

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ
„СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“



Изследване на фината и свръхфината структура на $c^3\Sigma^+$ състоянието в KRb

Автореферат написан в
Софийски университет "Св. Климент Охридски"
под ръководството на проф. дфзн Асен Пашов

Велизар Росенов Стоянов

21 май 2024 г.

Благодарности

Бих искал да благодаря на моя научен ръководител, проф. дфзн Асен Пашов, за постоянните му напътствия и подкрепа по време на изследването. Благодарен съм на Георги Добрев за помощта му в лабораторията, както и на останалите ми колеги. Разбира се, благодарен съм и на моето семейство за тяхното разбиране и любов. Накрая, но най-важно, благодаря на Господа: "Понеже чрез Него бе създадено всичко, което е на небесата и на земята, видимото и невидимото, било престоли или господства, било началства или власти, всичко чрез Него и за Него бе създадено."

Абстракт

Свърхфината структура на преходите в ивичната система ($X, v'' = 0 \rightarrow (B, c), v' = 2$) в $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ и $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ е изследвана, чрез използването на няколко селективни спрекрални метода, свободни от Доплерово разширение. Значително разцепване на профилите на линиите е наблюдавано за нивата на $B^1\Pi$ състоянието, свързани с нивата на $c^3\Sigma^+$ състоянието, чрез спин-орбитално взаимодействие. Разцепването се получава в следствие на спин-спин, спин-ротационно и спин-орбитално взаимодействия, както и на Ферми контактно взаимодействие между електронния спин и ядрения спин. Енергийните отмествания на пертурбираните нива са анализирани и моделирани в рамките на модела на ефективния Хамилтониан. Определени са молекулни константи, които успешно моделират експерименталните наблюдения. Въпреки че най-добрата разделителна способност от 50 MHz не беше достатъчна за наблюдаване на пълното разцепване на свърхфината структура, моделът успешно обяснява разширяването на линиите в $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ и разделянето им $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$.

Съдържание

1	Въведение	3
2	Ефективен Хамилтониан на двуатомна молекула	9
3	Експеримент	15
3.1	Пеща	16
3.2	Лазерът	17
3.3	Калибровка на спектъра	18
3.4	Спектроскопия на насищане	19
3.5	Лазерна спектроскопия на възбуждане с филтриране	23
3.6	Лазерно индуцирана флуоресценция	25
3.7	Спектроскопия на насищане с двоен оптичен резонанс	25
3.8	Експериментални резултати	30
4	Резултати и дискусия	33
4.1	Изотопологът $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$	33
4.2	Изотопологът $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$	34
4.3	Дискусия	37
5	Обобщение и заключения	47
6	Списък с публикациите на авторът	49
	Литература	51

Глава 1

Въведение

В следствие на изобретяването на лазера, молекулната спектроскопия претърпява ренесанс. Точността и разделителната способност на измерванията значително се увеличават, а различните спектрални техники дават възможност за изучаване на молекулните структури по-точно от всякога. Двуатомните алкални метални молекули са били, а и още представляват предмет на много и най-различни експериментални и теоретични изследвания. Те са привлекателни за експериментаторите, защото са относително лесни за получаване, а богатият им оптичен спектър може да бъде покрит с различни видове налични лазерни източници. Хомоядрените алкални молекули (Li_2 , Na_2 , K_2 , Rb_2 и Cs_2), са сред експериментално най-добре изучените двуатомни молекули и често са служели като основа за тестване на нови спектрални техники. От друга страна, за по-леките алкални двуатомни молекули могат да се проведат много различни видове теоретични изчисления, поради тяхната относително прости електронна структура - два валентни електрона извън затворени корпуси.

От всичките най-различни хомо и хетероядрени двуатомни молекули на алкалните метали, KRb е от особен интерес, защото атомните нива на $\text{K}(4p^2P_j)$ са в близост тези на $\text{Rb}(5p^2P_j)$: енергиите на нивата $\text{K}(4p^2P_{3/2})$, $\text{K}(4p^2P_{1/2})$, $\text{Rb}(5p^2P_{3/2})$ и $\text{Rb}(5p^2P_{1/2})$ са съответно: 13042.89, 12985.17, 12816.56 и 12578.96 cm^{-1} [1]. Поради това се очаква силно взаимодействие между възбудените електронни състояния, корелирани с тези асимптоти. Уанг и Стуоли [2] са предвидили, че KRb има значително по-силни сили на взаимодействие на далечно разстояние, от всяка друга хетероядрена алкална двуатомна молекула и има много благоприятни фактори Франк-Кондон за фотоасоциация [3, 4]. Друго предимство на молекулата KRb е, че като хетероядрена молекула, тя притежава постоянен диполен момент, което дава възможност за контрол чрез външното поле. Фотоасоциативно създаване и улавянето на студени молекули KRb (не в тяхното основно $X^1\Sigma^+$, $v'' = 0$, $J'' = 0$ състояние) е демонстрирано в [5, 6]. Студени молекули на Фешбах и резонанси на Фешбах също са формирани и наблюдавани чрез магнетоасоциация [7–9]. В последствие, мно-

го усилия са били положени за получаване на студени молекули в техните основни състояния, като един от начините за постигане на това е, чрез Раманов адиабатичен преход (STIRAP) [10]. Ни и др. [11] успешно са прехвърлили слабо свързани магнетоасоциирани $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ молекули в техните основни състояния, именно използвайки STIRAP. Само две години след тях това е било направено и с фотоасоциирани молекули [12, 13].

От експериментална гледна точка, Уолтър и Барат [14] са първите, които показват съществуването на хетероядрени алкални съединения в газообразно състояние, като измерват техните абсорбционни спектри. За KRb те наблюдават безструктурна ивица с максимум при 459.9 nm. Преди всякакви други спектроскопски изследвания, флуоресценцията в рубидиеви изпарения, индуцирана в следствие на удари с възбудени калиеви атоми, е била изследвана, за да се определят сеченията на нееластични удари между възбудени калиеви атоми и рубидиеви атоми в техните основни състояния [15–18]. Беук и др. наблюдават дифузни ивици при 597, 586.7 и 569 nm [19], а допълнителни сателитни ивици са наблюдавани от Скендерович и др. [20].

Основното $X^1\Sigma^+$ състояние първоначално е било експериментално характеризирано, с висока разделителна способност, от Рос и др. [21]. Молекулите KRb са образувани в пещ и възбудени с помощта на Ti:sapphire лазер. Получената флуоресценция $A(2)^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ е била записана на Фурие спектрометър (виж фигура 2.1 с потенциалните криви). С подобна експериментална постановка, но с по-добра разделителна способност, Амиот и Верж [22] значително увеличават експерименталните данни и заедно с линиите от [21], получават потенциална крива за основното състояние до голямо междуядерно разстояние от 10.419 Å. Но най-точната до момента, потенциална крива за състоянието $X^1\Sigma^+$ (до 14.8 Å) е получена от Пашов и др. [23], чрез прилагане метода на свързани канали. Те са използвали пертурбациите в $B(1)^1\Pi$ състоянието, причинени от близките триплетни $c(2)^3\Sigma^+$ и $b(1)^3\Pi$ състояния, като прозорец, за да снемат флуоресценцията с Фурие спектрометър, както до $X^1\Sigma^+$, така и до $a^3\Sigma^+$. Така те разширяват експерименталните данни от [22] още повече, а използват също и положениеята на резонансите на Фешбах от [7]. От анализа се получава и потенциалната крива за $a^3\Sigma^+$ състоянието. В друго изследване, отново използвайки Фурие спектроскопия, са изучени спин-орбитално свързаните $A(2)^1\Sigma^+$ и $b(1)^3\Pi$ състояния, като депертурбационният анализ на данните е довел до получаване на потенциални криви за двете възбудени електронни състояния [24].

Чрез използването на поляризационна спектроскопия с двоен оптичен резонанс, Окада и др. [25] и Касахара и др. [26] са първите, които изучават възбудените електронни състояния $B(1)^1\Pi$ и $2^1\Pi$. Състоянието $2^1\Pi$ е изследвано също в [27], като е записна флуоресценцията в $3^1\Pi - 2^1\Pi$ системата, след възбуждане с фиксираните честоти на Ar^+ лазер. Тези изследвания показват

наличието на много пертурбации, някои от които са използвани в [23], както вече беше споменато. Енергийните нива на $3^1\Sigma^+$ състоянието до $v = 15$ и тези на $c(2)^3\Sigma^+$ до $v = 14$ също са определени чрез детекция на флуоресценцията от $3^1\Pi$ състоянието [28, 29].

Lee и др. приготвят молекули KRb в импулсен молекулен сноп. С използването на двуфотонна резонансна ионизация, научната група наблюдава и идентифицира електрически квадруполни и спин-забранени преходи в $1^1\Delta - X^1\Sigma^+$ и $3^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ ивични системи, съответно [30, 31]. В [31] се установява, че свръхфинната структура на $3^3\Sigma^+$ състоянието, е най-вече породена от Ферми-контактното взаимодействие между ядрения спин на Rb и спинове на валентните електрони. Със същата експериментална постановка са записани допълнителни ивични системи около 480 nm [32] и 420 nm [33], като са идентифицирани дори по-високо възбудените състояния $1^3\Delta_1, 4^1\Sigma^+, 5^1\Sigma^+$ и $4^1\Pi, 7^1\Sigma, 5^1\Pi$.

С установяването на метода за получаване на студени фотоасоциирани молекули KRb, се дава възможност да бъдат изследвани възбудените електронни състояния, започвайки от високи вибрационни нива на $X^1\Sigma^+$ или $a^3\Sigma^+$ състоянията. Вибрационната част на молекулната вълнова функция за такива нива е ненулева предимно на големи междуядерни разстояния, в следствие на което тези нива имат благоприятни фактори на Франк-Кондон с възбудени такива, които иначе не достъпни от дълбоко свързаните нива на $X^1\Sigma^+$ състоянието. По този начин фотоасоциативната спектроскопия и експериментите в пещ или молекулен сноп, са в известна степен взаимно допълващи се. Чрез спектрите с висока разделителна способност от фотоасоциативната спектроскопия са изследвани първите няколко ротационни терма, за някои високи вибрационни нива на възбудените електронни състояния, корелирани с асимптотите $K(4s^2S_{1/2}) + Rb(5p^2P_{1/2,3/2})$ [6]. Тези спектри са записвани чрез пренастройване на непрекъснат лазер, който възбужда свободно-свързани преходи, в следствие на което молекулите флуоресцират и преминават към $a^3\Sigma^+$ състоянието, където биват ионизирани от втори мощен импулсен лазер чрез двуфотонно възбуждане. По аналогичен начин, но чрез фиксиране на честотата на първия лазер и промяна на тази на втория, което неизбежно води до по-ниска разделителна способност, Kim и др. [34] изучават ивичната структура на $2^3\Pi, 3^3\Sigma^+$ и $4^3\Sigma^+$ състоянията. В друга статия [35] същата група изучава ивичната структура на свързаните състояния $B(1)^1\Pi, c(2)^3\Sigma^+$ и $b(1)^3\Pi$, използвайки както формиране на студени молекули, така и експерименти с молекулен сноп. С тази експериментална комбинация те дават рецепта за оптимален Раманов преход на студени молекули до тяхното основно състояние [36]. Също така, в търсене на оптимален преход, чрез използване на фотоасоциирани молекули и спектроскопия на изселване, Aikawa и др. [37] са получили спектри с висока разделителна способност за първите няколко ротационни терма на $3^1\Sigma^+(v' = 41 - 50)$ състоянието, увеличавайки това, което вече се е знаело до

тогава от [28] за $v \leq 15$. С подобно на експерименталната постановка както в [34], Банержи и др. [38] изследват $3^3\Sigma^+$ състоянието до последното му вибрационно ниво $v' = 13$ и наблюдават разширяване на последната линия от ивицата поради предисоциация. Ванг и др. [39] определят енергията на дисоциация на основното състояние $4217.822(3) \text{ cm}^{-1}$, използвайки спектроскопия на изселване.

От теоретична гледна точка, приблизителни спектроскопични константи за основното състояние на хетероядрените алкални молекули са получени отдавна от Кавалиере и др. [40], чрез методи за интерполация. Методът на обобщени редуцирани потенциални криви е установен от Дженк и Брандт [41, 42] и от Блудски и др. [43], които получават предварителни потенциални криви за основното състояние за няколко предположения за стойността на енергията на дисоциацията. По-точно пресмятане на енергията на дисоциацията за $X^1\Sigma^+$ състоянието, е представено по-късно от Стуоли [44]. Проучвания при големи междуядрени разстояния и пресмятане на дисперсионни коефициенти са докладвани от няколко автора [45–49]. Ab initio методи за определяне на електронни състояния, изчисления на постоянни и преходни диполни моменти, продължителности на живот и други молекулни свойства са докладвани в [50–62]. Най-скорошните ab initio пресмятания са представени от Ясик и др. [63].

По-горе беше споменато, че в [23] комплексът $B(1)^1\Pi - c(2)^3\Sigma^+$ е използван за наблюдаване на флуоресценция към $a^3\Sigma^+$ състоянието, след възбуждане от $X^1\Sigma^+$. В това изследване се докладва, че външният вид на свръхфинната структура на преходите $(B, c) \rightarrow a^3\Sigma^+$ се променя, при пренастройка на лазерната честота около Доплеровия профил на $X^1\Sigma^+ \rightarrow (B, c)$ прехода. Единственото вероятно обяснение е наличието на свръхфинна структура на (B, c) нивата. В [25] Окада и др. не са изследвали детайлно финната структура на B състоянието и връзката му с c състоянието, за да се установят молекулните константи. Също така, Ким и др. [34] в тяхното изследване, поради липса на достатъчно висока разделителна способност, не са наблюдавали спектри с ротационно разделени (B, c) нива. До момента свръхфинната структура е анализирана само за $3^3\Sigma^+$ състоянието. Липсващото все още разбиране за връзката между B и c състоянията и свръхфинната структура на техните нива беше основната мотивация да се предприеме настоящото изследване. За провеждане му бяха определени следните цели:

1. Изграждане на експериментална постановка, включително лазери и схеми за спектрални техники свободни от Доплеров ефект.
2. Получаване на молекули KRb в пещ и намиране на оптимални работни условия за измервания.

3. Запис и анализ на спектри с висока разделителна способност. Присвояване на квантови числа на наблюдаваните линии.
4. Разработване на теоретичен модел (включително числови методи) за фината и свръхфинната структура на $B - c (v_B = 2)$ ротационните нива.

Глава 2

Ефективен Хамилтониан на двуатомна молекула

Целта на глави 3, 4 и 5 в дисертацията е да се представи систематично теоретичният модел, използван по-късно с числените методи, за обяснение на експериментално получените спектри. Тук ще бъдат представени основните стъпки и ще бъдат дадени само по-важните резултати. Цялостно изложение по темата също може да се намери и в [64–67].

Двуатомната молекула се разглежда като квантово-механична система, съставена от $n + 2$ заредени частици - n електрона и 2 ядра. Модели като хармоничен или анхармоничен осцилатор, твърд ротор и симетричен пумпал не могат да обяснят ефектите на фината или свръхрфината структура, следователно не са подходящи за описване на експериментално наблюдаваните данни в това изследване. Да започнем от лабораторна координатна система, където $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ с $i = 1, 2, \dots, n$ и $\mathbf{R}_\alpha = (X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha)$ с $\alpha = 1, 2$ - обозначават радиус-векторите на електроните и ядрата, съответно. Хамилтонианът на системата, при не наличие на външно поле, е

$$H = - \sum_{\alpha=1}^2 \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha=1}^{n,2} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + H(\mathbf{s}_i) + H(\mathbf{I}_\alpha), \quad (2.1)$$

където ϵ_0 е константата на диелектричната проницаемост вув вакуум, \hbar е редуцираната константа на Планк, m е масата на електрона, M_1, M_2 и Z_1, Z_2 са масите и зарядите на ядрата; \mathbf{s}_i е операторът на спиновия ъглов момент на i -тия електрон, докато \mathbf{I}_α са тези за ядрата. Набл е векторния диференциален оператор, чиято форма в декартови координати е $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$. Първите две суми представляват операторите за кинетична енергия на час-

тиците. Третата, четвъртата и петата суми са електростатичните потенциални енергии между частиците. Взаимодействията, поради съществуването на електронен спин, се включват в $H(\mathbf{s}_i)$, докато тези, които възникват от поради ядрения спин, се включват в $H(\mathbf{I}_\alpha)$. Техните конкретни форми са дадени в уравнения (4.47-4.50) от глава 4 в дисертацията. Аналитично решение на стационарното уравнение на Шрьодингер с този Хамилтониан е неосъществимо, още повече, дори приложението на числени методи е трудно към момента. Преди да се стигне до прилагането на каквито и да е числени методи, се правят последователност от преобразувания, предположения и опростявания.

