma^+$ stāvoklī (*v* tika palielināts par 1), salīdzinot ar pirmoreiz noteikto darbā [21].

$X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļu potenciāli gala variantā bija noteikti ar saistīto kanālu analīzi, ievērojot stāvokļu SSS mijiedarbību. Lieliem starpkodolu attālumiem (lielākiem nekā 11 Å) tika pielietota standarta molekulāro potenciālu tāldarbības potenciāla izteiksme:

$$U_{LR}(R) = D - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \pm E_{ex}, \quad (3)$$

kur apmaiņas enerģija ir

$$E_{ex} = A_{ex}R^\gamma \exp(-\beta R). \quad (4)$$

Šeit D ir atomārās asimptotas enerģija relatīvi pret $X^1\Sigma^+$ stāvokļa minimumu. Tā sakrīt ar sī stāvokļa disociācijas enerģiju D_e^X . Apmaiņas enerģija ir atgrūdoša tripleta stāvoklim (plusa zīme vienādojumā (3)) un pievelkoša singleta stāvoklim (mīnusa zīme). Visi parametri vienādojumos (3,4) ir vienādi $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļos.

Molekulāras SSS analīze parādīja, ka tā nav atkarīga no vibrācijas un rotācijas kvantu skaitļiem un saskan ar atomāro vērtību, tāpēc mijiedarbības, kas saista $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļus, var tikt modelētas ar atbilstošu atomu supersikstruktūras sašķelšanos. Pilnais hamiltoniāns satur divu atomu relatīvās kustības kinētiskās enerģijas operatoru, Borna-Openheimera $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļu potenciālus, supersikstruktūras kontakta mijiedarbību Na un Rb atomam un kodolu rotāciju. Vāju magnētisko spina spina un otrās kārtas spina-orbitālo mijiedarbību šajā gadījumā var neievērot, tā kļūst svarīga tikai gadījumā, kad vāji saistīto līmeņu enerģiju noteikšanas precizitāte sasniedz dažus megahercus (10^{-4} cm $^{-1}$). Šādi aprēķini ir sīkāk aprakstīti darbā [32] Na₂ molekulas gadījumā. Saistīto kanālu programma, kas ir lietota šajā darbā, ir bāzēta uz Furjē režģa hamiltoniāna metodes (*Fourier Grid Hamiltonian method*) [33].

Pirmie saistīto kanālu aprēķini ar potenciālās enerģijas līknēm, kas iegūtas viena potenciāla analīzē, parādīja, ka izrēķināto līmeņu pozīcijas nobīde attiecībā pret neperturbētiem, t.i. viena potenciāla īpašvērtībām, pārsniedz eksperimentālo kļūdu līmeņiem $v_X \geq 74$ $X^1\Sigma^+$ stāvoklī un $v_a \geq 14$ $a^3\Sigma^+$ stāvoklī. Visstiprāk ir sajaukšanās starp $v_X = 76$ $X^1\Sigma^+$ stāvoklī un $v_a = 16$ $a^3\Sigma^+$ stāvoklī, kas sakrīt ar mūsu SSS novērojumiem. Šo līmeņu nobīde sajaukšanās dēļ ir ar kārtu 0.02 cm $^{-1}$. Pamatā, tomēr, SSS aina saglabājas un līmeņi, lai arī nobīdīti, joprojām var tikt klasificēti kā singleti vai tripleti pētāmajā apgabālā.

Saistīto kanālu un potenciālu piedzišanas procedūras rezultātā tika iegūti potenciāli, kas ir doti 1. tabulā. Lai novērtētu piedzīto potenciālu kvalitāti, papildus eksperimentālām datu kopām, tika izveidots jauns kombinēts datu masīvs. Tas satur visas pārejas uz augstiem abu stāvokļu svārstību līmeņiem ($v_X \geq 74$ un $v_a \geq 14$). Diferences starp šo pāreju frekvencēm tika izskaitļotas ne tikai viena stāvokļa ietvaros, kā agrāk, bet arī starp dažādiem stāvokļiem. Šī kombinētā datu kopa satur 555 pāreju frekvences, veidojot aptuveni 3700 diferences. Potenciāli no 1. tabulas reproducē šīs starpības ar standartnovirzi $\sigma = 0.0025$ cm $^{-1}$ un normēto standartnovirzi $\bar{\sigma} = 0.63$ un reproducē kopējo datu masīvu tripleta stāvoklim ar $\sigma = 0.0035$ cm $^{-1}$ un $\bar{\sigma} = 0.59$ un singleta stāvoklim ar $\sigma = 0.0032$ cm $^{-1}$ un $\bar{\sigma} = 0.73$.

Iegūto eksperimentālo potenciālu salīdzinājums ar *ab initio* no darba [18] ir parādīts 2. zīmējumā.

Rezultāti un secinājumi

1. Pielietojot FTS metodi, tika iegūti jauni augstas izšķirtspējas LIF dati NaRb $a^3\Sigma^+$ stāvoklim. Tika identificētas vairāk nekā 900 pāreju frekvences uz 490 enerģijas līmeņiem. Novēroto svārstību un rotācijas līmeņu diapazons ir $v'' = 1 - 18$ un $N'' = 1 - 80$. Raksturīgā eksperimentālā nenoteiktība ir 0.003 cm $^{-1}$.
2. Izejot no izotopiskā efekta, tika ieviesta jauna svārstību numerācija $a^3\Sigma^+$ stāvoklī: v tika palielināts par 1, salīdzinot ar darbā [21] lietoto.
3. Tika vienlaicīgi novērotas pārejas uz augstiem $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļu līmeņiem, izmantojot Hunda saites nomainības efektu. $X^1\Sigma^+$ stāvokļa datu lauks, salīdzinot ar [dis2], tika palielināts aptuveni par 250 pārejām, pieskaitot apmēram 150 jaunus svārstību-rotācijas līmeņus. Pēdējā novērotā līmeņa ($v_X'' = 78$, $J'' = 20$) pagrieziena punkts ir 15.6 Å, kas ir aptuveni 1 cm $^{-1}$ zem asimptotas.

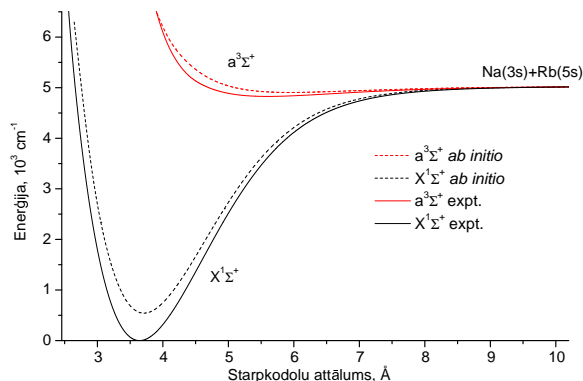
Tabula 1. NaRb $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļu splaina-punktveida potenciāli.

R [Å]	U_X [cm $^{-1}$]	R [Å]	U_X [cm $^{-1}$]
2.100000	23623.67465	5.791989	3880.39592
2.200000	17634.41477	5.973808	4088.60966
2.300000	13279.18859	6.155626	4262.33458
2.400000	10069.56048	6.337444	4405.67319
2.500000	7667.49769	6.519263	4522.91885
2.600000	5874.22172	6.701081	4618.17079
2.700000	4521.74692	6.882899	4695.19866
2.800000	3427.90598	7.064718	4757.28897
2.900000	2528.63531	7.246536	4807.26121
3.000000	1798.65045	7.428355	4847.46365
3.131998	1060.60559	7.610173	4879.81088
3.263996	544.13656	7.791991	4905.89082
3.395993	215.36397	7.973810	4926.95998
3.527991	43.57832	8.155628	4944.02973
3.659989	0.83395	8.499301	4968.08811
3.791987	62.11989	8.699301	4978.43703
3.973805	276.44925	8.899301	4986.78123
4.155624	597.14349	9.192121	4996.27537
4.337442	984.16758	9.514223	5003.97364
4.519260	1405.59678	9.942941	5011.19667
4.701079	1836.47101	10.461689	5016.98016
4.882897	2257.79571	11.152144	5021.73265
5.064716	2655.74803	12.101429	5025.42308
5.246534	3020.92992	13.050715	5027.33721
5.428352	3347.84205	14.000000	5028.47884
5.610171	3634.22011		

R [Å]	U_a [cm $^{-1}$]	R [Å]	U_a [cm $^{-1}$]
2.944440	29489.89467	6.468399	4872.49275
3.155560	18461.93317	6.605337	4882.75826
3.366670	12363.70802	6.794944	4896.83178
3.577780	8991.52099	6.984550	4910.34530
3.788890	7126.77387	7.174157	4923.07187
4.000000	6095.47898	7.363764	4934.83385
4.198190	5552.35782	7.553371	4945.59408
4.396380	5237.10044	7.990520	4966.55716
4.594570	5062.99324	8.427668	4982.64596
4.792760	4957.08727	8.864817	4994.72299
4.990949	4890.76470	9.301966	5003.67683
5.189139	4852.15516	9.739114	5010.27403
5.387328	4832.98126	10.176263	5015.16200
5.585518	4827.17289	10.941010	5020.80312
5.783708	4830.40026	11.705758	5024.24404
5.920646	4836.15057	12.470505	5026.30776
6.057584	4843.78306	13.235253	5027.62932
6.194522	4852.68409	14.000000	5028.49121
6.331461	4862.36273		

$U_\infty=5030.50235$ cm $^{-1}$	
$R=11.3370$ Å	
$C_6=1.3237\cdot 10^7$ cm $^{-1}$ Å 6	$A_{ex}=2.8609\cdot 10^4$ cm $^{-1}$ Å $^{-\gamma}$
$C_8=2.9889\cdot 10^8$ cm $^{-1}$ Å 8	$\gamma=5.0081$
$C_{10}=1.5821\cdot 10^{10}$ cm $^{-1}$ Å 10	$\beta=2.2085$ Å $^{-1}$

$T_e^X = 0$ cm $^{-1}$	$R_e^X = 3.6434$ Å
$D_e^X = 5030.502(50)$ cm $^{-1}$	$D_o^X = 4977.187(50)$ cm $^{-1}$
$T_e^a = 4827.14727$ cm $^{-1}$	$R_e^a = 5.6003$ Å
$D_e^a = 203.355(50)$ cm $^{-1}$	$D_o^a = 193.365(50)$ cm $^{-1}$



Zīmējums 2. Šajā darbā iegūto empirisko un *ab initio* [18] potenciālās enerģijas līkņu salīdzinājums.

4. Ir iegūti splaina-punktveida potenciāli $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļiem, kas ir gludi savienoti ar tādārbības potenciāliem. Analīzē tika ņemta vērā šo stāvokļu sajaukšanās supersīkstruktūras mijiedarbības dēļ tuvu asimptotai. Jaunie potenciāli reproducē eksperimentālās frekvenču diferences $a^3\Sigma^+$ stāvoklim ar $\sigma = 0.0035 \text{ cm}^{-1}$ un $\bar{\sigma} = 0.59$ un $X^1\Sigma^+$ stāvoklim ar $\sigma = 0.0032 \text{ cm}^{-1}$ un $\bar{\sigma} = 0.73$.
5. Tāldarbības koeficienti C_6 , C_8 , C_{10} , kā arī apmaiņas enerģijas parametrs A_{ex} tika piedzīti datu kopai. Iegūtais dispersijas potenciāls labi saskan ar *ab initio* potenciālu.
6. Iegūtas jaunas, precīzākas disociācijas enerģijas vērtības $D_e^X = 5030.502 \text{ cm}^{-1}$ un $D_e^a = 203.355 \text{ cm}^{-1}$. D_e^a ievērojami atšķiras no nesenās [31] vērtības ne tikai uzlabotā datu masīva dēļ, bet pamatā pateicoties šajā darbā izmainītajai svārstību līmeņu numerācijai.
7. Lai izšķirtos, kuru no trim $X^1\Sigma^+$ stāvokļa potenciāliem ir jālieto, mēs pasvītrosim to atšķirības. MLJ potenciāls ļauj prognozēt enerģijas, taču ar zemu precizitāti (ap 0.1 cm^{-1}) un tikai ierobežotā eksperimentos pārklātā kvantu skaitļu apgabalā. $X^1\Sigma^+$ stāvokļa potenciālās enerģijas līkne no [dis2] dod augstās precizitātes prognozes līdz $v'' = 73$. Šajā apgabalā tai ir vienāda kvalitāte ar [dis3] potenciālu. Augstākiem $v'' \geq 74$ līmeņiem ir jāievēro supersīkstruktūras mijiedarbība starp a un X stāvokli, tāpēc izmantošanai ir ieteicams [dis3] potenciāls.
8. Jaunie potenciāli atļāva aprēķināt izkliedes garumus un Fešbaha rezonanses, kas nepieciešami aukstu sadursmju eksperimentiem ar Na-Rb atomu pāriem.

NaRb $C^1\Sigma^+$ stāvoklis

Piektā apakšnodaļa ir veltīta pētījumu rezultātiem par $C^1\Sigma^+$ stāvokli [dis4]. Pētot NaRb lāzera inducēto fluorescenci uz pamatstāvokli Hanoverā ar Furjē transformācijas spektrometru [dis2], izrādījās, ka ir iegūta arī bagāta informācija par ierosinātajiem $C^1\Sigma^+$ un $D^1\Pi$ stāvokļiem. Šeit mēs stādām priekšā pirmo detalizēto $C^1\Sigma^+$ stāvokļa analīzi, kas bāzējas uz šiem eksperimentālajiem datiem un jauniem datiem, ko ieguva kolēģi Varšavā.

Vienmodas, dubultfrekvences Nd:YAG lāzers ar frekvenci, kas mainīta robežās starp 18787.25 cm^{-1} un 18788.44 cm^{-1} , ierosināja 18 $C^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ progresijas ($v' = 21 - 30$). Ar^+ 514.5 nm lāzera līnija arī efektīvi ierosināja pārejas $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ sistēmā ($v' = 32 - 44$). Kopumā tika identificētas 12 progresijas. Ar^+ lāzera līnija 501.7 nm arī ierosināja $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ pārejas NaRb molekulā, taču fluorescence bija vāja un novērojama tikai pie lielākām temperatūrām (620 K). Vienīgā identificētā progresija ir no $v' = 46$. Terma enerģija pie $v' = 5$ bija iegūta no vāja $C^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ LIF spektra, kas ierosināts ar Rodamīna 6G krāsvielu lāzeru.

Pateicoties Ar bufera gāzes klātbūtnei un labai signāla/trokšņa attiecībai, dažām stiprām fluorescences līnijām tika novērots liels skaits rotācijas satelītu no līmeņiem ($v', J' \pm \Delta J$) ar ΔJ līdz pat 12. Šo satelītu analīze ievērojami palielināja $C^1\Sigma^+$ stāvokļa datu lauku, kā arī ļāva noteikt relatīvu svārstību numerāciju $C^1\Sigma^+$ stāvoklī. Kopumā no FTS spektru analīzes tika iegūtas 138 $C^1\Sigma^+$ stāvokļa līmeņu enerģijas Na^{85}Rb molekulā un 66 enerģijas Na^{87}Rb molekulā ar viennozīmīgi noteiktiem rotācijas kvantu skaitļiem, izmantojot pamatstāvokļa potenciālu no darba [dis2].

Kā jau bija diskutēts, piemēram, darbā [28], ierosinot molekulas ar vienmodas lāzeru un novērojot fluorescenci virzienā, kas ir paralēls lāzērstaram, līnijas nebūs paplašinātas Doplera efekta dēļ, taču tās var būt nobīdītas no bezdoplera vērtības Doplera kontūra ietvaros. Tādējādi, absolūtas līniju pozīcijas noteikšanas precizitāti ierobežo Doplera paplašinājums (apmēram 0.03 cm^{-1} pie šī eksperimentā temperatūrām). Tāpēc mēs piekārtojam eksperimentāliem līmeņiem nenoteiktību 0.01 cm^{-1} , ko apstiprināja arī tālākā analīze.

Izmantojot šos FTS datus, varēja aprakstīt ievērojamu C stāvokļa vidusdaļu, taču tā apakšējā daļa joprojām bija nenoteikta, jo dati sākās ar $v' = 21$, izņemot vienu $v' = 5$. Pie tam, bija svarīgi izpētīt arī "plaukta" rajonu $C^1\Sigma^+$ stāvoklī. Datu masīva pilnveidošanai mūsu sadarbības partneri Varšavā veica jaunus eksperimentus ar polarizācijas iezīmēšanas spektroskopijas metodi, kura ir labi piemērota ierosināto stāvokļu pētījumiem. Līmeņi diapazonā $v' = 0 - 64$ tika izmērīti ar precizitāti 0.05 cm^{-1} . Kopējais datu masīvs no Hanoveras un Varšavas mērījumiem sastāv no rovibrācijas līmeņiem $v' = 0 - 64$ un $J' = 4 - 123$ diapazonā.

$C^1\Sigma^+$ stāvokļa īpatnējās PEL formas dēļ mēs nolēmām konstruēt splaina-punktveida potenciālu ar IPA metodi [27]. Regularizācijas funkcionāla [34] pielietošana ļāva pārvarēt potenciāla oscilācijas rajonus, kuri ir nepietiekami aprakstīti ar eksperimentāliem datiem. Kā pirmais tuvinājums tika lietots diferences potenciāls $U_C^{dif}(R) = U_X^{expt}(R) + (U_C^{ab\ initio}(R) - U_X^{ab\ initio}(R))$.