Цялостната идея е да се разделят променливите в уравнение (2.1) до колкото е възможно и след това да се разгледа само тази част от Хамилтониана, която не отговаря нито за електронната, нито за вибрационната, а за ротационната структура, посредством сферичната тензорна алгебра. За постигане на това се извършва промяна на базиса, като първоначално се преминава от лабораторната система към система свързана с центъра на масата на ядрата (не на молекулата). След това се извършва друга промяна към така наречената молекулна отправна система, която се върти заедно с ядрата. Полученият по този начин Хамилтониан би позволил разделянето на променливите, като движението на електроните ще зависи само от междуядерното разстояние, но не и от въртенето на ядрата. Крайният резултат, където Хамилтонианът е разделен на две части, се дава с уравнения (3.49) и (3.88) от дисертацията:

$$H_{\text{ev}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i,j=1}^n \nabla_{r_i} \cdot \nabla_{r_j} + U(R, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n), \quad (2.2)$$

$$H_{\text{ang}} = B(\mathbf{J} - \mathbf{P})^2 + H(\mathbf{s}_i) + H(\mathbf{I}_\alpha). \quad (2.3)$$

където първата част представлява електронното и вибрационното движение, а втората представлява ъгловото движение, като $B = \hbar^2/2\mu R^2$. Тук R е междуядерното разстояние, а електронните координати са записани спрямо молекулната система, която се върти заедно с ядрата и чиято ос съвпада с междуядерната. \mathbf{J} е пълният ъглов момент, без спин на ядрата, а $\mathbf{P} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ е сумата от общия електронен орбитален и спинов ъглов момент в молекулната система.

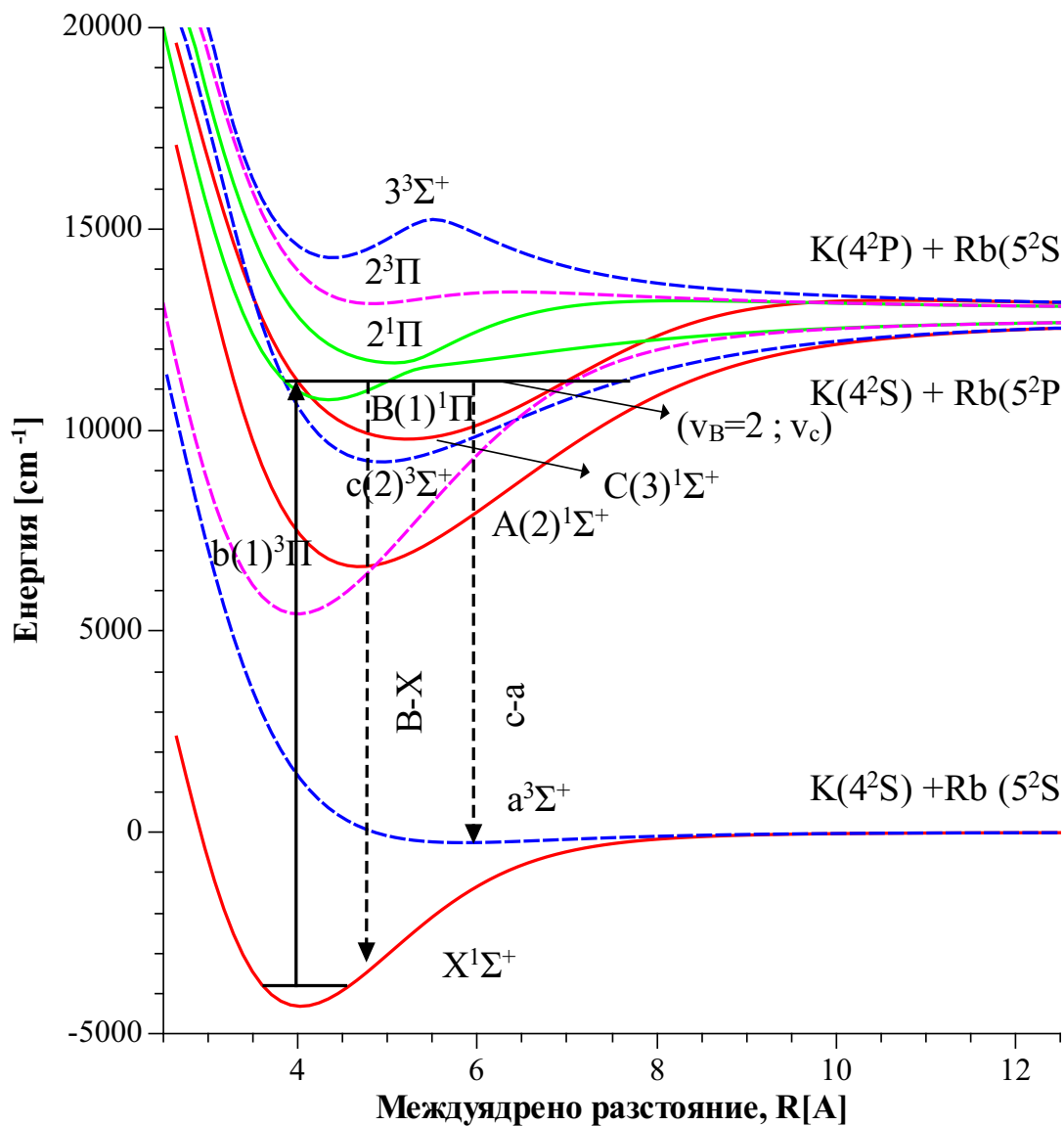
На този етап, в общия случай съществуват два подхода: ефективният Хамилтониан или свързаните канали. Въпреки че вторият е по-общ и глобален, ние считаме, че за конкретната задача методът на ефективния Хамилтониан е по-подходящ поради следните две причини: (1) спин-орбиталното смесване е малко в сравнение с разделянето между вибрационните нива на B и на s състоянията (виж фигура 2.1 за потенциалните криви), така че е вероятно малък

брой вълнови функции, образуващи подпространство за ефективния Хамилтониана, да бъде достатъчен. (2) Третирането на свръхфинната структура в рамките на глобалния модел на свързани канали ще доведе до матрици с много големи размери и ще изисква значителен компютърен капацитет, което не е оправдано за настоящия набор от експериментални данни.

Идеята на метода на ефективния Хамилтониан е вместо да се решава система от свързани диференциални уравнения, да се получи представяне на Хамилтониана в подпространство от функции, при което е възможно да се отчете и наличието на ненулеви извъндиагонални матрични елемента. Това е много подобно на изродената теория на пертурбациите, обикновено изучавана в курсовете по квантова механика. Този ефективен Хамилтониан може да се получи както чрез контактна трансформация на Ван Влек, така и чрез използване на проекционни оператори. Повече информация е дадена в глава 4 от дисертацията. Вибронната част H_{ev} служи като нулево приближение, докато ъгловата част H_{ang} се разглежда като пертурбация, която премахва израждането на собствените състояния в нулево приближение. Ефективният Хамилтониан в нашия случай е ограничен да действа в подпространство от две вибронни нива. За $B^1\Pi$ състоянието, началният базис се дава от уравнения (5.12, 5.13, дисертация), които съответстват на симетризирания случай по Хунд (a_{β} -unequal) и за $c^3\Sigma^+$ състоянието, от уравнения (5.38, 5.39, 5.40, дисертация), които съответстват на случая по Хунд ($b_{\beta J}$ -unequal). В резултат от прилагането на този пертурбативен подход, се получава операторната форма на двуатомния ефективен Хамилтониан (вж. уравнение 5.1, дисертация).

$$\begin{aligned}
H_{\text{eff}} &= H_{\text{ev}}^{(0)} + H_{\text{rot,eff}}^{(1)} + H_{\text{rot,eff}}^{(2)} + H_{\text{ss,eff}} + H_{\text{so,eff}} + H_{\text{sr,eff}} + H_{\text{FC,eff}} \\
&= E_{\eta_0, v_0, S_0} + B_0(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2 - D_0[(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2]^2 \\
&\quad + D_1[\langle \eta_0 \Lambda | L_+ | \eta \Lambda - 1 \rangle \langle \eta \Lambda - 1 | L_+ | \eta_0 \Lambda - 2 \rangle (J_- - S_-)(J_- - S_-) \\
&\quad + \langle \eta_0 \Lambda | L_+ | \eta \Lambda - 1 \rangle^2 (J_- - S_-)(J_+ - S_+) + \langle \eta_0 \Lambda | L_- | \eta \Lambda + 1 \rangle^2 (J_+ - S_+)(J_- - S_-) \\
&\quad + \langle \eta_0 \Lambda | L_- | \eta \Lambda + 1 \rangle \langle \eta \Lambda + 1 | L_- | \eta_0 \Lambda + 2 \rangle (J_+ - S_+)(J_+ - S_+)] \\
&\quad + \frac{2}{3} \lambda (3S_z^2 - \mathbf{S}^2) + A\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \gamma\mathbf{R} \cdot \mathbf{S} + \sum_{\alpha} b_F^{\alpha} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_{\alpha}. \quad (2.4)
\end{aligned}$$

Произходът и физичното значение на отделните събираеми са обсъдени подробно в глави 4 и 5 от дисертацията. Матричната форма на ефективния Ха-



Фигура 2.1: Адиабатни потенциални криви за избрани електронни състояния на KRb , корелирани с най-ниските три граници на дисоциация, са теоретично изчислени в [63]. Стрелката нагоре показва преходи към ($B^1\Pi$, $c^3\Sigma^+$) комплекса, възбудени от лазер. В една от експерименталните техники се използва флуоресценцията към $a^3\Sigma^+$ състоянието (пунктираната стрелка $c - a$).

милтониан се извежда и се представя в раздел 5.3 от дисертацията

$$\begin{bmatrix}
 \ddots & \ddots & 0 & 0 \\
 \ddots & H_{J,J} & H_{J,J+1} & 0 \\
 0 & H_{J+1,J} & H_{J+1,J+1} & \ddots \\
 0 & 0 & \ddots & \ddots
 \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

където $H_{J,J}$ е блок с размери 5×5 , който представлява сбор от матрицата на ефективния Хамилтониан на финната структура (5.75, дисертация) за дадено J и диагоналния блок на матрицата на Ферми контактното взаимодействие $H_{\text{FC}}^{J,J}$ (5.90, дисертация):

$$\begin{bmatrix}
 \begin{array}{cc}
 E_{\Pi}^{\prime} + B_{\Pi}^{\prime}[J(J+1) - 1] & 0 \\
 + D_{\Pi}[J(J+1) - 1]^2 & \\
 0 & E_{\Pi}^{\prime} + B_{\Pi}^{\prime}[J(J+1) - 1] \\
 + D_{\Pi}[J(J+1) - 1]^2 & \\
 + qJ(J+1) &
 \end{array} &
 \begin{array}{cc}
 \eta\sqrt{\frac{J+1}{2J+1}} & \eta\sqrt{\frac{J}{2J+1}} \\
 0 & 0 \\
 \eta\sqrt{\frac{J+1}{2J+1}} & 0 \\
 \eta\sqrt{\frac{J}{2J+1}} & 0 \\
 0 & \eta
 \end{array} &
 \begin{array}{cc}
 E_{\Sigma}^{\prime} + B_{\Sigma}^{\prime}J(J-1) & \\
 + D_{\Sigma}[J(J-1)]^2 & \\
 - \left(\frac{J-1}{2J+1}\right)\frac{2}{3}\lambda + \gamma(J-1) & \frac{\sqrt{J(J+1)}}{2J+1}2\lambda \\
 \frac{1}{2J}[F_1(F_1+1)] & \\
 -J(J+1) - I_1(I_1+1)]K_1 & \\
 E_{\Sigma}^{\prime} + B_{\Sigma}^{\prime}(J+1)(J+2) & \\
 + D_{\Sigma}[(J+1)(J+2)]^2 & \\
 - \left(\frac{J+2}{2J+1}\right)\frac{2}{3}\lambda - \gamma(J-2) & \\
 - \frac{1}{2(J+1)}[F_1(F_1+1)] & \\
 -J(J+1) - I_1(I_1+1)]K_1 & \\
 E_{\Sigma}^{\prime} + B_{\Sigma}^{\prime}J(J+1) & \\
 + D_{\Sigma}[J(J+1)]^2 & \\
 + \frac{2}{3}\lambda - \gamma & \\
 \frac{1}{2J(J+1)}[F_1(F_1+1)] & \\
 -J(J+1) - I_1(I_1+1)]K_1 &
 \end{array} &
 \begin{array}{c}
 0 \\
 \eta \\
 0 \\
 0 \\
 E_{\Sigma}^{\prime} + B_{\Sigma}^{\prime}J(J+1) \\
 + D_{\Sigma}[J(J+1)]^2 \\
 + \frac{2}{3}\lambda - \gamma \\
 \frac{1}{2J(J+1)}[F_1(F_1+1)] \\
 -J(J+1) - I_1(I_1+1)]K_1
 \end{array}
 \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

докато извъндиагоналния блок $H_{J,J+1}$ е зададен само от матрицата на Ферми

контактното взаимодействие $H_{\text{FC}}^{J,J+1}$ (5.91, дисертация):

$$\left[\begin{array}{cc|ccc}
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \hline
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2(J+1)} \left[\frac{J+2}{2J+3} \right]^{\frac{1}{2}} [(F_1 + I_1 + J + 2) \\
 & & & \times (I_1 + J + 1 - F_1)(F_1 + J + 1 - I_1) \\
 & & & \times (F_1 + I_1 - J)]^{\frac{1}{2}} K_1 \\
 0 & 0 & \frac{1}{2(J+1)} \left[\frac{J}{2J+1} \right]^{\frac{1}{2}} [(F_1 + I_1 + J + 2) \\
 & \times (I_1 + J + 1 - F_1)(F_1 + J + 1 - I_1) & 0 & 0 \\
 & \times (F_1 + I_1 - J)]^{\frac{1}{2}} K_1 & &
 \end{array} \right]. \quad (2.7)$$

Размерът на цялата матрицата е $5(2I_1 + 1) \times 5(2I_1 + 1)$, където I_1 е квантовото число на ядрения спин, за онова ядро, което има доминиращ ефект върху свръхфинната структура. Влиянието на второто ядро се пренебрегва. В случая на ^{85}Rb с $I_{\text{Rb}} = 5/2$ матрицата е с размери 30×30 , докато за ^{87}Rb , с $I_1 = 3/2$ тя е 20×20 . В така полученият ефективен Хамилтониан участват единадесет молекулни константи: E_{Π} , B_{Π} , D_{Π} , E_{Σ} , B_{Σ} , D_{Σ} , η , λ , γ , q и K_1 . E_{Π} и E_{Σ} са сума от електронната и вибрационната енергии за $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ състоянията, съответно. B_{Π} и B_{Σ} са техните ротационни константи, докато D_{Π} и D_{Σ} са центробежните поправки. η , λ и γ са взаимодействията на фината структура, свързани съответно със спин-орбита, спин-спин и спин-ротация. q е параметърът на Λ -удвояването, а K_1 е константата на Ферми контактното взаимодействие. Стойности на тези молекулни параметри се определят в последствие, чрез нелинейни числени методи и използвайки експерименталните данни.

Глава 3

Експеримент

Молекулите KRb бяха получени в пещ при приблизително масово съотношение 1:1 на съставките, в естествената изотопна композиция, която за калия е: ^{39}K (93.3%), ^{40}K (0.01%), ^{41}K (6.7%); а за рубидия: ^{85}Rb (72.2%), ^{87}Rb (27.8%). ^{40}K с неговите приблизително 0.01% е от пренебрежимо значение за експериментите тук. Повечето линии в спектрите¹ (включително и по-силните) бяха поради $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$, $^{39}\text{K}_2$ и $^{39}\text{K}^{41}\text{K}$. Калий и рубидий като алкални метали реагират бурно с вода и кислород. Използването на пещ [68—70] е един начин да се създаде подходяща среда за получаване на молекули в газообразна фаза с цел изследване на вътрешната им структура. Друг начин за получаването на алкални молекули е чрез молекулен сноп [71—74]. И двата метода имат своите предимства и недостатъци и са в известна степен допълващи се. Температурата в пещта е няколко стотин градуса по Целзий, при което по-високо лежащи ро-вибрационни нива на основното електронно състояние са температурно заселени, докато температурата в молекуления сноп е много по-ниска ($\sim 5\text{-}20\text{ K}$) и са заселени само няколко ротационни нива на най-ниското вибрационно състояние. Спектрите в молекуления сноп са по-прости и по-лесни за интерпретация, докато тези в пещта са доста по-сложни. Въпреки това, изобилието на температурно заселени нива позволява изследване на възбудени състояния, които не могат да бъдат достигнати в молекуления сноп. Освен това, наличието на удари в пещта може да се използва като предимство за заселване на съседни нива. Това е особено подходящо за лазерно индуцирана флуоресценция [23] и в някои случаи дори за поляризационна спектроскопия с двоен оптичен резонанс [25], като прави спектрите много по-богати. В други ситуации това може да бъде недостатък, когато такъв популационен

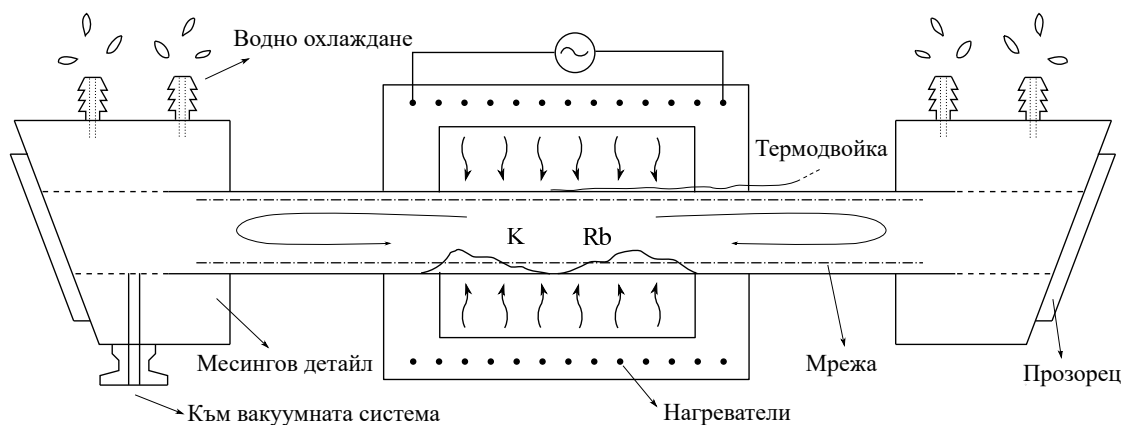
¹Линии на $^{85}\text{Rb}_2$ и неговите изотополози не бяха наблюдавани, въпреки че се очакваше абсорбция на елементите в спектралната област, покрита от експериментите в тази работа. Причината за това следва да се търси в съотношение на съставките, което се оказва определящ фактор за крайната концентрация на различните двуатомни молекули K_2 , KRb и R_2 .

трансфер е нежелан, както е в нашия случай (вж. раздел 3.7). Присъствието на удари, също така, ще доведе до разширяване на линиите, което ще намали разделителната способност. От друга страна, в молекулния сноп ударите са рядкост, следователно нито популационен трансфер, нито разширяване на линиите ще бъдат наблюдавани. Чрез колимиране на молекулния сноп, Доплеровото разширение в първо приближение се преодолява значително, докато в пеца молекулите са свободни да се движат във всички посоки. Доплеровото разширяване в последния случай трябва да бъде преодоляно чрез спектроскопия на насищане, поляризационна спектроскопия или други подобни техники. Изработването на молекулен сноп обикновено е по-скъпа и сложна за задача. Изисква се също постоянно зареждане със съставките. Напротив, пеца е по-евтина и по-лесна за изграждане и поддържане, и едно зареждане е достатъчно за стотици работни часа. В предишни изследвания за NaK [75] и NaRb [76] молекулен сноп е използван с цел изследване на свръхфинната структура на тяхното $c^3\Sigma^+$ състояние. Но въз основа на това, което беше казано, ние избрахме да започнем с използването на пещ и успяхме да постигнем нашите цели, въпреки че вероятно по-добри резултати могат да бъдат получени чрез използване на молекулен сноп, но на много по-висока цена и експериментални усилия.

3.1 Пеща

Чертеж с надлъжното сечение на пеща може да се види на фигура 3.1. Нейният начин на работа далеч не е очевиден и лесно количествено описуем, което представлява цяла отделна област на изследване [77]. Нашата цел тук е да дадем кратко описание на устройството, използвано в това изследване. Основният компонент е тръба изработена от неръждаема стомана с дължина около 60 cm и диаметър около 3 cm. Месингови охладители, към които са прикрепени прозорци с антиотражателно покритие, са монтирани от двата края на тръбата. Те се охлаждат чрез постоянен поток на вода, през канали в тях. Нагревател обгръща средната част на тръбата и се използва заедно с термодвойка и PID (пропорционално-интегрално-диференциален) контролер, за стабилизиране на температурата. Фина мрежа от неръждаема стомана (около 40 cm в дължина) е поставена на вътрешната повърхност на тръбата. Тръбата също е свързана чрез кран към вакуумна система, включваща най-вече ротационна вакуумна помпа, манометър и бутилка с аргон.

Пеща работи по следния начин: металите (~ 5 g Rb и ~ 5 g K) се поставят вътре в тръбата; въздухът се изпомпва и обемът се запълва с аргон, като буферен газ, при ниско налягане (няколко Torr). Кранът се затваря, охлаждането с вода се включва, и нагревателят се задава за стабилизиране на темпера-



Фигура 3.1: Базов чертеж на надлъжното сечение на пеща.

турата на някаква предварително зададена стойност. При загряване част от материалът ще изпари, образувайки свободни атоми и молекули. Точката на топене на калия е $63.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, а тази на кипене е $758\text{ }^{\circ}\text{C}$, докато за рублидията те са съответно $39.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $688\text{ }^{\circ}\text{C}$. Но вместо парите да се разпространят из целия обем, то приближавайки се до краищата на тръбата, молекулите ще кондензират върху мрежата, поради по-ниската температура там и поради сблъсъците със студените Ag атоми, което е основната цел на буферния газ; да не позволява никакви молекули да кондензират върху прозорците. Тук мрежата играе важна роля, защото материалът, който кондензира върху нея, ще бъде притеглен и изместен към центъра на тръбата от капилярните сили, по посока на увеличаването на температурата, като по този начин се затваря работния цикъл. В зависимост от работната температура, след като пеща е заредена, тя може да се използва в продължение на стотици часове. Веднъж загрята, тя може също да поддържа работни условия за повече от десет часа. Има две основни физични величини, а именно налягането на аргона и температурата, които могат да бъдат променяни, за да се постигнат оптимални резултати (спектри). Постановката, току-що описана, позволява да се измери само началното налягане на аргона при стайна температура, т.е. преди да бъдат включени нагревателите, и в нашия случай при провеждане на спектроскопия на насищане, то е избрано да бъде 0.5 Torr , докато температурата впоследствие беше избрана да бъде $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, но за това ще бъде казано повече по-късно.

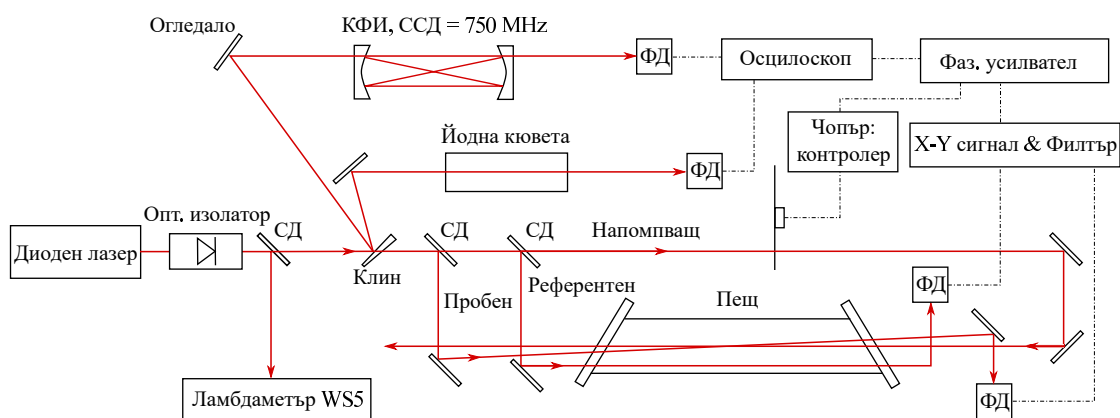
3.2 Лазерът

За източник на светлина беше използван диоден лазер (HL6544FM, 50 mW от Thorlabs) с допълнителна дифракционна решетка, работещ в непрекъснат

едномодов режим. Пърната ширина на полувисочина (FWHM) на честотата на снопа е по-малка от 5 MHz. Има три основни величини, които можем да контролираме: температурата на лазера, неговият ток и наклона на решетката. Температурата беше стабилизирана около 30.0 °C с помощта на домашно направен температурен контролер, създаден специфично за тази цел. Важното в случая не беше точността на абсолютната стойност, а по-скоро нейната стабилност във времето, за да се поддържа стабилна изходна честота на лъчението. Контролерът беше способен да поддържа постоянна температура в рамките на 200 μK в продължение на часове. Контролирането на честотата чрез промяна на температурата е доста бавен процес, не толкова удобен и прецизен, колкото промяната на тока, когато става дума за диодни лазери. Настройката на честотата се извършваше чрез модулиране на диодния ток с триъгълен сигнал (период от ≈ 20 секунди). Удължаването на резонатора на лазера се извършва чрез поставянето на допълнителна дифракционна решетка [78]. Без нея FWHM на лъча би била около 50 MHz, което надвишава естествената широчина на линиите при молекулните преходи (10-20 MHz). Още един недостатък, въпреки че кривата на усилване на активната среда покрива няколко nm, е че не всички честоти са достъпни за непрекъснато сканиране поради скокове на модовете. Използването на дисперсия елемент в резонатора на лазера би намалило FWHM на изходния снопа и би ни позволило да сканираме върху желаната област, но за да се поддържа непрекъснато сканиране на честотата, е необходимо решетката да се върти синхронно с промяната на диодния ток. Пиезоелемент, към който се прилага високо напрежение, прави това възможно, така че да се получат области на сканиране с приблизително 0.8 cm^{-1} . За промяна на областта на сканиране се използва или по-голяма промяна на тока, или малко завъртане на дифракционната решетка, чрез фина винтова резба, която поддържа конструкцията. По този начин, диапазонът от $\text{KRb } B(v' = 2) - X(v'' = 0)$ ивица, $15100 - 15140 \text{ cm}^{-1}$, беше покрит чрез припокриващи се скана.

3.3 Калибровка на спектъра

За калибриране на спектъра, едновременно със записването на полезния сигнал, се записваше сигналът от поглъщане на йодни молекули в стъклена кювета, заедно с сигналът от конфокален интерферометър (КФИ), чийто свободен спектрален диапазон е $748 \pm 1 \text{ MHz}$. Спектърът на I_2 , по принцип, би трябвало да е достатъчен за калибрирането, но обикновено бяха наблюдавани само няколко абсорбционни линии в рамките на едни скан и това е една от причините, поради които беше необходимо използването и на КФИ. Втората причина е, че честотата на лазера не е задължително линейно сканирана,



Фигура 3.2: Схема на експериментална постановка за спектроскопия на насищане. КФИ е съкращение от конфокален интерферометър, ССД - свободен спектрален диапазон, ФД - фотодиод, СД - светоделител.

поради използването на пиезоелемент. В следствие на това, че максимумите на гребена (сигналът от КФИ) са еквиливантни в честотното пространство, точността на калибровката допълнително се подобрява. Наистина, може да се мисли за йодната кювета като служеща за абсолютно калибриране, докато КФИ за относително. Йодната молекула е добре изучена и атлас за нея може да бъде намерен в [79]. При калибрирането на спектрите се използва метод на най-малките квадрати, след като се намерят максимумите на линиите на I_2 и тези на КФИ гребен. Ламбдаметър (модел WS5) с абсолютна точност от 0.1 cm^{-1} , не беше подходящ за калибриране на спектъра, защото беше необходима точност от порядъка на 0.001 cm^{-1} . Въпреки това, инструментът беше полезен като ориентир за намиране на желаната честотна област по време на настройката.

3.4 Спектроскопия на насищане

Първоначално беше използвана спектроскопия на насищане, свободна от Доплерово разширяване. Схема на експерименталната постановка е показана на фигура 3.2. Преди влизането в пещта, лъчът с мощност около 10 mW , отлабен главно поради несъвършенства в огледалата, е разделен на две части - напомпващ и пробен, със съотношение на интензитетите 9:1 съответно. Двета лъча се разпространяват в пещта в противоположни посоки и се препокриват в нейния център. Поглъщането на пробния сноп се регистрира с фотодиод (PD, ВРW34). По този начин се наблюдава спектр на поглъщане със слаби провали на Лемб. За увеличаване на чувствителността са добавени още няколко неща. Първо, интензитетът на напомващия лъч е модулиран от механичен чо-

пър с 6 kHz честота, а сигналът на поглъщане на пробния е регистриран през фазовочувствителен усилвател (Stanford Research System SR830). Но понеже сигналът от фотодиода беше от порядъка на няколко волта, докато полезният сигнал от порядъка на няколко миливолта, то голямо усилване не би могло да се приложи, поради насищане на инструмента. За това, напмпващия сноптово бе разделен на две и чистият сигнал на поглъщане от допълнителния сноп бе използван като референтен. Разликата на сигналите на пробния и референтния сноп, образувана от диференциален усилвател, допълнително беше филтрирана с електронен филтър, преди да бъде подадена към фазовочувствителния усилвател. В допълнение на това, че сега биха могли да се приложат по-високи усилвания, сигналите във фаза също бяха елиминирани.

След получаването на възможно най-силен сигнал, няколко експериментални условия остават да бъдат оптимизирани. Тъй като нашата цел беше да наблюдаваме разцепването на свръхфината структура, което въз основа на предишни изследвания за NaK [75] и NaRb [76], се очакваше да бъде от порядъка на десетки или стотици MHz, стремежът ни беше към постигането на максимална разделителна способност. Има четири основни категории, които трябва да се вземат предвид относно разширението на линиите: естествено разширение, поради удари, в следствие на голяма мощност на полето и Доплерово разширение. (1) Естественото разширение на линиите се дължи на взаимодействието на молекулата с квантовия вакуум, което води до спонтанно излъчване и не може да бъде преодоляно. За молекули това обикновено е 10-20 MHz, във видимия спектрален диапазон и е най-доброто, което може да се постигне. (2) За намаляване на разширението поради удари, трябва да се минимизира честотата на сблъсъците между частиците в средата, а в пеща това зависи от температурата и от налягането на аргона. Бяха взети предвид следните съображения при търсенето на оптимални стойности: по отношение на налягането на аргона, желателно е стойността да бъде възможно най-ниска, защото увеличението ѝ би довело само до повече сблъсъци. Понеже целта на аргона е да държи молекулите далеч от прозорците, налягането не е намалявано под 0.5 Torr. При температурата под 250 °C, концентрацията на молекулите е ниска и поглъщането от тях пренебрежимо, следователно трудно за регистриране. При температури по-високи от 330 °C, се наблюдава практически сто процента поглъщане. С нарастване на температурата честотата на сблъсъците между Ar-KRb, K-KRb, Rb-KRb и т.н. ще се увеличи и линиите също ще станат по-широки. В този диапазон се търсеше компромисна стойност, така че да се минимизира разширението на линиите и все пак да има достатъчно силен сигнал. Така бяха получени горепосочените стойности (0.5 Torr и 280 °C)². (3) За намаляване разширението на линиите поради мощ-

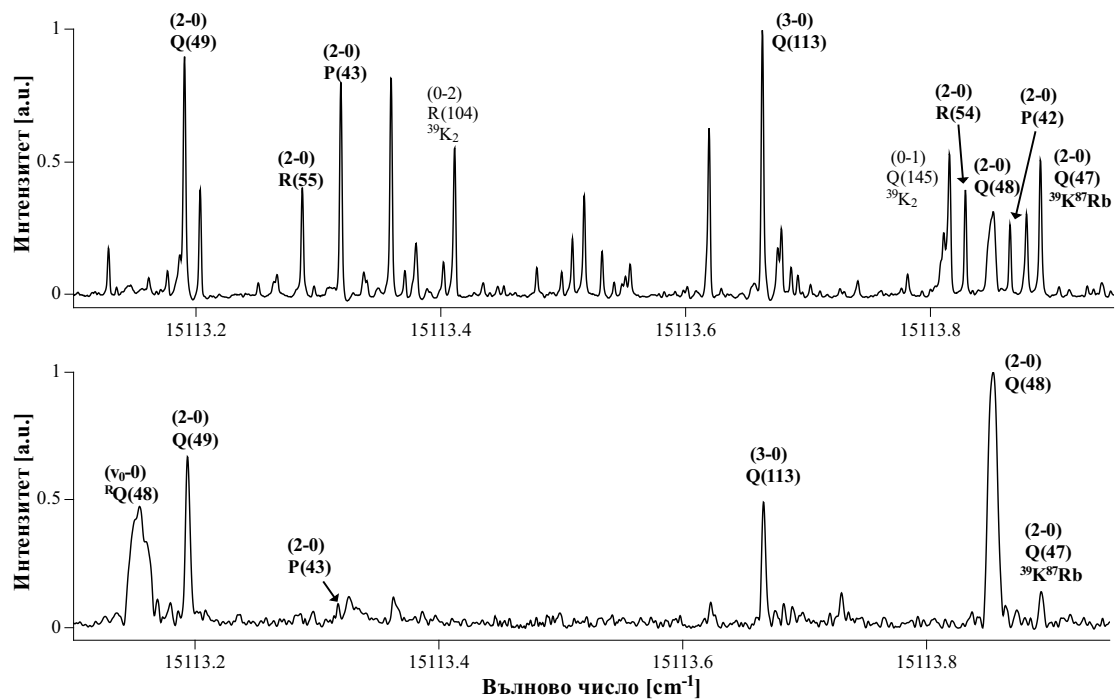
²При топлинно равновесие се установява Болцманово разпределение, което означава, че

ността на лъченията, интензитетите на напмпващия и на пробния сноп бяха променени. Оказа се, че намаляването на напмпващия, на пробния или на двата едновременно не променя ширината на линиите. Поради това работихме с цялата налична мощност. (4) За намаляване на остатъчното Доплерово разширение, ъгълът на кръстосване между напмпващия и пробния сноп беше направен възможно най-малък ($< 0.5^\circ$). Накрая добавяме още един допълнителен коментар относно разширяването на линиите, което може да се причини от крайните размери на петната на сноповете и бързото напречно преминаване на молекулите през полето. Диаметърът на сноповете е около $w = 2$ mm, а средната скорост на молекулите: $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m} \approx 300$ m/s. Разширяването на линиите, в следствие на този ефект [78] е от порядъка на $\delta\nu \approx \bar{v}/w = 60$ kHz, което е пренебрежимо в сравнение с естествената ширина на линията.