Iegūtais potenciāls apraksta eksperimentālās termu enerģijas abos Na^{85}Rb (1001 līmeņi) un Na^{87}Rb (160 līmeņi) izotopomēros. Potenciāls definēts 49 punktos un ir dots 2. tabulā. Attālumiem $R > R_{out}$ tika pielietots dispersijas potenciāls

$$U_{LR}(R) = D - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (5)$$

ar C_6 un C_8 koeficientiem no darba [35]. Šeit D ir atomārās asimptotās enerģija, kuras vērtība $21986.672 \pm 0.10 \text{ cm}^{-1}$ bija izrēķināta no Na ($3p_{1/2}$) līmeņa enerģijas [36] $16956.1703 \text{ cm}^{-1}$ un pamatstāvokļa disociācijas enerģijas $D_e(X^1\Sigma^+) = 5030.50(10) \text{ cm}^{-1}$ [dis3].

Potenciāls reproducē polarizācijas iezīmēšanas spektroskopijas datus ar standartnovirzi 0.037 cm^{-1} un normēto standartnovirzi 0.79 . LIF dati tiek reproducēti ar standartnovirzi 0.0083 cm^{-1} un ar normēto standartnovirzi 0.83 . Kopējais datu masīvs tiek aprakstīts ar normēto standartnovirzi 0.80 .

3. zīm. eksperimentālais potenciāls ir salīdzināts ar *ab initio* potenciālu no darba [18] un ar diferences potenciālu. Sarkanā līnija 3. zīm. attēlo starpību $\Delta E(R) = U_C^{expt}(R) - U_C^{dif}(R)$, kas attiecas uz labējo y asi, un sasniedz aptuveni 100 cm^{-1} . Šis rezultāts apstiprina apgalvojumu no darba [4] un norāda uz to, ka diferences potenciāls ir ieteicams lietošanai, kad no eksperimenta ir zināms ticams pamatstāvokļa potenciāls.

Rezultāti un secinājumi

1. Pirmoreiz ar FTS metodi tika iegūti augstas izšķirtspējas NaRb molekulas LIF $C^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ progresiju spektri. Izmantojot rotācijas relaksācijas līnijas, tika būtiski palielināts $C^1\Sigma^+$ stāvokļa datu masīvs. Eksperimentālo termu enerģiju vērtību nenoteiktība ir 0.01 cm^{-1} .
2. No FTS spektru analīzes iegūtas 138 līmeņu enerģijas Na^{85}Rb un 66 līmeņu enerģijas Na^{87}Rb $C^1\Sigma^+$ stāvoklī diapazonā $v' = 5; 21 - 46$, $J' = 4 - 123$.
3. FTS termu enerģijas kopā ar datiem, ko ieguva kolēģi no Varšavas, izmantojot polarizācijas iezīmēšanas spektroskopiju, tika iekļauti tiešajā potenciāla analīzē ar nolūku iegūt splaina-punktveida potenciālās enerģijas līkni. FTS dati tiek aprakstīti ar $\sigma = 0.0083 \text{ cm}^{-1}$ un $\bar{\sigma} = 0.83$.

Tabula 2. Splaina-punktveida potenciālās enerģijas līkne režģa punkti $C(3)^1\Sigma^+$ stāvoklim.

R (Å)	$U(R)$ (cm $^{-1}$)	R (Å)	$U(R)$ (cm $^{-1}$)
2.6000	27339.156	5.7188	18627.109
2.7190	25761.642	5.8799	18856.61
2.8380	24277.932	6.0410	19091.257
2.9570	22970.966	6.2020	19326.105
3.0760	21903.509	6.3631	19557.231
3.1950	21024.166	6.5241	19780.173
3.3140	20270.612	6.6852	19990.929
3.4330	19631.429	6.8462	20183.582
3.5519	19105.284	7.0073	20350.56
3.6709	18678.278	7.2342	20519.818
3.7899	18338.747	7.4612	20608.871
3.9089	18075.017	7.6881	20666.835
4.0278	17876.402	7.9151	20728.386
4.1468	17733.865	8.1420	20807.328
4.2658	17639.271	8.5707	21017.979
4.3848	17585.876	8.9993	21330.484
4.5038	17568.111	9.4280	21740.865
4.6228	17581.281	9.8567	21910.956
4.7418	17621.977	10.2853	21950.712
4.8815	17699.64	10.7140	21968.14
5.0209	17805.681	11.1427	21976.325
5.1605	17936.028	11.5700	21980.261
5.3001	18086.687	12.0000	21982.33
5.4397	18254.406	12.4300	21983.475
5.5793	18435.788		
$R_{\text{out}} = 12.11009$ Å			
$D = 21986.672$ cm $^{-1}$		$C_8 = 2.1416 \cdot 10^9$ cm $^{-1}$ Å 8	
$C_6 = -2.429 \cdot 10^6$ cm $^{-1}$ Å 6		$C_{10} = 9.36942 \cdot 10^9$ cm $^{-1}$ Å 10	
Potential minimum			
$R_m = 4.51$ Å		$T_m = 17568.07$ cm $^{-1}$	

4. Ar jauno $C^1\Sigma^+$ stāvokļa potenciālu iegūta disociācijas enerģijas vērtība 4418.6 ± 0.3 cm $^{-1}$.
5. Termu enerģijas tika aproksimētas arī ar Danhema izvirkājumu. Danhema koeficienti apraksta eksperimentālās termu enerģijas diapazonā $0 \leq v' \leq 40$ un $8 \leq J' \leq 121$ ar $\bar{\sigma} = 0.92$.

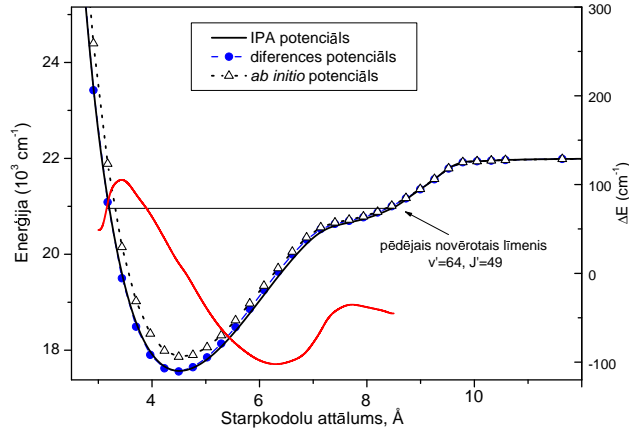
NaRb $D^1\Pi$ stāvoklis

Sestā apakšnodaļa apraksta $D^1\Pi$ stāvokļa pētījumus [dis5]. Ir aprakstīta datu analīze, kurā izmantoti $D \rightarrow X$ LIF un rotācijas relaksācijas dati. Izpētīta arī novērotā dažādu svārstību-rotācijas līmeņu Λ -sašķelšanās.

Ar^+ lāzera 514.5, 501.7, 496.5, 488.0 un 476.5 nm līnijas efektīvi ierosina $D^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ fluorescenci NaRb molekulā. Kopumā tika identificētas 130 progresijas ($v' = 0 - 39$). $D^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ pāreju ierosmei tika lietots arī Nd:YAG lāzers. Lāzera frekvence tika mainīta intervālā no 18787.25 cm $^{-1}$ līdz 18788.44 cm $^{-1}$, ļaujot novērot 38 $D \rightarrow X$ progresijas ($v' = 0 - 16$).

Pateicoties bufera gāzes klātbūtnei un labai signāla/trokšņa attiecībai, dažām stiprām fluorescences līnijām bija novērojams liels skaits rotācijas satelītu ar ΔJ līdz pat ± 30 . Rotācijas satelītu analīze būtiski paplašināja $D^1\Pi$ stāvokļa datu masīvu. Tika pieņemts, ka eksperimentālā līmeņu enerģiju nenoteiktība sastāda 0.01 cm $^{-1}$ līdzīgi $C^1\Sigma^+$ stāvokļa gadījumam.