След оптимизиране на експерименталните условия беше възможно да се намали разширяването на непертурбираните линии до около 50 MHz. В [80], където NaK е приготвен в пещ (0.5 Torr, 550 K), изследователите съобщават, че са получили 50 MHz FWHM. Те са използвали поляризационна спектроскопия. В [81] за NaRb (1 Torr, 600 K на пеща) ширините на линиите са 75 MHz, използвайки отново поляризационна спектроскопия. В сравнение с молекулния сноп, авторите в [75] и [76] съобщават, че са постигнали разделителна способност от 20 MHz. Част от нашия спектър е показан на фигура 3.3 (горната крива). Спектрите от наситената спектроскопия бяха много сложни за анализ, поради наличието на силни K_2 и KRb $B - X$ ивици за множеството изотополози. Средно имаше повече от петдесет линии на 1 cm^{-1} . Въпреки това беше възможно да се обозначат най-силните и неприпокриващи се преходи, понеже много от тях вече са били наблюдавани и са налични точни молекулни константи в [26, 82]³.

вероятността за заселване на нива с енергия E е пропорционална на $\exp\{-\frac{E}{kT}\}$. За оценка на степента, до която нивата са термично заселени, може да се използва като характерна стойност, енергията, която прави степента в експонента равна на едно. За $T = 280$ °C тя е 384.5 cm^{-1} . Използвайки също така потенциала за основното състояние на $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ от [23], може да се изчисли, че: $E(v'' = 4, J'' = 0) = 336.6 \text{ cm}^{-1}$, $E(v'' = 5, J'' = 0) = 410.1 \text{ cm}^{-1}$, $E(v'' = 0, J'' = 95) = 382.0 \text{ cm}^{-1}$. Дори без да се вземат предвид изродеността на състоянията или факторите на Франк-Кондон, тази информация може да даде усещане за множеството възможни преходи, които могат да се наблюдават при такава температура.

³Има един страничен ефект на наситената спектроскопия, а именно появата на допълнителни линии, наречени кросоувъри. Те не са реални молекулни преходи и се появяват точно по средата на две близки (в рамките на Доплеровата широчина) линии. Този факт първоначално ни наведе на мисълта да разгледаме възможността за използване на спектроскопия на насищане с двоен оптичен резонанс. Но след внимателен анализ на спектрите не бяха открити такива кросоувъри, което ни озадачи.

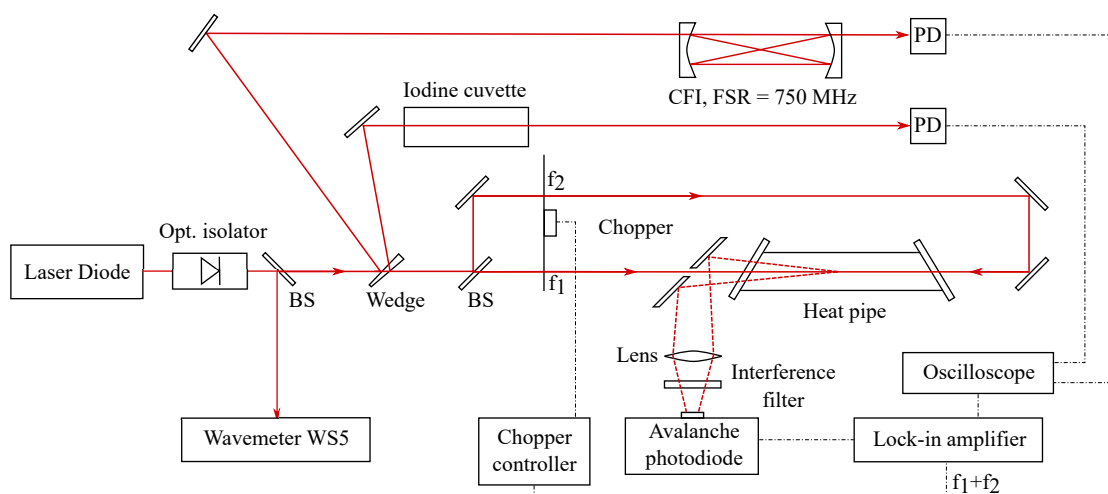


Фигура 3.3: Част от спектъра от наситена спектроскопия (горната крива) и спектроскопия на възбуждане с допълнително филтриране (долната крива). Маркери на някои преходи са показани над линиите. Разширяването поради свръхфината структура е видимо, например за пертурбирания преход $(2-0)B-X Q(48)$ (в сравнение с $P(43)$ или дори $Q(49)$) и за прехода $(\nu_0-0)c-X {}^R Q(48)$.

3.5 Лазерна спектроскопия на възбуждане с филтриране

В областта на пертурбация беше трудно еднозначно да се определят квантовите числа на линиите, затова беше решено да се използва техниката на Лазерна спектроскопия на възбуждане с филтриране [83]. Експерименталната схема е показана на фигура 3.4. За да се обясни идеята на този вид спектроскопия, нека разгледаме случай, в който средата се състои само от $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ молекули, използва се само един лазерен сноп (например този, който минава отляво надясно в схемата) и снопът не се модулира с помощта на чопър. Използва се същият диоден лазер, както за спектроскопията на насищане, но този път се сканира в диапазона $15105 - 15125 \text{ cm}^{-1}$ около пертурбацията. Калибрирането на спектъра отново се извършва чрез едновременно наблюдение на линиите на поглъщане на I_2 и гребенът от конфокален интерферометър. Спектърът се записва чрез събиране на флуоресценцията от молекулите, чрез огледало с отвор, поставено пред топлинната тръба. След това флуоресценцията се фокусира върху лавинен фотодиод (APD440A, Thorlabs). По този начин се измерва общата интензивност на излъчване от дадено възбудено ниво към всички позволени $X^1\Sigma^+$ състояния. Пред детектора е монтиран лентов филтър с централна дължина на вълната на пропускане 900 nm и полуширина на лентата 10 nm , така че да се регистрира само избрана (или филтрирана) флуоресценция. Причината за това става ясна при разглеждане на фигура 2.1, където са начертани потенциалните криви. За $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, в рамките на сканирания честотен диапазон, основно се възбуждат $B^1\Pi$ нива, с $v' = 2, 3$. Някои от тези нива са смесени с близко лежащото $c^3\Sigma^+$ състояние. Повечето от излъчената светлина ще бъде насочена към основното $X^1\Sigma^+$ състояние, но флуоресценцията към $a^3\Sigma^+$ около 900 nm също ще се наблюдава от смесените състояния. По този начин, използвайки филтъра, детекторът ще регистрира флуоресценцията само от смесените възбудени състояния със значителна примес от $c^3\Sigma^+$ състоянието, опростявайки спектрите. Връщайки се към действителните условия, при които се произвеждат и други молекулни видове, ще се наблюдават и преходи на $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, но всички преходи на K_2 ще бъдат филтрирани.

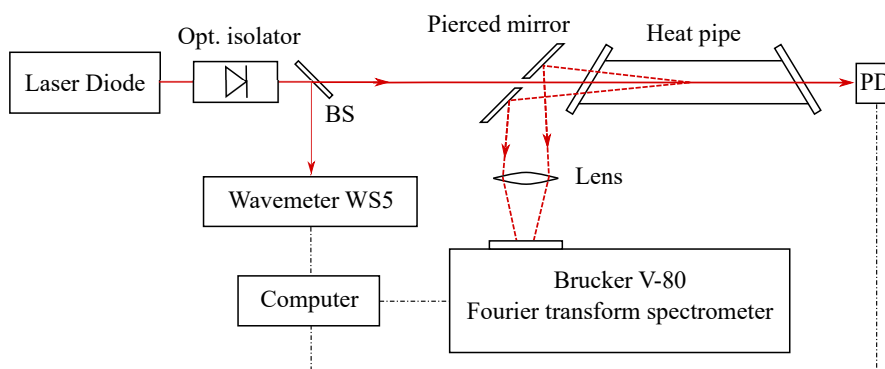
Линиите в тази опростена версия на лазерната спектроскопия на възбуждане с филтриране, обаче, ще бъдат Доплерово разширени. За да се преодолее Доплеровото разширяване, лазерният сноп е разделен чрез 50/50 светоделител. Двата противоположно разпространяващи се снопа са модулирани поотделно с чопър (MC2F5360, Thorlabs) на 6 kHz и 5.3 kHz и се припокриват в центъра на пеща. С помощта на фазовочувствителен усилвател се извлечен сигналът на сумарната честота. По този начин Доплеровото разширяване е преодоляно. Тук ще дадем само качествено обяснение за това. Групата моле-



Фигура 3.4: Схема на експерименталната постановка на лазерна спектроскопия на възбуждане с филтриране.

кули с v_z ще "види" честотата на единия сноп червено отместена, а на другия синьо отместена, поради Доплеровия ефект. Докато лазерната честота се сканира върху Доплерово разширения профил на даден преход, двата лъча, в общия случай, ще възбудят молекули принадлежащи на две различни групи, освен за групата с $v_z = 0$ m/s. В първия случай, двете различни групи ще излъчват флуоресценция с различни честоти (6 kHz и 5.3 kHz) и общият сигнал, който детекторът ще регистрира, ще бъде сума от две части, всяка със съответната честота и няма да има сигнал на сумарната честота - 11.3 kHz. Във втория случай, за групата молекули с нулева скорост по z-оста, и двата снопа ще взаимодействат със същите молекули и детекторът ще регистрира отново сигнали с 6 kHz, 5.3 kHz, но също ще има и един с 11.3 kHz. Тази ситуация е аналогична на класическия анхармоничен осцилатор, задвижван от две външни сили с различни честоти ν_1 и ν_2 , например (виж [84], секция 1.4). До втори порядък, решението ще бъде съставено от членове, които осцилират с основните честоти ν_1 и ν_2 , сумарната честота $\nu_1 + \nu_2$ и с $\nu_1 - \nu_2, 0, 2\nu_1, 2\nu_2$ също. Разбира се, към тези разсъждения трябва да се добави и естествената широчина на линията.

Част от спектъра от този тип спектроскопия е показан на фигура 3.3 (долната крива), където са обозначени линиите на $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ и $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$. Обикновено, ширината на линиите е от порядъка на 90 MHz (FWHM). Ако те бяха от порядъка на 50 MHz, както в спектроскопията на насищане, то спектърът би могъл и да се използва вместо този от спектроскопията на насищане. Въпреки това, той беше необходим за определянето на квантовите числа на неидентифицираните преходи в региона на пертурбацията.



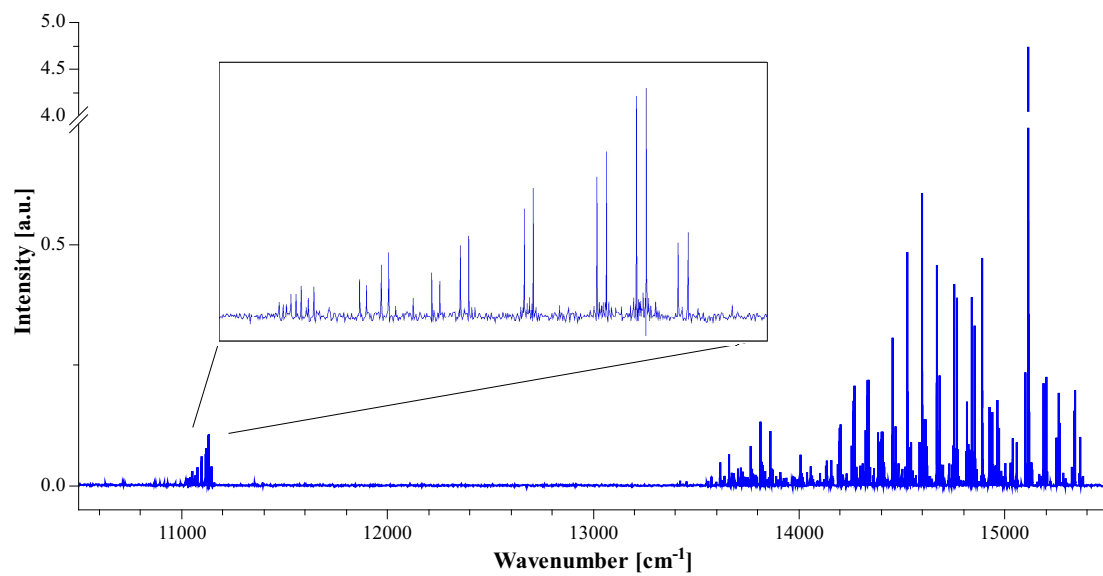
Фигура 3.5: Схема на експерименталната постановка за спектроскопия с лазерно индуцирана флуоресценция. Сигналът на абсорбция от фотодиода и стойността на ламбдаметъра бяха използвани за настройване на честотата на лазера върху желаня преход. Спектърът на абсорбция беше вече записан и калибриран едновременно със спектъра на насищане.

3.6 Лазерно индуцирана флуоресценция

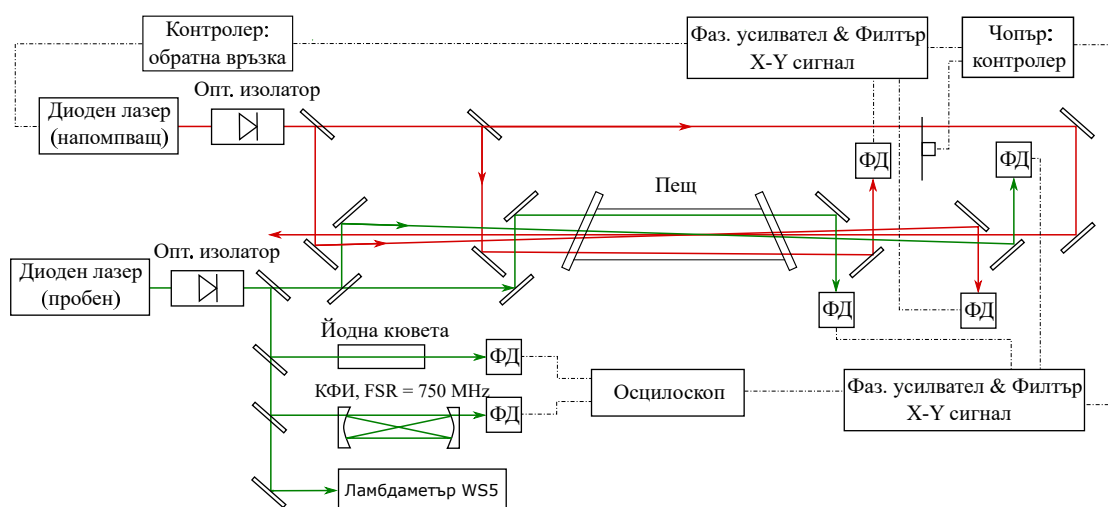
Лазерната спектроскопия на възбуждане с филтриране се оказва полезна за изолирането на P, Q и R преходите към $B^1\Pi$ състоянието в региона на пертурбация. Линии, за които определянето на квантовите числа все още не беше сигурно, бяха изследвани отделно чрез Лазерно индуцирана флуоресценция [78, 85]. Тъй като X и a състоянията са изследвани с много висока разделителна способност [23], от флуоресцентните прогресии $X \leftarrow B$ и $a \leftarrow c$, е относително лесно да се определи (v'', J'') на долните електронни състояния и съответно J' на възбуденото (B, c) състояние. Честотата на лазера беше настроена към все още неидентифицираните линии и последващата $(B, c) - X$ и $(B, c) - a$ флуоресценция беше анализирана с Brucker V-80 Fourier transform спектрометър (виж фигура 3.5 за схемата). Спектър от възбуждане на прехода ${}^RQ(48)$, за който честотата на лазера е настроена на около 15113.50 cm^{-1} , е показан на фигура 3.6.