$D^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ rotācijas relaksācijas spektri veidojās galvenokārt pateicoties tās pašas simetrijas (e vai f) blakus esošo rotācijas līmeņu apdzīvošanai $D^1\Pi$ stāvoklī un $D-X$ emisijai atbilstoši izvēles likumiem elektriskajās dipola pārejās. Tomēr daudzos gadījumos stiprākām LIF līnijām bija arī papildus satelītu līnijas no blakus esošajiem pretējās simetrijas līmeņiem. Tādējādi, stiprām Q līnijām tika novērota ne



Zīmējums 3. $C^1\Sigma^+$ stāvokļa eksperimentālā IPA potenciāla (nepārtrauktā līnija) un atbilstošo *ab initio* [18] (trīsstūri un raustīta līnija) un diferences potenciālu (pilni apli) salīdzinājums. Sarkanā līnija: $\Delta E(R) = U_C^{expt}(R) - U_C^{dif}(R)$, kas atbilst labās puses y asij.

tikai Q satelītu kopa, bet arī P un R satelīti. Tas ļāva tieši noteikt Λ -sašķelšanos rotācijas līmeņiem $D^1\Pi$ stāvoklī. No Q līniju analīzes mēs ieguvām f līmeņu enerģijas, bet no P un R līnijām — e līmeņu enerģijas. Pēc tam q faktoros var izrēķināt no sakarības:

$$E_e - E_f = \Delta_{e/f} = qJ'(J' + 1). \quad (6)$$

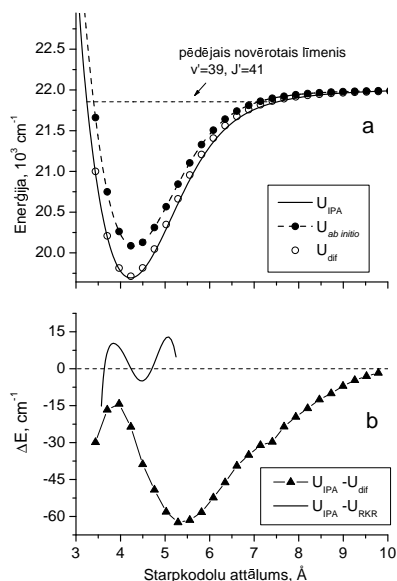
Tādā veidā tika iegūtas q faktoru vērtības un to zīme 20 svārstību līmeņiem intervālā $v' = 0 - 35$ plašā rotācijas kvantu skaitļu diapazonā ($J' = 20 - 122$). Svārstību līmeņu lielākajai daļai q faktori ir ap $0.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Dažos gadījumos bija novērota Λ -sašķelšanās anomālā uzvedība, skaidri norādot uz lokālu perturbāciju $D^1\Pi$ stāvoklī. q faktoru analīze ārpus perturbāciju rajoniem diapazonā $v' = 0 - 30$ neatklāja to atkarību no svārstību kvantu skaitļa vai no izotopomēra mūsu mērījumu precizitātes ietvaros. Tajā pašā laikā tika konstatēta neliela q faktoru samazināšanās ar J' , tāpēc viss q faktoru datu masīvs tika aprakstīts ar vienu J' -atkarību:

$$q = q_0 + q_1 J'. \quad (7)$$

Aproximēto parametru vērtības vienādojumā (7) ir $q_0 = 1.079(14) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ un $q_1 = -2.30(15) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$.

Šajā darbā izmērītie q faktori labi saskan ar radiofrekvences-optiskās dubultrezonanses mērījumiem [4], kuriem ir lielāka precizitāte, bet tie eksistē tikai līmeņiem ar $J' \leq 52$. q faktori, kas iegūti *ab initio* analīzē, labi saskan ar eksperimentāliem datiem, bet ir nedaudz lielāki, visdrīzāk tāpēc, ka aprēķinos netika ņemta vērā stāvokļu, kas ir augstāk par $E^1\Sigma^+$ stāvokli, perturbējošā iedarbība.

NaRb molekulas abu izotopomēru $D^1\Pi$ stāvoklis adiabatiskajā tuvinājumā tika aprakstīts ar vienu potenciālās enerģijas likni. Potenciāls ir definēts kā punktu kopa $\{R_i, U(R_i)\}$, savienota ar kubiskā splaina funkcijām [27]. Potenciāla iegūšanas procedūra bija līdzīga NaRb $C^1\Sigma^+$ stāvokļa gadījumā aprakstītajai. Kā potenciāla pirmo tuvinājumu mēs pielietojām RKR potenciālu, kas tika uzkonstruēts, izmantojot molekulāras konstantes no [4]. Pateicoties sagaidāmai ļoti mazai f līmeņu nobīdei augstāko Σ^- stāvokļu dēļ, potenciāla aproksimācijas procedūrā f līmeņi tika uzskatīti par “nenobīdītiem”. Arī e līmeņi bija iekļauti datu masīvā pēc tam, kad no eksperimentālām termu enerģijām bija atņemta Λ -sašķelšanās vērtība $q(J')J'(J'+1)$. Līmeņi, kuru novirze bija lielāka par 0.03 cm^{-1} (7% no datu masīva) netika iekļauti galīga potenciāla iegūšanā. Šie līmeņi ir vai nu perturbēti, vai arī nobīdīti Doplera efekta dēļ. Ņemot vērā $q(J')$ atkarību (7), gala potenciāls apraksta visus neperturbētos enerģijas līmeņus abos izotopomēros ar standartnovirzi 0.008 cm^{-1} un normēto standartnovirzi 0.78. Potenciāls sastāv no 35 punktiem un ir dots



Zīmējums 4. (a) Salīdzinājums $D^1\Pi$ stāvokļa jaunā IPA potenciālam (nepārtrauktā līnija) ar atbilstošo *ab initio* [18] (pilni apli) un diferences potenciālu (tukši apli), nobīdītu uz pareizo atomāro robežu. (b) Starpība starp IPA potenciālu U_{IPA} un diferences potenciālu (trīsstūri), kā arī RKR potenciālu no darba [4] (nepārtrauktā līnija).

3. tabulā. Ja neņem vērā q faktoru J' atkarību un lieto vienu vidējoto q faktoru ($0.87 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$), tad iegūst standartnovirzi 0.009 cm^{-1} un normēto standartnovirzi 0.88.

Sākumā splaina-punktveida potenciāls bija uzkonstruēts līdz pat 10 \AA . Lai nodrošinātu pareizo asimptotisko uzvedību, mēs savienojām potenciālu ar tāldarbības daļu, kura tika aprakstīta ar dispersijas izvirkzījumu (5) ar koeficientiem C_6 un C_8 no [35]. $D^1\Pi$ stāvokļa asimptotas $\text{Na}(3p_{3/2}) + \text{Rb}(5s_{1/2})$ enerģija D bija aprēķināta no $\text{Na}(3p_{3/2})$ līmeņa enerģijas [36] un $X^1\Sigma^+$ stāvokļa disociācijas enerģijas $5030.50(10) \text{ cm}^{-1}$ [dis3]. Savienojuma punkts R_{out} un C_{10} parametrs tika piedzīti, lai nodrošinātu gludu savienojumu ar punktveida potenciālu. Tādējādi, iegūtais C_{10} parametrs ir jāinterpretē tikai kā efektīvs koeficients.

Zīmējumā 4a eksperimentālais IPA potenciāls ir salīdzināts ar *ab initio* potenciālu no darba [18] (pilni apli). Zīmējumā ir dots arī diferences potenciāls $U_D^{dif}(R) = U_X^{expt}(R) + (U_D^{ab initio}(R) - U_X^{ab initio}(R))$ piedāvāts Ref. [4, 37] (tukši apli). Kā redzams, diferences potenciāls ir daudz tuvāk IPA potenciālam nekā *ab initio*. Līdzīgs secinājums tika izdarīts NaRb $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ kompleksa [37] un mūsu NaRb $C^1\Sigma^+$ stāvokļa [dis4] pētījumos. Starpība starp IPA potenciālu un RKR potenciālu no [4] ir dota 4b zīmējumā.

Mēs izmērījām virkni līmeņu v' , J' , kuru enerģijas dod novirzi no izrēķinātajām, kas lielāka par 0.03 cm^{-1} ; tas norāda uz iespējamām perturbācijām. Tika atrasti vairāk nekā 10 tādu perturbāciju rajonu $v' = 0 - 39$ intervālā. Perturbācijas izraisa tuvu esoši tripleta stāvokļi, visdrīzāk, $d^3\Pi$ vai $e^3\Sigma^+$. Lielākiem svārstību līmeņiem nevar izslēgt arī $E^1\Sigma^+$ stāvokļa papildus iedarbību.

Rezultāti un secinājumi

1. Pirmoreiz ar FTS metodi tika iegūti augstas izšķirtspējas NaRb molekulas $LIF D^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ progresiju spektri. Iekļaujot rotācijas relaksācijas līnijas datu analīzē, tika būtiski palielināts $D^1\Pi$ stāvokļa datu masīvs. Eksperimentālo termu vērtību nenoteiktība ir 0.01 cm^{-1} .
2. No FTS spektru analīzes tika iegūtas $D^1\Pi$ stāvokļa 1182 termu vērtības Na⁸⁵Rb un 314 termu

Tabula 3. NaRb D¹II stāvokļa potenciālās enerģijas līknes režģa punkti. Enerģijas ir dotas relatīvi pret pamatstāvokļa minimumu.

R (Å)	$U(R)$ (cm ⁻¹)	R (Å)	$U(R)$ (cm ⁻¹)
2.80000	26088.574	5.28571	20599.728
2.97500	23892.559	5.42857	20762.635
3.15000	22416.175	5.57143	20916.356
3.32500	21452.447	5.71429	21058.223
3.50000	20753.769	5.85714	21186.491
3.60000	20448.239	6.00000	21300.660
3.70000	20203.231	6.29429	21491.459
3.80000	20013.336	6.58857	21630.673
3.90000	19872.445	6.88286	21729.052
4.00000	19775.498	7.17714	21798.073
4.14286	19703.369	7.64762	21870.204
4.28571	19697.224	8.11810	21915.936
4.42857	19744.947	8.58857	21945.594
4.57143	19835.458	9.05905	21964.683
4.71429	19958.393	9.52952	21977.465
4.85714	20104.327	9.86476	21984.053
5.00000	20264.751	10.20000	21989.488
5.14286	20432.036		
<hr/>			
$R_{\text{out}}=9.94559$ Å			
$D=22003.868$ cm ⁻¹		$C_8=3.4178 \cdot 10^9$ cm ⁻¹ Å ⁸	
$C_6=-1.5046 \cdot 10^7$ cm ⁻¹ Å ⁶		$C_{10}=-1.6265 \cdot 10^{10}$ cm ⁻¹ Å ¹⁰	
<hr/>			
Potential minimum			
$R_m = 4.2279$ Å		$T_m = 19692.564$ cm ⁻¹	
<hr/>			

vērtības Na⁸⁷Rb molekulās. Svārstību un rotācijas kvantu skaitļu diapazons ir $v' = 0 - 39$ un $J' = 1 - 200$. Mērījumi raksturo 93.5% no NaRb molekulas D¹II stāvokļa potenciālās bedres.

3. Bija iegūts plašs q faktoru klāsts D¹II stāvoklī, kas atļāva noteikt to atkarību no rotācijas kvantu skaitļa J' . Eksperimenta precizitātes robežās q faktoru atkarība no svārstību kvantu skaitļa netika novērota. Vairākos gadījumos tika konstatēta atsevišķo q faktoru anomāla uzvedība, skaidri norādot uz lokālo perturbāciju klātbūtni D¹II stāvokli.
4. Eksperimentālās termu enerģijas bija izmantotas splaina-punktveida potenciāla iegūšanā ar IPA metodi. Iegūtais potenciāls apraksta abu NaRb izotopomēru eksperimentālās termu enerģijas ar $\sigma = 0.008$ cm⁻¹ un $\bar{\sigma} = 0.78$.
5. Ar jaunu D¹II stāvokļa potenciālu iegūta disociācijas enerģijas vērtība 2311.30 ± 0.14 cm⁻¹.
6. Termu enerģijas aproksimētas arī ar Danhema izvīrijumu. Iegūtās molekulārās konstantes reproducē abu NaRb izotopomēru eksperimentālās termu enerģijas ar $\sigma = 0.009$ cm⁻¹ un $\bar{\sigma} = 0.87$.
7. Perturbāciju rajonu analīze atklāja, ka perturbētas ir abas e un f komponentes, tādējādi pierādot perturbējošā stāvokļa tripleta raksturu. Visdrīzāk, D¹II stāvoklis tiek perturbēts ar d³II vai e³Σ⁺ stāvokli.

NaCs molekula

Piektā nodaļa satur rezultātus par NaCs $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļu pētījumiem. **Pirmā apakšnodaļa** apraksta esošos literatūras datus par NaCs. No tās seko, ka joprojām trūkst augstas precizitātes eksperimentālās spektroskopiskās informācijas par NaCs, ieskaitot arī pamatstāvokli. Tāpēc tika izvirzīts **mērķis** pētīt pamatstāvokli $X^1\Sigma^+$ un zemāko tripleta stāvokli $a^3\Sigma^+$ NaCs molekulā.

NaCs $X^1\Sigma^+$ stāvoklis

Otrā apakšnodaļa apraksta NaCs $X^1\Sigma^+$ stāvokļa analīzi [dis6]. Apstarojot paraugu ar Ar^+ lāzera līnijām 514.5, 496.5, 488.0, 476.5 nm (vienmodas) un ar vienmodas krāsvielu lāzeru ar Rh6G, tika novērota intensīva LIF. Tas ļāva novērot pārejas starp $(3)^1\Pi-X^1\Sigma^+$, $(2)^1\Pi-X^1\Sigma^+$ un $(4)^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ stāvokļiem NaCs molekulā. Ar^+ līnijas 514.5 un 496.5 nm ierosina $(3)^1\Pi-X^1\Sigma^+$ un $(4)^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ pārejas NaCs. Savukārt, Ar^+ līnijas 488.0 un 476.5 nm ierosina $(3)^1\Pi$ stāvokli. Kopumā tika identificētas 55 $(3)^1\Pi-X^1\Sigma^+$ un 14 $(4)^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ progresijas. Mainot Rh6G lāzera frekvenci starp 17527 cm^{-1} un 17768 cm^{-1} , bija iespējams pierēģistrēt un identificēt aptuveni 40 $(2)^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ un 10 $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ progresijas. Pateicoties $(4)^1\Sigma^+$ potenciāla īpatnējai formai (sk. 1b zīm.), kļuva iespējams novērot pārejas uz augstiem svārstību līmeņiem pamatstāvoklī (līdz pat $v'' = 83$) tuvu tā disociācijas robežai. Uzņemto spektru identificēšanu vienkāršoja nopublicētais $X^1\Sigma^+$ stāvokļa RKR potenciāls [38]. Kopējais datu lauks sastāv no vairāk nekā 5070 pārejām uz 2892 dažādiem pamatstāvokļa līmeņiem NaCs molekulā.

Lai uzkonstruētu pamatstāvokļa PEL, mēs pielietojām gan splaina-punktveida, gan arī analītiskā potenciāla modeļus. Analītiskais potenciāls, kas piedāvāts darbā [32], ir izvirzījums pēc analītiskām funkcijām ar parametriem a_i . Šī analītiskā forma ir lietota intervālā $R_i < R < R_o$:

$$U(R) = \sum_{i=0}^n a_i \left(\frac{R - R_m}{R + bR_m} \right)^i, \quad (8)$$

bet tāldarbības rajonam $R \geq R_o$ pielieto izteiksmi

$$U_{\text{LR}}(R) = D_e - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - E_{ex}, \quad (9)$$

kur apmaiņas enerģija $E_{ex} = A_{ex}R^\gamma \exp(-\beta R)$. Parametri β un γ tika izreķināti no Na un Cs atomu jonizācijas enerģijām [39]. Parametru C_6 , C_8 un C_{10} vērtības tika fiksētas, izmantojot literatūras avotos [30, 29] minētos datus. D_e un A_{ex} vērtības tika piemeklētas. R_m , b un savienojuma punkti R_i un R_o tika fiksēti tā, lai sasniegtu aproksimācijas procedūras ātru konvergenci.

Maziem starpkodolu attālumiem $R \leq R_i$ potenciāls ir gludi turpināts formā:

$$U_{\text{SR}}(R) = A \exp(-B(R - R_i)), \quad (10)$$

kur A un B piemeklēti, lai nodrošinātu potenciāla un tā turpinājuma gludu savienojumu.

Piedzīšanas procedūrā tika izmantoti 29 potenciāla parametri atbilstoši vienādojumam (8), kas ļāva aprakstīt gandrīz visus novērojumus eksperimentālās precizitātes ietvaros. Līmeņi ar pagrieziena punktu ap 12 \AA , vai vairāk, radīja sistemātiskas novirzes, kuras, kā parādīja tālākie eksperimenti un analīze, rodas singleta un tripleta stāvokļu supersikstruktūras mijiedarbības dēļ.

Splaina-punktveida potenciāls bija uzkonstruēts līdzīgi kā NaRb $X^1\Sigma^+$ stāvoklim. Galīgais potenciāls sastāv no 51 punkta. Jāņem vērā, ka splaina-punktveida potenciāla gadījumā apmaiņas enerģijas ieguldījums ir iekļauts locekļi C_{10}/R^{10} , tādējādi C_{10} ir efektīvs parametrs.

Rezultāti un secinājumi

1. Pirmoreiz tika iegūti NaCs molekulas $X^1\Sigma^+$ stāvokļa augstas izšķirtspējas LIF spektri ar FTS metodi. Iegūtais datu masīvs sastāv no vairāk nekā 5070 pārejām uz 2892 dažādiem pamatstāvokļa līmeņiem diapazonā $v' = 0 - 83$, $J' = 2 - 179$.