3.7 Спектроскопия на насищане с двоен оптичен резонанс

Взаимодействията на свръхфината структура (СФС) водят до разширяване, а понякога и до разцепване на наблюдаваните спектрални линии за $c^3\Sigma^+$ състоянието (вж. фигура 3.11). В нашия случай извън зоната на пертурбация, преходите към $B^1\Pi$ състоянието не бяха разширени, но когато взаимодействието

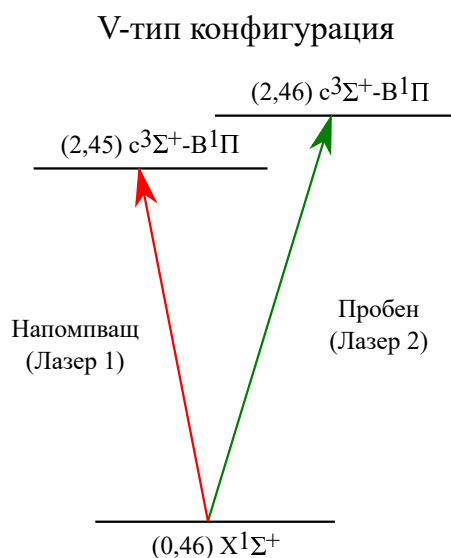


Фигура 3.6: Спектър от спектроскопия с лазерно индуцирана флуоресценция. Лазерът беше настроен на около 15113.50 cm^{-1} , за да възбуди прехода ${}^R\text{Q}(48)$, преминаващ към силно смесеното $B^1\Pi-c^3\Sigma^+$ състояние (вж. също фигура 3.3). Силната флуоресценция от дясната страна на графиката е към основното $X^1\Sigma^+$ състояние, докато слабата флуоресценция от лявата страна, увеличена вув вътрешния панел, е към $a^3\Sigma^+$ състоянието.

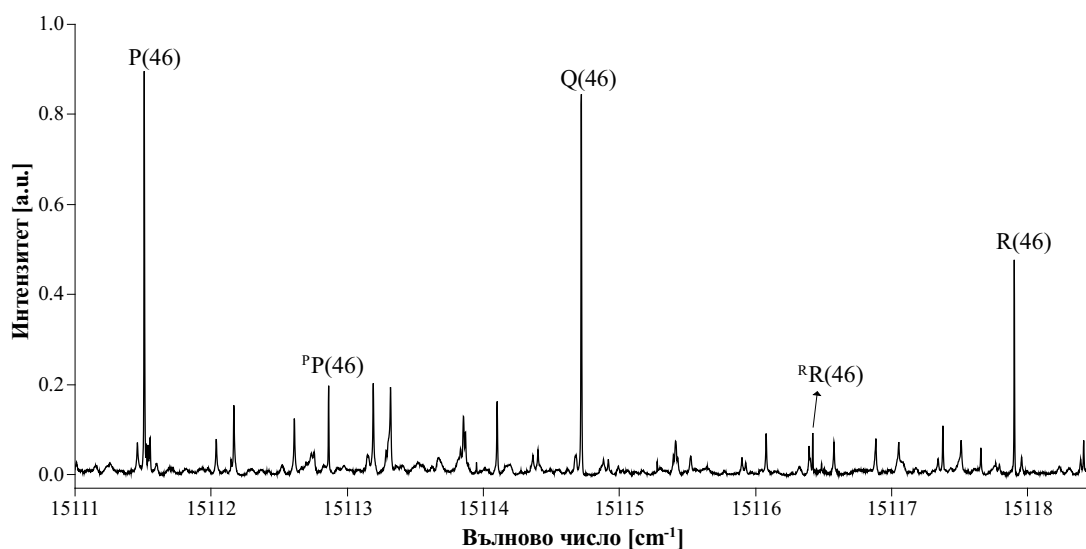


Фигура 3.7: Схема на експерименталната постановка на спектроскопия на насищане с двоен оптичен резонанс.

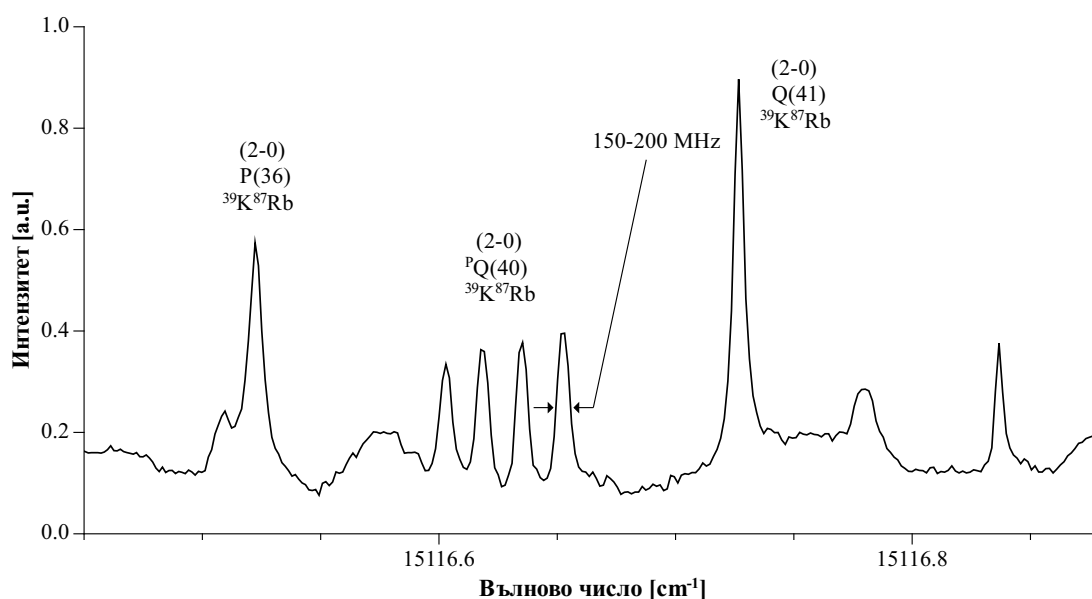
със състоянието s бива силно - преходите към B също показват разширяване. Поради множеството линии в спектъра от наситената спектроскопия, тези с видима СФС често се препокриват с други и ефектът на СФС не може да бъде напълно наблюдаван. Преходите към $c^3\Sigma^+$ състоянието също са с относително ниска интензивност. Затова не беше възможно да се измерят ширините на някои от линиите или да се определят позициите на отделните компоненти на СФС. Наистина, спектроскопията на възбуждане с допълнително филтриране и лазерната индуцирана флуоресценция помогнаха за идентифицирането на повече преходи, но поради ограничената им разделителна способност, те не могат да се използват директно за изучаването на СФС. За да се определят още повече преходи към $c^3\Sigma^+$ състоянието и да се измери СФС, бе използвана спектроскопия на насищане с двоен оптичен резонанс (СНДОР) във V -тип конфигурация, чрез използването два диодни лазера [78]. Експерименталната схема, показана на фигура 3.7 (вж. също фигура 3.8), е подобна на тази на наситената спектроскопия, но с добавянето на втори лазер. Честотата на напомпващия лазер беше стабилизирана на максимум на известен Доплер-свободен преход $X - (B, c)$, като се използваше сигнала от наситената спектроскопия и обратна връзка. По този начин, съответното долно състояние на прехода бива маркирано. Пробния лазер (сходна конструкция като първия, с лазерен диод Thorlabs HL6544FM) беше сканиран в област, където се очаква да бъдат намерени преходи към смесени горни състояния, споделящи маркираното долно състояние; например за маркираното $v'' = 0, J'' = 46$ в $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, беше сканирана областта от 15111 до 15118 cm^{-1} (вж. фигура 3.9), където се очаква да се намерят преходи към $v' = 2, J' = 45, 46, 47$.



Фигура 3.8: V-тип конфигурация, където за СНДОР честотата на напомпващия лазер е фиксирана, като по този начин се маркира долното състояние, чрез депопулация. Пробният лазер се сканира.



Фигура 3.9: Спектър записан със СНДОР. Напомпващият лазер е фиксиран на прехода $X(v'' = 0) - B(v' = 2)$, P(46) на $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, за да маркира основното състояние с $v'' = 0$, $J'' = 46$, докато пробният лазер е сканиран. Трите обозначени и най-силните линии са преходи към $B^1\Pi$ състоянието, а двете по-слаби, $P^p(46)$ и $R^R(46)$, са идентифицирани като преходи към $c^3\Sigma^+$ състоянието. В спектрите се появяват множество други слаби линии, поради заселване на съседните състояния в следствие на удари.



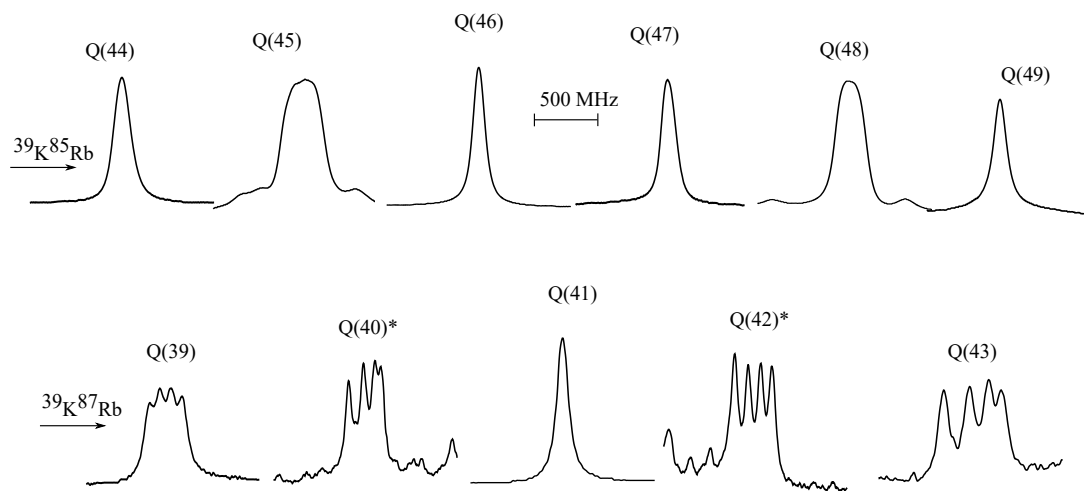
Фигура 3.10: Записан спектър със СНДОР. Напомпващият лазер е фиксиран на $X(v'' = 0) - B(v' = 2)$, P(40) преход в $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, така че да маркира $v'' = 0$, $J'' = 40$ основно състояние.

Тези спектри бяха полезни за идентифициране на още няколко възбудени нива на триплетното състояние и за измерване ширината на някои линии. Трябва да се отбележи, че спектрите от този тип спектроскопия също бяха усложнени, поради заселване на съседните ротационни нива в основното състояние, в следствие на удари. Поради това, в спектрите се появяват повече линии, отколкото първоначално беше очаквано. FWHM на непертурбирана синглетна линия, започваща от маркирано ниво (v'' , J''), беше около 90 MHz. Ширината на линиите, чието долно ниво беше маркирано индиректно чрез удари, нараства с промяната на ротационното квантово число $\Delta J''$ и може да достигне няколко стотин MHz. Това се дължи на промяната в скоростта на молекулите след удар, което води до не-нулева проекция на скоростта по посока на разпространението на лъча и съответно до Доплерово разширение. Още един пример за спектър от СНДОР е показан на фигура 3.10, където беше маркирано ($v'' = 0$, $J'' = 40$) нивото на основното състояние на $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, чрез $(0, 40) - (2, 39)$ прехода. Може да се забележи, че директният $^RQ(40)$ преход към $s^3\Sigma^+$ състоянието, се разделя на четири компоненти. Има и допълнително два прехода P(36) и Q(41), започващи от нива, заселени в следствие на удари.

3.8 Експериментални резултати

Общо 130 прехода са идентифицирани, свързани с $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ и 118 прехода, свързани с $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, в спектрите от наситена спектроскопия и СНДОР. Повечето от тях са преходи към $B^1\Pi$ състоянието. Енергиите на възбудените нива бяха получени, като към честотите на преходи се добавяха стойностите на термовете на основното състояние, които бяха изчислени, използвайки потенциалната крива от [23]. Счита се, че този потенциал възпроизвежда експерименталните данни с неопределеност по-добра от 0.003 cm^{-1} . Това се оказва основният източник на неопределеност на текущите стойности на възбудените термове. Неопределеността на честотите на преходите от това изследване беше оценена, чрез сравняване на 135 честоти на избрани $B - X$ линии на K_2 , които присъстват в спектрите от наситена спектроскопия (например R(104) на Фигура 3.3) с техните стойности от [82]. Средноквадратичното отклонение беше около 0.001 cm^{-1} . Затова комбинираната неопределеност на възбудените (B, c) термове, може да бъде консервативно определена на 0.003 cm^{-1} . Списък на експериментално наблюдаваните преходи може да бъде намерен в допълнителните материали към [86].

За $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ са получени 86 терма (с $J \in [22, 61]$), от които 6 принадлежат на $c^3\Sigma^+$ състоянието. 75 терма на $B^1\Pi$ вече са били наблюдавани в [25]. Не беше възможно да се наблюдава пълното разцепване на линиите на СФС за този изотополог, а само разширяване им (Фигура 3.11, горен ред). Широчините на 11 линиите, показващи такова разширяване, бяха измерени. За $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ са получени 82 терма (отново с $J \in [22, 61]$), от които 4 принадлежат на $c^3\Sigma^+$ състоянието. Разцепването на 6 линии, всяка на по 4 свръхфини компоненти беше наблюдавано в спектрите (Фигура 3.11, долен ред). Позицията на всяка компонента на СФС беше използвана по-късно в анализа, когато беше взет предвид ядреният спин. За началния фит, където се вземат предвид само ефектите на фина структура, се използва само централната честота на СФС.



Фигура 3.11: На горния ред са показани формите на линиите на $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ за $B^1\Pi(v' = 2, J') - X^1\Sigma(v'' = 0, J'')$ преходите, за които се наблюдава разширяване поради спин-орбиталното и Ферми контактното взаимодействия. На долния ред са показани формите за някои от линиите на $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, показващи частично разцепване. Всички спектри са от СНДОР, освен Q(40) и Q(42) за $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ (маркирани със *), които са от наситената спектроскопия.

Глава 4

Резултати и дискусия

Резюме на теоретичния модел беше представено в глава 2, където крайният резултат беше една квадратна матрица, която зависи от няколко молекулни параметъра, докато експерименталните техники и наличните от тях данни бяха обяснени и представени в глава 3. В тази глава ще бъдат представени и дискутирани крайните резултати от нелинейни фит. Повече информация за самия числен метод, който се прилага, и всички останали подробности може да се намери в глава 9 от дисертацията.

4.1 Изотопологът $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$

За изотополога $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, най-добрите параметри от числения фит са дадени в таблица 4.1. Те възпроизвеждат експерименталните данни със стандартно отклонение от 0.0014 cm^{-1} , което е по-малко от оценената експериментална неопределеност от 0.003 cm^{-1} . В раздел 3.8 беше споменато, че неопределеностите на експерименталните стойности на B и c термовета са определени, базирайки се на средноквадратичната грешка за преходите в нашите експериментални спектри (около 0.001 cm^{-1}) и оценените неопределености на термовете на основното състояние (около 0.003 cm^{-1}) от [23]. Очевидно потенциалната крива на основното състояние на $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ от [23], предвижда енергиите на термовете по-точно. На фигура 4.1 са показани изчислените компоненти на СФС спрямо централните позиции на СФС, като функция на J за $B^1\Pi_f$ състоянието. Експерименталните данни са обозначени с 'X'. На фигура 4.2 са показани резидуалите на термовете като функция на J . Вижда се, че те не са разпределени случайно около нулевата линия и че наподобява на кубична зависимост. По време на изследването ние се ограничавахме до приближения от втори ред в метода на ефективния Хамилтониан. Обикновено по-високите центробежни поправки, започват да играят съществена роля, за по-големи стойности на J . Но, въпреки че се опитахме да включим поправка от трети

	$B^1\Pi(v = 2)$	$c^3\Sigma(v_0)$
E	15163.8863(16)	15187.19(36)
B	0.0323594(18)	0.01760(40)
D	$3.799(41) \times 10^{-8}$	$-0.75(11) \times 10^{-6}$
q	$1.36(32) \times 10^{-6}$	
λ		0.4620(48)
γ		0.00386(20)
η	0.4845(10)	
K_1	0.0205(12)	

Таблица 4.1: Молекулни константи и коефициенти на взаимодействие на $B^1\Pi(v = 2)$ и $c^3\Sigma^+(v_0)$ състоянията в $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$. Всички стойности са дадени в cm^{-1} .

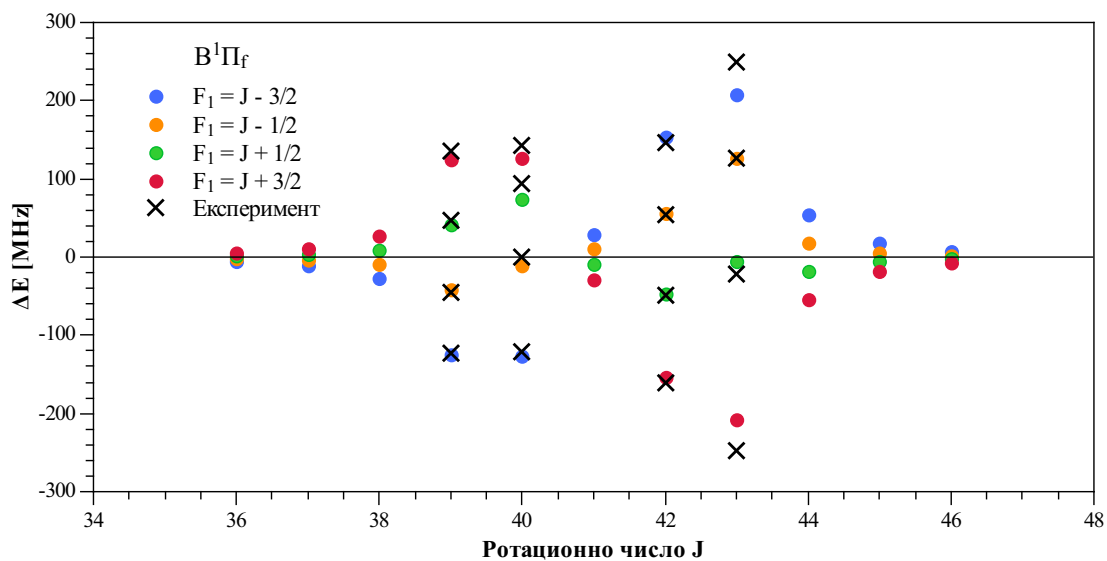
ред $H[J(J + 1) - \Omega^2]^3$ в модела, тази кубична тенденция не можеше да бъде премахната. Това е също и причина да се счита, че приближението от втори ред е достатъчно в нашия случай. Оказва се, че част от графиката на резидуалите, за по-големи стойности на J , може да се обясни с наличието на следващ център на пертурбация около $J' = 70$, който също беше частично наблюдаван в спектрите, но не беше отчетен в модела. Корелационната матрица на параметрите е дадена в таблица 4.2. Заедно с неопределеностите на параметрите, тя се изчислява по стандартен начин, добре описан в глава 15.6 на референция [87]. Има голяма корелация между молекулните параметри E_{Π} , B_{Π} и D_{Π} , но при опит да се изключи D_{Π} например, качеството на крайната резултат се влошава значително, а резидуалите за по-големи стойности на J се увеличават далеч извън експерименталните неопределености. Ситуацията със $c^3\Sigma^+$ състоянието не е съвсем същата, защото има по-малко налични експериментални данни за него. Но ако се запази D_{Σ} , фитът става малко по-добър.

4.2 Изотопологът $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$

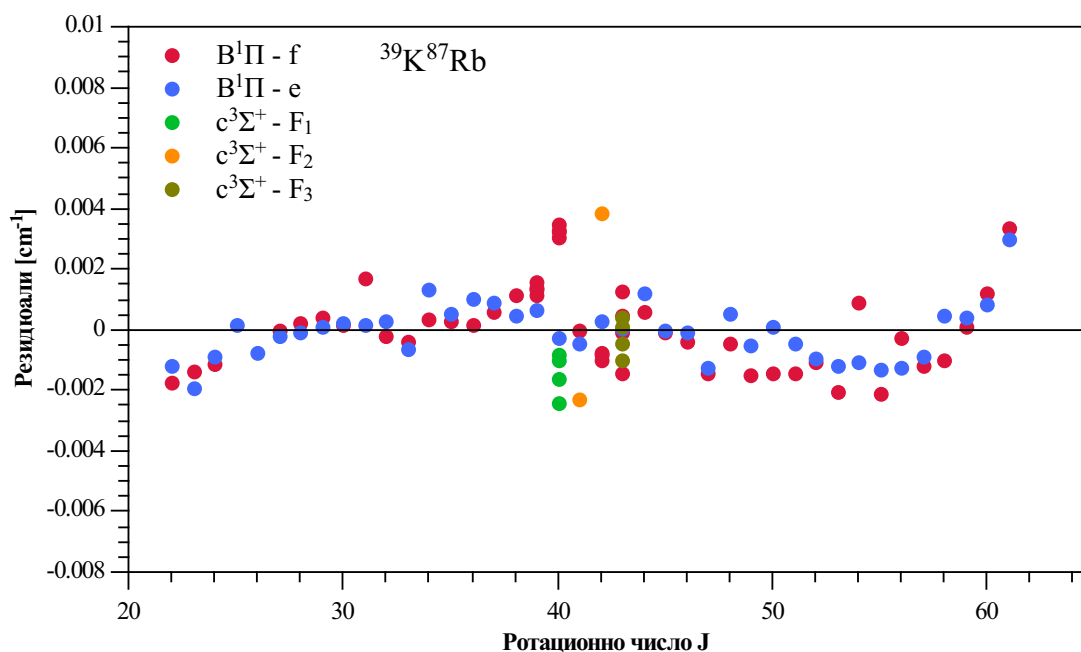
За $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, където $I_{\text{K}} = 3/2$ и $I_{\text{Rb}} = 5/2$, в зависимост от това дали доминиращото ядро ще бъде калиевото или рубидиевото, се очаква да има четири или шест компонента на СФС, съответно. За съжаление, само разширение на линиите беше наблюдавано за $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ и броят на компонентите на СФС не беше видим. По-късно ще бъдат дадени аргументи, че взаимодействието с калиевото ядро е много слабо и че Ферми контактното взаимодействие с рубидиевото ядро доминира. Когато вземем рубидиевото ядро с $I_{\text{Rb}} = 5/2$,

	E_{Π}	B_{Π}	D_{Π}	E_{Σ}	B_{Σ}	D_{Σ}	η	λ	γ	K_1	q
E_{Π}	1.00	-0.93	-0.87	-0.16	0.16	0.16	0.17	-0.16	0.08	-0.04	-0.04
B_{Π}	-0.93	1.00	0.97	0.05	-0.05	-0.05	-0.15	0.07	0.02	-0.01	-0.05
D_{Π}	-0.87	0.97	1.00	0.05	-0.06	-0.06	-0.11	0.06	0.04	-0.02	0.04
E_{Σ}	-0.16	0.05	0.05	1.00	-1.00	-0.98	0.02	0.78	-0.39	0.17	0.09
B_{Σ}	0.16	-0.05	-0.06	-1.00	1.00	1.00	-0.01	-0.78	0.31	-0.16	-0.08
D_{Σ}	0.16	-0.05	-0.06	-0.98	1.00	1.00	0.00	-0.76	0.22	-0.14	-0.08
η	0.17	-0.15	-0.11	0.02	-0.01	0.00	1.00	-0.14	-0.16	-0.10	0.04
λ	-0.16	0.07	0.06	0.78	-0.78	-0.76	-0.14	1.00	-0.30	0.08	-0.03
γ	0.08	0.02	0.04	-0.39	0.31	0.22	-0.16	-0.30	1.00	-0.21	-0.09
K_1	-0.04	-0.01	-0.02	0.17	-0.16	-0.14	-0.10	0.08	-0.21	1.00	0.06
q	-0.04	-0.05	0.04	0.09	-0.08	-0.08	0.04	-0.03	-0.09	0.06	1.00

Таблица 4.2: Корелационната матрица за молекулните параметри на $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$.



Фигура 4.1: Наблюдавани и изчислени компоненти на СФС за f нивата на $B^1\Pi$ състоянието в $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, спрямо центъра на съответната СФС.



Фигура 4.2: Резидюали на енергиите на термовете за $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, като функция на ротационното квантово число (J).

съответната матрица за диагонализиране е с размер 30×30 . За пълнота извършихме също така и фит, при предложението, че основното Ферми контактно взаимодействие е с калиевото ядро ($I_K = 3/2$ и матрица с размер 20×20). Суровите експериментални данни за този изотополог, се състоят от 11 ширини на линии и 86 енергии на термове. Тъй като са налични само експерименталните ширини на линии, те се сравняват с изчислени такива. Последните се получават като се добави апаратната функция към всяка изчислена стойност на компонентите от СФС. Апаратната функция е дефинирана чрез кубичен сплайн, приложен върху формата на непертурбирана линия на $B^1\Pi$. По този начин предполагаме, че разширението поради второто ядро не надвишава апаратната функция.

Най-добрите параметри получени от нелинейния фит за изотополога $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, са дадени в таблица 4.3. Първо беше извършен фит, приемайки че рубидиевото ядро има доминиращ ефект, а след това и с калиевото ядро. Молекулните параметри, описващи фината структура в двата случая, са практически еднакви. Единствено константата на СФС K_1 е различна: $0.00560(12) \text{ cm}^{-1}$ за рубидия и $0.00907(20) \text{ cm}^{-1}$ за калия. И при двете предположения средноквадратичното отклонение на позициите на линиите е 0.0022 cm^{-1} а за ширините на линиите: 0.0006 cm^{-1} ($\approx 20 \text{ MHz}$). На фигура 4.3 са показани наблюдаваните и изчислените ширини на линиите към $B^1\Pi_f$ нивата, за случая, когато

	$B^1\Pi(v=2)$	$c^3\Sigma(v_0)$
E	15164.4343(15)	15193.86(35)
B	0.0325917(18)	0.01678(35)
D	$3.790(42) \times 10^{-8}$	$-0.994(75) \times 10^{-6}$
q	$1.20(33) \times 10^{-6}$	
λ		-0.2407(34)
γ		0.00971(8)
η	0.4707(12)	
K_1	0.00560(12)[Rb]	
	0.00907(20)[K]	

Таблица 4.3: Молекулни константи и коефициенти на взаимодействие на $B^1\Pi(v=2)$ и $c^3\Sigma^+(v_0)$ състоянията в $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$. Всички стойности са дадени в cm^{-1} .

СФС е моделирана с ядрото на рубидия. На фигура 4.4 са показани резидуалите на термовете като функция на J . В сравнение със случая за $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ (фигура 4.2), отново се наблюдава същата кубична тенденция, но с леко поразпръснати стойности в областта на пертурбация. Тази тенденцията, отново се обяснява със следващия център на пертурбация около $J' = 70$. Корелационната матрица на параметрите е дадена в таблица 4.4. Ситуацията е подобна на тази с $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$.

4.3 Дискусия

Параметри на фината структура

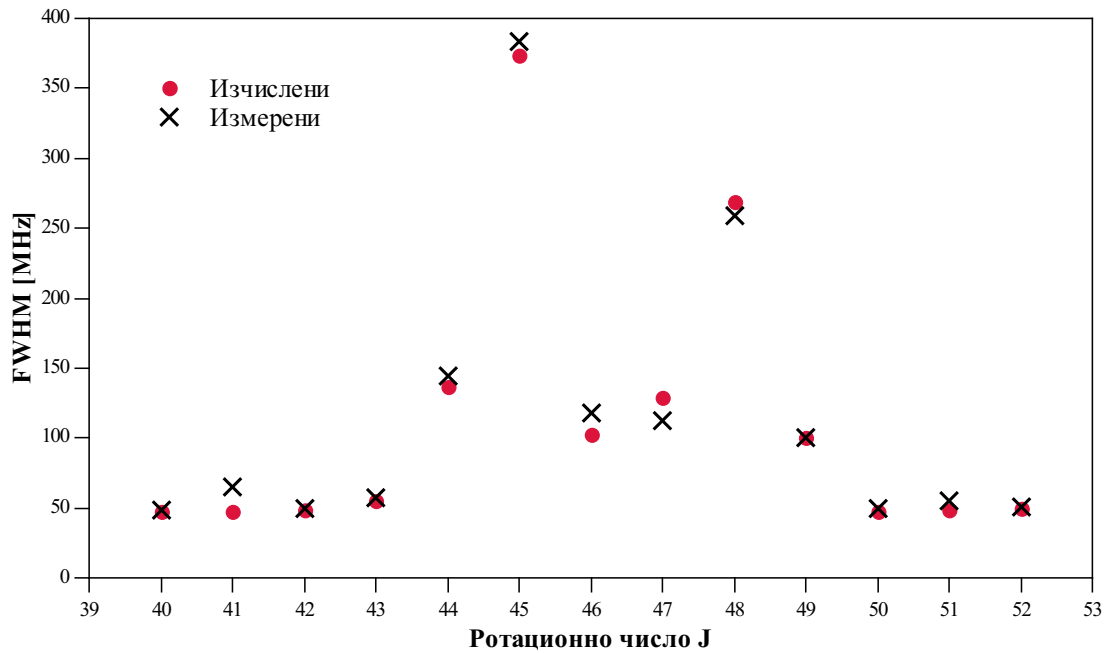
За да се опише ротационната и фината структура на $(B-c)$ комплекса, в модела бяха включени десет молекулни параметъра (без K_1): E_{Π} , B_{Π} , D_{Π} , E_{Σ} , B_{Σ} , D_{Σ} , η , λ , γ и q . E_{Π} , използвана в фита, всъщност е примованата константа в уравнение (5.73, дисертация), но за $B^1\Pi$ състоянието

$$E'_{\Pi} = E_{\Pi} + B_{\Pi} \langle L_{\perp}^2 \rangle_{\Pi} + D_{\Pi} \langle L_{\perp}^2 \rangle_{\Pi}^2. \quad (4.1)$$

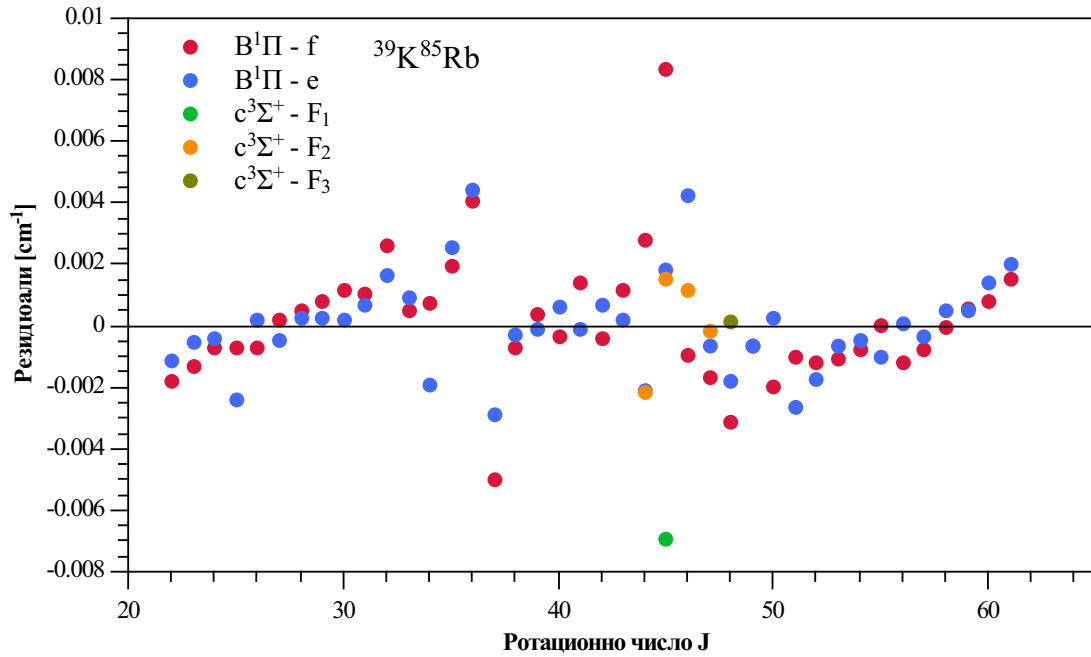
Следователно параметър използван във фита, е сума от електронната и вибрационната енергия на $(B^1\Pi, v_B = 2)$, плюс две малки корекции, породени от ненулевия електронен орбитален момент, перпендикулярен на междудерната ос. Поради същата причина ротационната константа B_{Π} , е коригирана. Тя се

	E_{Π}	B_{Π}	D_{Π}	E_{Σ}	B_{Σ}	D_{Σ}	η	λ	γ	K_1	q
E_{Π}	1.00	-0.93	-0.87	-0.09	0.09	0.09	0.09	-0.09	0.07	0.03	0.01
B_{Π}	-0.93	1.00	0.97	0.03	-0.03	-0.02	-0.02	0.08	-0.07	-0.03	-0.11
D_{Π}	-0.87	0.97	1.00	0.05	-0.05	-0.05	0.04	0.09	-0.04	-0.03	-0.01
E_{Σ}	-0.09	0.03	0.05	1.00	-1.00	-1.00	0.05	0.54	0.12	-0.12	0.11
B_{Σ}	0.09	-0.03	-0.05	-1.00	1.00	1.00	-0.06	-0.55	-0.15	0.12	-0.11
D_{Σ}	0.09	-0.02	-0.05	-1.00	1.00	1.00	-0.08	-0.56	-0.18	0.13	-0.11
η	0.09	-0.02	0.04	0.05	-0.06	-0.08	1.00	0.00	0.30	0.02	0.02
λ	-0.09	0.08	0.09	0.54	-0.55	-0.56	0.00	1.00	-0.07	-0.19	-0.06
γ	0.07	-0.07	-0.04	0.12	-0.15	-0.18	0.30	-0.07	1.00	-0.11	0.06
K_1	0.03	-0.03	-0.03	-0.12	0.12	0.13	0.02	-0.19	-0.11	1.00	0.01
q	0.01	-0.11	-0.01	0.11	-0.11	-0.11	0.02	-0.06	0.06	0.01	1.00

Таблица 4.4: Корелационната матрица за молекулните параметри на $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$.