2. Pārejas frekvences tika aprakstītas gan ar analītiskās, gan ar splaina-punktveida potenciālās enerģijas liknēm. Analītiskais potenciāls (29 parametri) reproducē eksperimentālos datus ar $\sigma = 0.003 \text{ cm}^{-1}$ un $\bar{\sigma} = 0.88$, bet splaina-punktveida PEL (51 parametrs) ar $\sigma = 0.0029 \text{ cm}^{-1}$ un $\bar{\sigma} = 0.61$.
3. Eksperimentālie dati pārklāj 99.97% no potenciāla bedres dziļuma. Pēdējā novērotā līmeņa ($v'' = 83$, $J'' = 12$) klasiskais pagrieziena punkts ir 15.3 \AA , atrodies tikai 1.4 cm^{-1} zem asimptotas.
4. No iegūtā potenciāla izriet jauna, precīzāka disociācijas enerģijas vērtība $D_e = 4954.18 \pm 0.10 \text{ cm}^{-1}$.
5. Termu enerģijas tika aproksimētas arī ar Danhema izvīzījumu. Iegūtās molekulārās konstantes apraksta eksperimentālās termu enerģijas ar $\sigma = 0.0027 \text{ cm}^{-1}$ un $\bar{\sigma} = 0.73$.

Saistīta NaCs $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļu analīze

Trešā apakšnodala ir veltīta NaCs $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļu saistītai analīzei. NaCs zemākais tripleta stāvoklis līdz šim nekad netika pētīts eksperimentāli. Tādējādi, pētījumu mērķis bija savākt eksperimentālu informāciju par NaCs $a^3\Sigma^+$ stāvokli, it īpaši tuvu asimptotai, un veikt $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļu saistīto analīzi, ņemot vērā to supersīkstruktūras sajaukšanos.

Lai pētītu $a^3\Sigma^+$ stāvokli, mēs ar krāsvielu lāzeru (DCM krāsvielā) ierosinājām pārejas uz $B^1\Pi$, $b^3\Pi$ un $c^3\Sigma^+$ kompleksa līmeņiem un novērojām fluorescenci uz $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļiem. DCM lāzera frekvence tika pakāpeniski skenēta starp 14966 cm^{-1} un 15882 cm^{-1} . Zemākā frekvence, pie kuras tika novērota tripleta josla, ir aptuveni 15145 cm^{-1} . Rezultātā mēs ieguvām $a^3\Sigma^+$ stāvokļa datu kopu, kas sastāv no vairāk nekā 3000 pāreju frekvencēm uz aptuveni 940 enerģijas līmeņiem. Eksperimentālā nenoteiktība ir novērtēta kā 0.003 cm^{-1} . Novēroto svārstību un rotācijas līmeņu diapazons ir $6 < N'' < 103$, $0 < v'' < 19$. Pēdējais novērotais līmenis ir $v'' = 19$, $N'' = 25$ ar klasisko pagrieziena punktu ap 14.2 \AA .

Mūsu eksperimentos mēs arī novērojām dažus spektrus, ko izraisa Hunda saites nomaiņas efekts pie lieliem starpkodolu attālumiem (*long-range changeover*), līdzīgi NaRb gadījumam [dis3]. Pateicoties tam, bija iespējams vienlaicīgi novērot pārejas uz $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļu augstiem svārstību līmeņiem, tādējādi bagātinot arī $X^1\Sigma^+$ stāvokļa datu masīvu. Taču šādi spektri nebija bieži sastopami, un lielākais novērotais v'' nepārsniedza jau iepriekš novēroto $v_X = 83$.

Pie izšķirtspējas, ko mēs lietojām eksperimentos (tipiski $0.015\text{-}0.03 \text{ cm}^{-1}$) tripleta līniju supersīkstruktūra (SSS) bija daļēji izšķirta. Analīze parādīja, ka $a^3\Sigma^+$ līmeņu SSS ir aprakstīta ar Hunda ($b_{\beta S}$) gadījuma saites modeli, un to izraisa Fermī kontakta mijiedarbība, līdzīgi NaRb $a^3\Sigma^+$ stāvoklim. Līmeņiem, kas nav tuvu asimptotai, novērotā struktūra ir labi aprakstāma ar atomārajiem SSS parametriem.

Kopumā saistītajā analītisko potenciālu (8) piedzišanas procedūrā tika izmantotas ap 9500 frekvences, kas atbilst a un X stāvokļu 4700 enerģijas līmeņiem. Tāldarbības daļai $R \geq R_o$ tika pielietota modificēta izteiksme (3) — šeit potenciāls ir dots relatīvi pret atomāro asimptotu, tādējādi $D = 0$. C_6 , C_8 un C_{10} koeficienti un apmaiņas enerģijas parametri A_{ex} tiek piedzīti. Parametri β un γ ir novērtēti kā piedāvāts heteronukleārām molekulām darbā [39] no Na un Cs atomārām jonizācijas enerģijām. Maziem starpkodolu attālumiem $R \leq R_i$ potenciāls ir gludi ekstrapolēts ar izteiksmi:

$$U_{SR}(R) = A + B/R^\alpha, \quad (11)$$

kur skaitlis α var nebūt vesels skaitlis.

Iegūtie potenciāli apraksta X un a stāvokļu datu masīvu ar normēto standartnovirzi 0.78. Saistīto kanālu pieejas izmantošanas nozīmi var ilustrēt, izmantojot pāreju uz $v''_a = 16$ un $v''_X = 79$ piemēru, sk. 5. zīm. Šeit X un a līmeņu sajaukšanās ir tik stipra, ka to klasifikācija uz tripletiem un singletiem dažreiz kļūst nevienvnozīmīga, ko apstiprina arī spina operatora vidējā vērtība, kas dažām SSS komponentēm ir ap 0.5. Kā var noprast no 5. zīmējuma, saistīto kanālu pieēja ļauj reproducēt novēroto SSS ainu ar labu precizitāti.

Iegūtie dispersijas koeficienti labi saskan ar teorētiskajiem no darbiem [29, 30]. Empīriskie potenciāli tika salīdzināti ar *ab initio* potenciāliem [19], sk. 6. zīm. Var secināt, ka NaCs gadījumā a un X stāvokļu *ab initio* potenciāli ir daudz tuvāki empīriskajiem, nekā tas ir NaRb molekulai (salīdziniet ar 2. zīm).

Tabula 4. NaCs molekulas $a^3\Sigma^+$ stāvokļa potenciālās enerģijas līknes analītiskās formas (8, 9, 11) parametri. Potenciāls tiek dots attiecībā pret atomāro asimptotu.

	$R \leq 4.78 \text{ \AA}$
A	$-0.164777827 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
B	$0.184208874 \times 10^{19} \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^\alpha$
α	0.236563805×10^2
	$4.78 \text{ \AA} < R < 10.20 \text{ \AA}$
b	-0.6400
R_m	5.75585938 \AA
a_0	$-217.137992 \text{ cm}^{-1}$
a_1	$5.060041760921147 \text{ cm}^{-1}$
a_2	$0.4718687621656754 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
a_3	$0.2514219323834187 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
a_4	$-0.8746237247738273 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$
a_5	$-0.2154118954152781 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
a_6	$-0.2370010651661931 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
a_7	$-0.5975533223022640 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
a_8	$-0.4760140339369856 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
a_9	$0.3782291928282492 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
a_{10}	$0.6798234616502023 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
a_{11}	$0.6723220594269379 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
a_{12}	$-0.1248173837589433 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$
a_{13}	$-0.4626112296933644 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
	$R \geq 10.20 \text{ \AA}$
C_6	$1.545671 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
C_8	$5.001807 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$
C_{10}	$2.019156 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{10}$
A_{ex}	$2.549387 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{-\gamma}$
γ	5.12271
β	2.17237 \AA^{-1}
$T_e = -D_e$	$-217.152(10) \text{ cm}^{-1}$
R_e	5.745 \AA

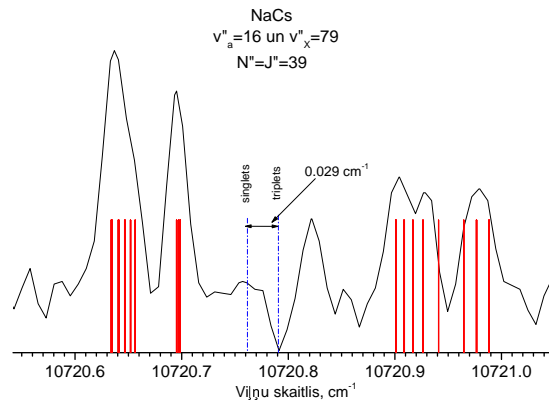
Kvantitatīvi uz to norāda arī tas, ka *ab initio* disociācijas enerģijas vērtības — 214 cm^{-1} a stāvoklim un 4923 cm^{-1} X stāvoklim — ir tuvas eksperimentālām vērtībām.

Rezultāti un secinājumi

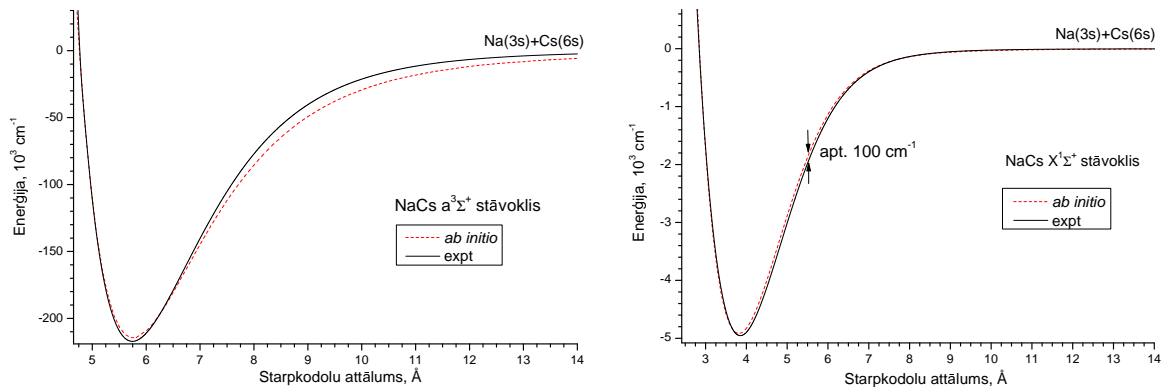
1. Pirmoreiz tika novērotas pārejas un NaCs $a^3\Sigma^+$ stāvokli. Spektri iegūti, lietojot augstas izšķirtspējas FTS. Identificētas vairāk nekā 3000 pāreju frekvences uz aptuveni 940 enerģijas līmeņiem. Novēroto svārstību un rotācijas kvantu skaitļu diapazons ir $v'' = 0 - 19$ un $N'' = 6 - 103$. Tipiskā eksperimentālā nenoteiktība ir 0.003 cm^{-1} .
2. $X^1\Sigma^+$ stāvokļa datu masīvs, kas iegūts iepriekšējā darbā [dis6], palielināts par aptuveni 1350 pārejām, izmantojot $B \rightarrow X$ un $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ joslas, kā arī pārejas, ko izraisa Hunda saites no maiņas efekts $c^3\Sigma^+$ stāvoklī pie lieliem starpkodolu attālumiem.
3. $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļu potenciāli tika iegūti kopīgajā analītisko potenciālās enerģijas līkņu piedzīšanas procedūrā. Līknes gludi savienotas ar tāldarbības potenciālu, ņemot vērā šo stāvokļu supersīkstruktūras sajaukšanos tuvu asimptotai. Jaunie potenciāli reproducē $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļu eksperimentālos datus ar $\bar{\sigma} = 0.78$.
4. Tāldarbības koeficienti C_6 , C_8 , C_{10} , kā arī apmaiņas enerģijas parametrs A_{ex} tika piedzīti. Dispersijas potenciāls labi saskan ar teorētisko.
5. Disociācijas enerģijas, kas iegūtas ar $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļu empīriskiem potenciāliem, ir $D_e^X = 4954.22 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ un $D_e^a = 217.15 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$.

Tabula 5. NaCs molekulas $X^1\Sigma^+$ stāvokļa potenciālās enerģijas līknes analītiskās formas (8, 9, 11) parametri. Potenciāls tiek dots attiecībā pret atomāro asimptotu.

	$R \leq 2.84 \text{ \AA}$
A	$0.900290886 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
B	$-0.113527906 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^\alpha$
α	-4.1859263636
	$2.84 \text{ \AA} < R < 10.20 \text{ \AA}$
b	-0.4000
R_m	3.85062906 \AA
a_0	$-4954.220839 \text{ cm}^{-1}$
a_1	$0.8980684901406436 \text{ cm}^{-1}$
a_2	$0.1517322305891121 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
a_3	$0.1091020368289819 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
a_4	$-0.2458305183215540 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
a_5	$-0.1608232304418994 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
a_6	$-0.8705013039210540 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
a_7	$0.2188050377166237 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
a_8	$-0.3002538567610332 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
a_9	$-0.7869349465616797 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
a_{10}	$0.3396165702257235 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$
a_{11}	$0.7358409821995481 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$
a_{12}	$-0.2637478410754801 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$
a_{13}	$-0.4458510218550479 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$
a_{14}	$0.1351336683210848 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
a_{15}	$0.1762627711656325 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
a_{16}	$-0.4756878196895964 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
a_{17}	$-0.4474883318729266 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
a_{18}	$0.1216000437575875 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$
a_{19}	$0.7460756869348375 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
a_{20}	$-0.2291733580746639 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$
a_{21}	$-0.8708937018563435 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
a_{22}	$0.3095441525806588 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$
a_{23}	$0.8199544778248683 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
a_{24}	$-0.2806754519640437 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$
a_{25}	$-0.6963731310931557 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
a_{26}	$0.1516535914525204 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$
a_{27}	$0.4445582767694474 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
a_{28}	$-0.3669909023138414 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
a_{29}	$-0.1352434700004024 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$
	$R \geq 10.20 \text{ \AA}$
C_6	$1.545671 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$
C_8	$5.001807 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$
C_{10}	$2.019156 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{10}$
A_{ex}	$2.549387 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{-\gamma}$
γ	5.12271
β	2.17237 \AA^{-1}
$T_e = -D_e$	$-4954.221(10) \text{ cm}^{-1}$
R_e	3.851 \AA



Zīmējums 5. Vāji saistīto singleta ($v''_x = 79$) un tripleta ($v''_a = 16$) līmeņu ar $N'' = J'' = 39$ supersīkstruktūras sajaukšanās. Vertikālās sarkanās līnijas parāda īpašenerģijas, kas iegūtas ar saistīto kanālu pieeju, izmantojot iegūtos eksperimentālos potenciālus, un raustītās zilās līnijas apzīmē viena potenciāla īpašenerģijas.



Zīmējums 6. NaCs molekulas $a^3\Sigma^+$ un $X^1\Sigma^+$ stāvokļu empīrisko un darbā [19] doto *ab initio* potenciālu salīdzinājums.

Promocijas darba rezultāti un secinājumi

Saskaņā ar šajā darbā izvirzītajiem mērķiem, ir iegūti sekojoši **galvenie rezultāti**:

- Pirmoreiz NaRb $X^1\Sigma^+$ pamatstāvoklis un zemākais tripleta $a^3\Sigma^+$ stāvoklis ir ar augstu precizitāti eksperimentāli izpētīti plašā starpkodolu attālumu diapazonā. Splaina-punktveida potenciāli iegūti saistītās piedzišanas rezultātā, kas ņem vērā šo stāvokļu supersīkstruktūras sajaukšanos tuvu asimptotai. Iegūtie potenciāli ļauj adekvāti modelēt auksto sadursmju eksperimentus ar Na-Rb pāriem.
- Pirmoreiz veikts detalizēts eksperimentāls NaRb ierosinātā $C^1\Sigma^+$ stāvokļa, kas konverģē uz Na(3p) + Rb(5s) atomāro asimptotu, pētījums. Iegūtie dati izmantoti splaina-punktveida potenciālās enerģijas līknes piedzišanā pie eksperimentālajām enerģijas vērtībām. Metode ļāva veikt C stāvokļa aprakstu, arī iekļaujot "plaukta" rajonu.
- Pirmoreiz ar augstu izšķirtspēju veikts detalizēts eksperimentāls NaRb $D^1\Pi$ stāvokļa, kas konverģē uz Na(3p) + Rb(5s) atomāro asimptotu, pētījums. Iegūtie dati izmantoti splaina-punktveida potenciālās enerģijas līknes piedzišanā pie eksperimentālajām enerģijas vērtībām. Plašā rotācijas un

svārstību kvantu skaitļu diapazonā iegūti $D^1\Pi$ stāvokļa q faktori, kas apraksta Λ -sašķelšanos. Iegūta q -faktoru rotācijas atkarība. Analīze atklāja vairākus lokālo perturbāciju rajonus $D^1\Pi$ stāvoklī.

- Pirmoreiz ar augstu precizitāti plašā starpkodolu attālumu diapazonā eksperimentāli pētīts NaCs $X^1\Sigma^+$ pamatstāvoklis. Pirmoreiz novērots un ar augstu izšķirtspēju izpētīts zemākais tripleta stāvoklis $a^3\Sigma^+$. $X^1\Sigma^+$ un $a^3\Sigma^+$ stāvokļu analītiskās empīriskās potenciālās enerģijas līknes iegūtas saistītās piedzīšanas rezultātā, kas ņem vērā šo stāvokļu supersīkstruktūras sajaukšanos tuvu asimptotai.