Фигура 4.3: Наблюдавани и изчислени ширини на преходите към $B^1\Pi_f(v=2)$ състоянието, са представени като функция на J за $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$.



Фигура 4.4: Резидюали на енергиите на термовете за $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, като функция на ротационното квантово число (J).

дава от

$$B'_{\Pi} = B_{\Pi} + 2D_{\Pi} \langle L_{\perp}^2 \rangle_{\Pi}, \quad (4.2)$$

подобно на примованата константа в уравнение (5.74, дисертация). D_{Π} е центробежната поправка на същото състояние. Аналогични разсъждения се отнасят и за E_{Σ} , B_{Σ} и D_{Σ} на c състоянието. Молекулните константи за двата изотополога бяха определени независимо. Решихме, че това е подходящият начин на този етап, с ограничен брой експериментални наблюдения. Въпреки това, възможно е да се провери дали отношенията между ротационните константи и центробежните поправки, могат да бъдат скалирани със съотношението на редуцираните маси $\rho = \sqrt{\mu_1/\mu_2}$: $B_2/B_1 = \rho^2$ и $D_2/D_1 = \rho^4$, където индексите 1 и 2 се отнасят съответно за $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ и $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$. В настоящия случай $\rho \approx 0.996378$ [88]. За $B^1\Pi$ състоянието, $B_2/B_1 = 0.992871(78)$ и $\rho^2 = 0.992771$, което дава разлика от 1.3σ . Съотношението на центробежните поправки е $D_2/D_1 = 1.002(15)$ и $\rho^4 = 0.986$, което е разлика от 1.1σ . Следователно за B състоянието тези връзки могат да се считат за изпълнени. За $c^3\Sigma^+$ обаче, съотношението на ротационните константи е $B_2/B_1 = 1.049(30)$, което е на 1.9σ разстояние от очакваната стойност за ρ^2 . Константите за центробежните поправки, пък са с обратни, отрицателни знаци, най-вероятно поради по-малкия брой налични експериментални данни за c състоянието. Следова-

телно те се отклоняват от своя оригинален физичен смисъл и служат само като ефективни параметри във фита.

Ефектът от Ламбда удвояването върху $B^1\Pi$ състоянието се описва с израза $qJ(J+1)$. Явният вид на параметърът q , е даден в уравнение (5.54, дисертация), при чието изчисляване се вземат предвид ротационни взаимодействия от втори порядък на $B^1\Pi$ с $A^1\Sigma^+$ и $C^1\Sigma^+$. Крайната стойност на параметъра q е много малка (виж таблиците 4.1 и 4.3). В действителност, разцепването между e и f компонентите, беше открито едва в края на изследването, когато бяха начертани резидюалите. Такова малко разцепване се наблюдава в аналогичните $B^1\Pi$ състояния например на: NaK [75] и NaRb [76].

Константите на спин-орбитално, спин-спин и спин-ротационно взаимодействие - η , λ и γ , както е показано в раздел 4.7.2 в дисертацията, всички включват ефекти от първи и втори порядък

$$\eta = \eta^{(1)} + \eta^{(2)}, \quad (4.3)$$

$$\lambda = \lambda^{(1)} + \lambda^{(2)}, \quad (4.4)$$

$$\gamma = \gamma^{(1)} + \gamma^{(2)}, \quad (4.5)$$

където явния вид на членовете от първи порядък е даден в уравнения (5.64, 4.104, 4.106, дисертация). Крайната стойност на спин-ротационната константа γ , може да бъде сравнена със тази от [29], въпреки че анализът там включва само първите 14 вибрационни нива на $c^3\Sigma^+$ състоянието. Наскоро същите експериментални данни бяха анализирани отново в рамките на нов модел на свързани канали [62], където ab initio изчисленията предоставят липсващите R -зависими матрични елемента. В таблица III от [29] $v'_c = 0$ $\gamma = 0.00166(4)$ cm^{-1} , с изразено намаление при нарастване на v_c . Рисковано е да се екстраполира тази стойност до $v_c = 37 - 40$, което е най-вероятният пертурбаор на $v_B = 2$ в B състоянието. В [62] спин-ротационна константа от първи порядък е 3.3×10^{-4} cm^{-1} , но към нея трябва да се добавят поправките от втори ред, които са 2-3 пъти по-големи. Въпреки това, тези стойности са значително по-малки от онези в нашия анализ: $\gamma = 0.00970(7)$ cm^{-1} за $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ и $\gamma = 0.00386(20)$ cm^{-1} за $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$.

В [29] се дава оценка за спин-спин взаимодействието, $\epsilon = -0.469(2)$ cm^{-1} (Амио използва различна нотация за този параметър). Порядъкът е същият като този на λ от таблица 4.3. За $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ знакът е обратен, което се оказва от съществено значение за настоящите експериментални наблюдения.

Спин-орбиталното взаимодействие от първи порядък, е средната стойност на извън диагоналната спин-орбитална функция $\langle v_B | \xi_{Bc}(R) | v_c \rangle$. В референция [62] е публикувана теоретична функция за $\xi_{Bc}(R)$, която може да се използва за оценка на стойността на $\eta^{(1)}$. В същата статия авторите представят подобрен потенциал за $c^3\Sigma^+$ състоянието, използвайки нисковибрационните експе-

риментални данни от [29]. В референция [61] може да се намери адиабатна потенциална крива за $B^1\Pi$ състоянието, базирана на експериментални данни от [35]. Ab initio изчисления на потенциалните криви на $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ състоянията, също са докладвани в [53, 63]. Оценките за $\eta^{(1)}$ базирани на тези три двойки потенциали са 3.7 cm^{-1} (PECs от [61, 62]), 0.32 cm^{-1} (PECs от [63]) и -0.12 cm^{-1} (PECs от [53]). Потенциалът за B състоянието от [61], следва да се счита за най-точния досега, въпреки че c състоянието [62] има много стръмна отблъскваща част, което води до надценяване на препокриването с $v_B = 2$ нивото в $B^1\Pi$ състоянието. Стойностите на $\eta^{(1)}$ от ab initio потенциалите изглеждат посъгласувани, като отклоненията са основно поради различното разположение на $B - c$ пресичането.

Всички посочени по-горе разминавания показват, че приносите от втори порядък към параметрите на фината структура също са важни. Намерените молекулен константи, възпроизвеждат експериментално наблюдаваните енергии в рамките на неопределеностите, но за да се каже повече за техния физичен смисъл, са необходими повече експериментални данни и използване на по-общия модел на свързани канали, който да включва $B^1\Pi$, $c^3\Sigma^+$ и вероятно $C^1\Sigma^+$ състоянията.

Параметри на свръхфината структура

Ще започнем дискусията с изотополога $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, поради наблюдаване на частично разцепване на свръхфината му структура. Ядрените спинове са $I_{\text{K}} = 3/2$ и $I_{\text{Rb}} = 3/2$, и заради това, което от двете ядра да се приеме, че ще има доминиращ ефект, се очаква то да доведе до разделяне на линия към $c^3\Sigma^+$ състоянието, на четири основни компоненти на СФС (фигура 3.10). Че наблюдаваното разделяне се дължи главно на взаимодействието с рубидиевото ядро следва от факта, че разделянето на СФС се променя значително при смяната на изотопа на рубидия (вж. фигура 3.11). Ефектът на второто ядро явно е много малък и води само до разширяване на компонентите на СФС, в рамките на разделителната способност на експеримента. Подобна е ситуацията със СФС на $c^3\Sigma^+$ в NaK [75], където Ферми контактното взаимодействие с ядрото на натрия доминира над това с калия, като второ води само до допълнително разширяване на основните компоненти на СФС. В нашия случай, на фигура 3.10 може да се сравни ширината на линиите на компонентите на СФС на $c^3\Sigma^+$ ($v' = 2, J' = 40, F_1$) нивото ($170 \pm 30 \text{ MHz}$), с непертурбираните преходи към $B^1\Pi$ състоянието (около 90 MHz). Това допълнително разширяване ни позволява да оценим разделението на компонентите на СФС породено от второто ядро. Изчислението се извършва по аналогичен начин, както при изчисляването на ширините на линиите за $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$. В последния случай има шест линии, всяка покрита с апаратна функция, за да се получи пакетната форма

на линията, докато сега има четири линии. Такива четири линии за $J = 40$ и $N = J - 1 = 39$ на фигура 3.10, имат квантови числа $F_1 = 38.5, 39.5, 40.5, 41.5$. Ако разделителната способност беше по-голяма, всяка линия щеше да бъде допълнително разделена на още четири компоненти с различни стойности за F_2 ; например тази с $F_1 = 41.5$ ще има $F_2 = 40, 41, 42, 43$. Относителната позиция на F_2 компонентите, може да се изчисли, като се използва диагоналният матричен елемент на Ферми контактното взаимодействие на второто ядро, даден в уравнение (5.92, дисертация) за $N = J - 1$ състоянието, защото в първо приближение, именно диагоналните елементи на пертурбацията ще дадат отместванията. След това, като се вземат предвид относителните позиции и апаратната функция, може да се изчисли ширината на общата линия. Това се прави за редица стойности на K_2 и се получава точкова диаграма на ширината на линията като функция на K_2 . Оттам се заключава, че за ширина от 170 ± 30 MHz, K_2 трябва да е равна на $0.0012 \pm 0.0003 \text{cm}^{-1}$.

За да се определи, дали едно от ядрата има доминиращ ефект върху СФС за изотополога $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ и кое е то, ще използваме допълнителна връзка, която съществува между атомните и молекулните константи на Ферми контактното взаимодействие. Такава връзка може да се установи чрез използване на молекулни орбитали. В двуатомните алкални молекули, само двата външни електрона участват във валентната връзка. Другите електрони формират затворени корпуси около двете ядра и не допринасят към общия електронен спин. Не е наша цел тук да показваме как тези молекулни вълнови функции се конструират от атомните, чрез линейни комбинации [65, 89]. Резултатите за молекулните орбитали на $c^3\Sigma^+$ състоянието са:

$$|0\rangle |11\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\sigma s(1)\rangle |\sigma p_0(2)\rangle - |\sigma p_0(1)\rangle |\sigma s(2)\rangle \right] |\alpha(1)\rangle |\alpha(2)\rangle, \quad (4.6)$$

$$|0\rangle |1-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\sigma s(1)\rangle |\sigma p_0(2)\rangle - |\sigma p_0(1)\rangle |\sigma s(2)\rangle \right] |\beta(1)\rangle |\beta(2)\rangle, \quad (4.7)$$

$$|0\rangle |10\rangle = \frac{1}{2} \left[|\sigma s(1)\rangle |\sigma p_0(2)\rangle - |\sigma p_0(1)\rangle |\sigma s(2)\rangle \right] \left[|\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle + |\beta(1)\rangle |\alpha(2)\rangle \right], \quad (4.8)$$

с $|\Lambda\rangle |S\Sigma\rangle$ като обозначение и където $|\alpha\rangle$ ($m_s = 1/2$) и $|\beta\rangle$ ($m_s = -1/2$) са вълновите функции на електронния спин за един електрон в молекулата отправна система. $|\sigma s\rangle = a |4s^{\text{K}}\rangle + b |5s^{\text{Rb}}\rangle$ и $|\sigma p_0\rangle = c |4p_0^{\text{K}}\rangle + d |5p_0^{\text{Rb}}\rangle$ са пространствените части на молекулните орбитали, изразени като линейни комбинации на атомните, отново спрямо молекулната система. Те също така са ограничени от условията за нормализация

$$a^2 + 2abS_1 + b^2 = 1, \quad S_1 = \langle 4s^{\text{K}} | 5s^{\text{Rb}} \rangle, \quad (4.9)$$

$$c^2 + 2cdS_2 + d^2 = 1, \quad S_2 = \langle 4p_0^{\text{K}} | 5p_0^{\text{Rb}} \rangle, \quad (4.10)$$

с S_1 и S_2 , интегрални на припокриване.

За да се изчисли K_1 , дефинирана от уравнение (5.83, дисертация), трябва да бъде намерен редуцирания матричен елемент на оператора. От едната страна, чрез използването на теоремата на Вигнер-Екарт, приложена към един от матричните елементи, имаме

$$\begin{aligned} \langle 0 | \langle 10 | \zeta_1 \sum_i s_{q,i}^{(1)} \delta(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_i) | 0 \rangle | 11 \rangle \\ = (-1)^{q+1-0} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & q & 1 \end{pmatrix} \sqrt{2 \cdot 1 + 1} (01 | \zeta_1 \sum_i s_i^{(1)} \delta(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_i) | 01) \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} (01 | \zeta_1 \sum_i s_i^{(1)} \delta(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_i) | 01) = K_1, \end{aligned} \quad (4.11)$$

където единствената ненулева стойност е за $q = -1$, поради 3-j символа. От друга страна, можем да изчислим самия матричен елемент, чрез използване на молекулните орбитали, дадени в (4.6,4.8). Ако вземем Rb като първо ядро и K като второ, краеният резултат ще бъде

$$\begin{aligned} \langle 0 | \langle 10 | \sum_i s_{q,i}^{(1)} \delta(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_i) | 0 \rangle | 11 \rangle = \frac{1}{2} \left[b^2 \langle 5s^{\text{Rb}} | \delta(\mathbf{R}_1) | 5s^{\text{Rb}} \rangle \right. \\ \left. + 2ab \langle 5s^{\text{Rb}} | \delta(\mathbf{R}_1) | 4s^{\text{K}} \rangle + a^2 \langle 4s^{\text{K}} | \delta(\mathbf{R}_1) | 4s^{\text{K}} \rangle + c^2 \langle 4p_0^{\text{K}} | \delta(\mathbf{R}_1) | 4p_0^{\text{K}} \rangle \right] \\ - \left(ac \langle 4s^{\text{K}} | \delta(\mathbf{R}_1) | 4p_0^{\text{K}} \rangle + bc \langle 5s^{\text{Rb}} | \delta(\mathbf{R}_1) | 4p_0^{\text{K}} \rangle \right) \left(bc \langle 4p_0^{\text{K}} | 5s^{\text{Rb}} \rangle + ad \langle 5p_0^{\text{Rb}} | 4s^{\text{K}} \rangle \right) \\ \approx \frac{1}{2} b^2 \langle 5s^{\text{Rb}} | \delta(\mathbf{R}_1) | 5s^{\text{Rb}} \rangle, \end{aligned} \quad (4.12)$$

където единствено доминиращият член беше оставен, а останлите бяха пренебрегнати. В следствие на това, получаваме

$$K_1 \approx \frac{1}{2} b^2 \zeta_1 \langle 5s^{\text{Rb}} | \delta(\mathbf{R}_1) | 5s^{\text{Rb}} \rangle. \quad (4.13)$$

Атомната константа на свръхфината структура на Ферми контактното взаимодействие на $5s^2 S_{1/2}$ състоянието се дефинира като

$$A_{\text{Rb}} = \zeta_1 \langle 5s^{\text{Rb}} | \delta(\mathbf{R}_1) | 5s^{\text{Rb}} \rangle. \quad (4.14)$$

Следователно, връзката между молекулната и атомната константи ще има следния вид

$$K_{1,\text{Rb}} \approx \frac{1}{2} b^2 A_{\text{Rb}}. \quad (4.15)$$

	A [cm ⁻¹]		Мол. конст. СФС [cm ⁻¹]		<i>a</i>	<i>b</i>	Асимптота
NaK[75]	0.0295	0.0077	0.0105	0.0006	0.84	0.39	(3 ² S)Na+(4 ² P)K
NaK[91]	0.0295	0.0077	0.0103(2)	≤0.0003	0.83	0.28	(3 ² S)Na+(4 ² P)K
Na ⁸⁵ Rb[76]	0.0295	0.0338	0.0065	0.00013	0.65	0.28	(3 ² S)Na+(5 ² P) ⁸⁵ Rb
K ⁸⁵ Rb	0.0077	0.0338	0.0012(3)	0.00560(12)	0.56	0.58	(4 ² S)K+(5 ² P) ⁸⁵ Rb
K ⁸⁷ Rb	0.0077	0.1140	0.0012(3)	0.0205(12)	0.56	0.60	(4 ² S)K+(5 ² P) ⁸⁷ Rb

Таблица 4.5: Атомни [90] и молекулни константи за $c^3\Sigma^+$ състоянието в NaK [75, 91], Na⁸⁵Rb [76], K⁸⁵Rb и K⁸⁷Rb (тази работа). Последователността на константите съответства на реда на атомите в молекулата.