Secinājumi

- Darbs parādīja, ka lāzera inducētas fluorescences Furjē transformācijas spektroskopija ir laba metode, kas ļauj pētīt ne tikai pamatstāvokli, bet arī ierosinātus stāvokļus, pateicoties sadursmju izraisītām pārejām. Rotācijas satelītu analīze ievērojami palielina enerģijas līmeņu datu masīvu. Izmantojot sadursmēs radītās līnijas, FTS LIF ierosinātiem stāvokļiem var uzskatīt par metodi, kas konkurē un papildina pumpējoša-zondējoša divu lāzeru spektroskopijas metodes. Tās galvenās priekšrocības ir eksperimenta relatīva vienkāršība, augsta precizitāte un mērījumu ātrums.
- Tiešās potenciāla piedzīšanas procedūras pielietojums ļāva mums no novērojumiem iegūt empīriskas potenciālās enerģijas līknes. Šī pilnīgi kvantu mehāniskā pieeja ļauj ne tikai aprakstīt eksperimentālos datus ar augstu precizitāti, kas salīdzināma ar tradicionālo metožu, kas pamatojas uz empīriskām līmeņu enerģijas izteiksmēm, precizitāti, bet metodes rezultāti sniedz arī elektroniskā stāvokļa daudz labāko fizikālo modeli.
- Pamatstāvokļa un zemākā tripleta stāvokļa analīze NaRb un NaCs molekulās parādīja, ka lai nodrošinātu korektu tāldarbības potenciāla aprakstu, īpaša nozīme ir šo stāvokļu vāji saistītu līmeņu supersīkstruktūras mijiedarbības ievērošanai.
- Iegūto pamatstāvokļa un izvēlēto ierosināto stāvokļu empīrisko potenciālu salīdzinājums ar *ab initio* datiem ļāva izdarīt secinājumu, ka *ab initio* potenciālās enerģijas līkņu precizitāte pieaug, taču nelielu starpkodolu attālumu diapazonā, tomēr ir nepieciešami mērījumi, lai apmierinātu mūsdienu spektroskopijas prasības. Analīze parādīja, ka precīzākam ierosināto stāvokļu potenciālu novērtējumam bieži vien labāk izmantot diferences potenciālus, ko iegūst no starpībām starp *ab initio* potenciālās enerģijas līknēm un empīriskā pamatstāvokļa potenciāla, ja tas ir zināms ar labu precizitāti. No otras puses, *ab initio* tāldarbības potenciāliem ir daudz labāka precizitāte, un tie saskan ar eksperimentu datiem doto *ab initio* un eksperimentu nenoteiktības robežās.
- Šajā darbā iegūtie rezultāti paver iespējas jauniem eksperimentiem, piemēram, šo molekulu dinamiskiem un strukturāliem pētījumiem (dzīves laiku, pastāvīgo elektrisko dipola momentu, u.c. mērījumiem) un auksto sadursmju eksperimentiem ar atomu pāriem.

Literatūras saraksts

- [1] E. Wiedemann and G.C. Schmidt, *Ann. Physik* 42, 448 (1891).
- [2] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, New York, Second Edition, 1953.
- [3] C.H. Townes, A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [4] A. Zaitsevskii, S.O. Adamson, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, O. Nikolayeva, O. Docenko, I. Klincare, M. Auzinsh, M. Tamanis, R. Ferber, and R. Cimiraglia, *Phys. Rev. A* 63, 052504 (2001).
- [5] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, Academic, New York, London, 1986.
- [6] Special issue on Cold molecules, *Eur. Phys. J. D* 31, 149 (2004).
- [7] D. J. Heinzen, R. Wynar, P. D. Drummond, and K. V. Kheruntsyan, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5029 (2000).
- [8] M. G. Kozlov and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* 89, 133001 (2002).
- [9] J. J. Hudson, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, and E. A. Hinds, *Phys. Rev. Lett.* 89, 023003 (2002).
- [10] D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* 88, 067901 (2002).
- [11] J.T. Bahns, W.C. Stwalley, P.L. Gould, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* 42, 171 (2000).
- [12] F. Masnou-Seeuws, P. Pillet, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* 47, 53 (2001).
- [13] C.A. Moore, G.P. Davis, R.A. Gottscho, *Phys. Rev. Lett.* 52, 538 (1984).
- [14] M. Auzinsh, R. Ferber, O. Nikolayeva, N. Shafer-Ray, M. Tamanis, *J. of Phys. D: Applied Physics* 34, 624 (2001).
- [15] G. D. Telles, L. G. Marcassa, S. R. Muniz, S. G. Miranda, A. Antunes, C. Westbrook, and V. S. Bagnato, *Phys. Rev. A* 59, R23 (1999).
- [16] Y. E. Young, R. Ejnisman, J. P. Shaffer, and N. P. Bigelow, *Phys. Rev. A* 62, 055403 (2000).
- [17] C. Haimberger, J. Kleinert, M. Bhattacharya, and N. P. Bigelow, *Phys. Rev. A* 70, 021402(R) (2004).
- [18] M. Korek, A.R. Allouche, M. Kobeissi, A. Chaalan, M. Dagher, K. Fakherddin, M. Aubert-Frecon, *Chem. Phys.* 256, 1 (2000).
- [19] M. Korek, A. R. Allouche, K. Fakhreddine, and A. Chaalan, *Can. J. Phys.* 78, 977 (2000).
- [20] S. Kasahara, T. Ebi, M. Tanimura, H. Ikoma, K. Matsubara, M. Baba, and H. Katô, *J. Chem. Phys.* 105, 1341 (1996).
- [21] Y-C. Wang, M. Kajitani, S. Kasahara, M. Baba, K. Ishikawa, and H. Katô, *J. Chem. Phys.* 95, 6229 (1991).
- [22] O. Nikolayeva, I. Klincare, M. Auzinsh, M. Tamanis, R. Ferber, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, A. Zaitsevskii, R. Cimiraglia, *J. Chem. Phys.* 113, 4896 (2000).
- [23] P. G. Hajigeorgiou and R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* 112, 3949 (2000).
- [24] M. Marinescu and H. R. Sadeghpour, *Phys. Rev. A.* 59, 390 (1999).

- [25] Y-C. Wang, K. Matsubara, and H. Katô, *J. Chem. Phys.*, 97, 811 (1992).
- [26] N. Takahashi and H. Katô, *J. Chem. Phys.* 75, 4350 (1981).
- [27] A. Pashov, W. Jastrzebski, and P. Kowalczyk, *Comput. Phys. Commun.* 128, 622 (2000).
- [28] O. Allard, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* 66, 42503 (2002).
- [29] A. Derevianko, J. F. Babb, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* 63, 052704 (2001).
- [30] S. G. Porsev and A. Derevianko, *J. Chem. Phys.* 119, 844 (2003).
- [31] W. T. Zemke and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* 114, 10811 (2001).
- [32] C. Samuelis, E. Tiesinga, T. Laue, M. Elbs, H. Knöckel, and E. Tiemann. 63, 012710 (2000).
- [33] O. Dulieu, P. S. Julienne, *J. Chem. Phys.* 103, 60 (1995).
- [34] A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, and A. Pashov, *J. Chem. Phys.* 121, 5754 (2004).
- [35] B. Bussery, Y. Achkar, M. Aubert-Frecon, *Chem. Phys.* 116, 319 (1987).
- [36] P. Juncar, J. Pinar, J. Hamon and A. Chartier, *Metrologia* 17, 77 (1981).
- [37] M. Tamanis, R. Ferber, A. Zaitsevskii, E.A. Pazyuk, A.V. Solyarov, Hongmin Chen, Jiangbing Qi, Henry Wang, W.C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* 117, 7980 (2002).
- [38] U. Diemer, H. Weickenmeier, M. Wahl, and W. Demtröder, *Chem. Phys. Lett.*, 104, 489 (1984).
- [39] S. B. Weiss, M. Bhattacharya and N. P. Bigelow, *Phys. Rev. A* 68, 042708 (2003).

Pateicības

Es gribu sirsnīgi pateikties maniem zinātniskajiem vadītājiem Dr. Mārim Tamanim un Prof. Ruvinam Ferberam par viņu vadību, palīdzību un atbalstu visos šajos gados. Esmu ļoti pateicīga Dr. Asenam Pašovam, kas man iemācīja daudzus spektroskopijas noslēpumus un kas vienmēr bija gatavs palīdzēt. Īpaša pateicība Prof. Eberhardam Tīmanam, kas laipni atļāva veikt eksperimentus savā laboratorijā Hanoveras Universitātē un noderīgas diskusijas ar kuru man atklāja daudz jaunu zināšanu fizikā. Paldies Dr. Horstam Knokeļam par viņa palīdzību un noderīgiem padomiem. Es vienmēr jutu pateicību Dr. Ilzei Klincārei par viņas sirsnīgu attieksmi un palīdzību. Paldies arī manām kolēģēm Dr. Olgai Nikolajevai un Jeļenai Zaharovai par viņu draudzīgu atbalstu. Pateicības vārdi arī Dr. Andrejam Stoljarovam un Dr. Jeļenai Pazjukai par to, ka dālījās ar mani savās bagātajās molekulāras fizikas zināšanās. Paldies manai ģimenei un draugiem par mīlestību un sapratni.

Es izsaku pateicību Latvijas Universitātei, Latvijas Zinātnes padomei, Morberga stipendijai un Eiropas Sociālajam fondam par finansiālu atbalstu.