По подобен начин, за K ядро се извежда, че

$$K_{2,K} \approx \frac{1}{2}a^2 A_K, \quad (4.16)$$

където

$$A_K = \zeta_2 \langle 4s^K | \delta(\mathbf{R}_2) | 4s^K \rangle. \quad (4.17)$$

В таблица 4.5 е представена колекция от атомни константи A [90] и експериментално определени стойности за K_1 и K_2 , описващи свръхфината структура на $c^3\Sigma^+$ в NaK [75], Na⁸⁵Rb [76] и KRb (тази работа). Стойностите на коефициентите *a* и *b* се изчисляват от (4.15) и (4.16), чрез заместване на атомните и молекулните константи. И двата коефициента трябва да бъдат в интервала [0,1] според нормировъчното условие. Те определят приноса на съответната атомна орбитала в изградената молекулна такава.

За $c^3\Sigma^+$ състоянията на NaK и NaRb приносят на $|3^2S, Na\rangle$ е доминиращ, $a = 0.84$ и $a = 0.65$ съответно. В KRb приносят на двете атомни орбитали изглежда сравним. Може да се предположи, че при NaK и NaRb, понеже $c^3\Sigma^+$ състоянието корелира с асимптота, при която Na атом е в основното 3^2S състояние, то приносят на това състояние в молекулната орбитала ще бъде доминиращ. В KRb, асимптотично K атом е в основното 4^2S състояние, но следващата $4^2P + 5^2S$ асимптота, е в непосредствена близост (вж. фигура 2.1) и това може да бъде причината за силното смесване на Rb 5^2S състоянието. Смятаме, че съвременните ab initio изчисления за молекулната структура ще бъдат в състояние да осигурят надеждни оценки за молекулните константи, които да бъдат сравнени с експерименталните резултати от таблица 4.5.

Връщаме се към въпроса, кое от ядрата има доминиращ ефект върху свръхфината структура, чрез Ферми контактното взаимодействие. Докато за изотополога ³⁹K⁸⁷Rb е по-ясно, че ядрото на ⁸⁷Rb предизвиква разцепването, а K ядро е отговорено за разширението на всяка свръхфина компонента, то за изотополога ³⁹K⁸⁵Rb това не е толкова очевидно. Все пак, би могло да се

твърди, че най-вероятно, ядрото на ^{85}Rb играе главната роля, поради следните няколко причини: (1) Уравненията (4.15,4.16), които свързват атомни и молекулни константи, също поставят горна граница за молекулната константа, ако предположим, в най-лошия случай, a или b да са равни на единица; т.е. молекулната константа не може да надвишава половината от атомната. Изводът на тези връзки се основаваше на използването на молекулни орбитали, които са само приближения на реалните, така че настоящето ограничение не е абсолютна горна граница. Въпреки това, с $A_K = 0.0077 \text{ cm}^{-1}$ и $K_{1,K} = 0.00907 \text{ cm}^{-1}$ (вж. таблица 4.3) следва, че $a = 1.53$, което прави много малко вероятно, К ядро да доминира. (2) Съотношението между атомните константи на изотопите на Rb, $A_{87\text{Rb}}(5^2S)/A_{85\text{Rb}}(5^2S) = 0.1140/0.0337 \approx 3.38$, е много близко до съотношението между молекулните константи на свръхфината структура от тази работа $K_{87\text{Rb}}(c^3\Sigma^+)/K_{85\text{Rb}}(c^3\Sigma^+) = 0.0205/0.0056 \approx 3.66(22)$ (където $K_{87\text{Rb}}(c^3\Sigma^+)$ е K_1 на K^{87}Rb и аналогично за K^{85}Rb). Получената константа за K^{85}Rb може да се мащабира от константата за K^{87}Rb , чрез съотношението на атомните такива, така че предположението, че Rb ядро е доминиращо в двата изотополога, води до същата стойност на b , което трябва и да се очаква, тъй като електронната вълнова функция трябва да остане почти непроменена спрямо размяната на изотопите на Rb. (3) Понеже електронната вълнова функция трябва да остане почти непроменена спрямо размяната на изотопите на Rb, то също така, трябва да очакваме, че $K_{2,K}$ ще бъде приблизително еднаква за двата изотополога. Въпреки това стойността $K_{2,K} = 0.0012 \text{ cm}^{-1}$, оценена за $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, е няколко пъти по-малка от получената $K_{2,K} = 0.00907 \text{ cm}^{-1}$ за $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$.

Глава 5

Обобщение и заключения

В тази дисертация са представени резултатите от спектрални изследвания на молекулата KRb. Фокусът е върху конкретна област на пертурбация ($v'_B = 2$) между електронните $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ състояния. Ротационните термове, принадлежащи на двете различни състояния, са свързани поради силно спин-орбитално взаимодействие. Други две взаимодействия на фината структура: спин-спин и спин-ротационно, също се оказват значителни и е необходимо да се вземат пред вид. Освен това, в областта на пертурбация за някои преходи към $B^1\Pi$ състоянието се наблюдава уширяване на линиите за изотополога $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ и разцепване за $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$. Тези ефекти се приписват главно на Ферми контактното взаимодействие, поради което се анализира и свръхфината структура.

В това изследване е разработена експериментална постановка и са използвани четири спектрални техники. Две от тях - спектроскопията на възбуждане с допълнително филтриране и лазерната индуцирана флуоресценция, се използват като допълнителни, за да се идентифицират някои от преходите. Основният източник на данни идва от спектрите с висока разделителна способност на наситената спектроскопия и от високоселективната спектроскопия на насищане с двоен оптичен резонанс. Молекулите KRb се получават в пещ, където се постигат оптимални работни условия за извършване на измерванията с висока разделителна способност и свободни от Доплерово уширяване. Общо 130 прехода и 11 ширини на линии, показващи разширяване, за $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, бяха измерени и идентифицирани. За $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ бяха идентифицирани 118 прехода, шест от които са разцепени на четири компонента на СФС.

Методът на ефективния Хамилтониан е използван за теоретичен подход. Той взема предвид както фината, така и свръхфината структура и е достатъчен, за възпроизвеждането на експерименталните данни в рамките на техните неопределености. Моделът включва единадесет молекулни параметъра, стойностите на които се получават след нелинеен числен фит. Еднакъв анализ, но поотделно, се провежда както за изотополога $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, така и за $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$. Въпреки че експериментът е по-категоричен относно източника на свръхфи-

но разцепване в $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, т.е. вследствие на Ферми контактното взаимодействие със ядрото на ^{87}Rb , това не е случаят с основния изотополог $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$. Все пак анализът показва, че най-вероятно, отново ядрото на ^{85}Rb има доминираща роля. Крайните резултати от това изследване за молекулните константи се представени в таблици, заедно техните неопределености. Дискутиран е и физическият смисъл на получените стойности.

Една бъдеща перспектива е да се изследва свръхфината структура на най-ниското триплетно $a^3\Sigma^+$ състояние. Това може да бъде направено чрез спектроскопия на насищане с двоен оптичен резонанс в Λ -тип конфигурация, при което смесването на $B^1\Pi-c^3\Sigma^+$ състоянията се използва като междинно стъпало. Друга възможност е още повече да се разширят експерименталните данни за по-големи v' на B състоянието и да се извърши по-глобален, депертурбационен анализ чрез метода на свързаните канали.

Глава 6

Списък с публикациите на авторът

Главните резултати, разгледани в тази дисертация, бяха публикувани в следните статии:

1. V. Stoyanov and A. Pashov. “Investigation on the fine and hyperfine structure of the $c^3\Sigma^+$ state in KRb”. *JQSRT* **316**, 108908 (2024).
2. V. Stoyanov and A. Pashov. “Investigation on the fine structure of the $B^1\Pi - c^3\Sigma^+$ complex in KRb”. *Journal of Physics: Conference Series* **2710**, 012036 (2024).

Литература

- [1] C. E. Moore. *Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra*. **1-3**. US Department of Commerce, National Bureau of Standards.
- [2] H. Wang и W. C. Stwalley. “Ultracold photoassociative spectroscopy of heteronuclear alkali-metal diatomic molecules”. *J. Chem. Phys.* **108**, 5767–5771 (1998).
- [3] W. C. Stwalley и H. Wang. “Photoassociation of Ultracold Atoms: A New Spectroscopic Technique”. *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 194 (1999).
- [4] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett и P. S. Julienne. “Ultracold photoassociation spectroscopy: Long-range molecules and atomic scattering”. *Rev. Mod. Phys.* **78**, 483 (2006).
- [5] D. Wang, J. Qi, M. F. Stone, O. Nikolayeva, H. Wang, B. Hattaway, S. D. Gensemer, P. L. Gould, E. E. Eyler и W. C. Stwalley. “Photoassociative Production and Trapping of Ultracold KRb Molecules”. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 243005 (2004).
- [6] D. Wang, J. Qi, M. F. Stone, O. Nikolayeva, B. Hattaway, S. D. Gensemer, H. Wang, W. T. Zemke, P. L. Gould, E. E. Eyler и W. C. Stwalley. “The photoassociative spectroscopy, photoassociative molecule formation, and trapping of ultracold $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ ”. *Eur. Phys. J. D* **31**, 165–177 (2004).
- [7] F. Ferlaino, C. D’Errico, G. Roati, M. Zaccanti, M. Inguscio, G. Modugno и A. Simoni. “Feshbach spectroscopy of a K-Rb atomic mixture”. *Phys. Rev. A* **73**, 040702(R) (2006).
- [8] F. Ferlaino, C. D’Errico, G. Roati, M. Zaccanti, M. Inguscio, G. Modugno и A. Simoni. “Erratum: Feshbach spectroscopy of a K-Rb atomic mixture [Phys. Rev. A 73, 040702 (2006)]”. *Phys. Rev. A* **74**, 039903 (2006).
- [9] S. Ospelkaus, C. Ospelkaus, L. Humbert, K. Sengstock и K. Bongs. “Tuning of Heteronuclear Interactions in a Degenerate Fermi-Bose Mixture”. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 120403 (2006).
- [10] V. Vitanov K. Bergmann, N и B. W. Shore. “Perspective: Stimulated Raman adiabatic passage: The status after 25 years”. *J. Chem. Phys.* **142**, 170901 (2015).

- [11] K.-K. Ni et al. “A High Phase-Space-Density Gas of Polar Molecules”. *Science* **322**, 231 (2008).
- [12] K. Aikawa, D. Akamatsu, M. Hayashi, K. Oasa, J. Kobayashi, P. Naidon, T. Kishimoto, M. Ueda и S. Inouye. “Coherent Transfer of Photoassociated Molecules into the Rovibrational Ground State”. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 203001 (2010).
- [13] J. Kobayashi, K. Aikawa, K. Oasa и S. Inouye. “Prospects for narrow-line cooling of KRb molecules in the rovibrational ground state”. *Phys. Rev. A* **89**, 021401(R) (2014).
- [14] J. M. Walter и S. Barratt. “The existence of intermetallic compounds in the vapour state. The spectra of the alkali metals, and of their alloys with each other”. *Proc. R. Soc. Lond. A* **119**, 257—275 (1928).
- [15] E. S. Hrycyshyn и L. Krause. “Sensitized fluorescence in vapors of alkali metals. XI Energy transfer in potassium–rubidium collisions”. *Can. J. Phys.* **47**, 215 (1969).
- [16] E. S. Hrycyshyn и L. Krause. “Sensitized fluorescence in vapors of alkali metals. XII. $4^2P_{1/2} - 4^2P_{3/2}$ mixing in potassium, induced in collisions with ground-state rubidium atoms”. *Can. J. Phys.* **47**, 223 (1969).
- [17] M. H. Ornstein и R. N. Zare. “Measured Absolute Cross Sections for $K^* + Rb$ Collisional Excitation Transfer”. *Phys. Rev.* **181**, 214 (1969).
- [18] V. Stacey и R. N. Zare. “Cross-Section Ratios for K^*+Rb Electronic Excitation Transfer”. *Phys. Rev. A* **1**, 1125 (1970).
- [19] R. Beuc, S. Milosevic и G. Pichler. “New diffuse bands in the KRb molecule”. *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **17**, 739—745 (1984).
- [20] H. Skenderović, R. Beuc, T. Van и G. Pichler. “Blue satellite bands of KRb molecule: Intermediate long-range states”. *Eur. Phys. J. D* **19**, 49—56 (2002).
- [21] A. J. Ross, C. Effantin, P. Crozet и E. Boursey. “The ground state of KRb from laser-induced fluorescence”. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23**, L247—L251 (1990).
- [22] C. Amiot и J. Vergés. “The KRb ground electronic state potential up to 10 Å”. *J. Chem. Phys.* **112**, 7068—7074 (2000).
- [23] A. Pashov, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel и E. Tiemann. “Coupling of the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of KRb”. *Phys. Rev. A* **76**, 022511 (2007).

- [24] K. Alps, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk и A. V. Stolyarov. “Fourier-transform spectroscopy and deperturbation analysis of the spin-orbit coupled $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states of KRb”. *J. Chem. Phys.* **144**, 144310 (2016).
- [25] N. Okada, S. Kasahara, T. Ebi, M. Baba и H. Katô. “Optical-optical double resonance polarization spectroscopy of the $B^1\Pi$ state of $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$.” *J. Chem. Phys.* **105**, 3458–65 (1996).
- [26] S. Kasahara, C. Fujiwara, N. Okada, H. Katô и M. Baba. “Doppler-free optical-optical double resonance polarization spectroscopy of the $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ $1^1\Pi$ and $2^1\Pi$ states”. *J. Chem. Phys.* **111**, 8857–66 (1996).
- [27] C. Amiot, J. Vergés, C. Effantin и J. d’Incan. “The KRb $(2)^1\Pi$ electronic state”. *Chemical Physics Letters* **321**, 21–24 (2000).
- [28] C. Amiot, J. Vergés, J. d’Incan и C. Effantin. “The $(3)^1\Pi - (3)^1\Sigma$ system of KRb”. *Chem. Phys. Lett.* **315**, 55–60 (1999).
- [29] Amiot C. “The KRb $(2)^3\Sigma^+$ Electronic State,” *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 126–131 (2000).
- [30] Y. Lee, C. Yun, Y. Yoon, T. Kim и B. Kim. “The 530 nm system of KRb observed in a pulsed molecular beam: New electric quadrupole transitions ($1^1\Delta - X^1\Sigma^+$)”. *J. Chem. Phys.* **115**, 7413–7419 (2001).
- [31] Y. Lee, Y. Yoon, B. Kim, L. Li и S. Lee. “Observation of the $3^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ transition of KRb by resonance enhanced two-photon ionization in a pulsed molecular beam: Hyperfine structures of $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ and $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ isotopomers”. *J. Chem. Phys.* **120**, 6551–6556 (2004).
- [32] Y. Lee, Y. Yoon, A. Muhammad, J.-T. Kim, S. Lee и B. Kim. “The 480 nm system of KRb: $1^3\Delta_1$, $4^1\Sigma^+$, and $5^1\Sigma^+$ states”. *J. Phys. Chem. A* **114**, 7742–7748 (2010).
- [33] Y. Lee, Y. Yoon, J. Kim, S. Lee и B. Kim. “Unravelling Complex Spectra of a Simple Molecule: REMPI Study of the 420 nm Band System of KRb”. *ChemPhysChem* **12**, 2018–2023 (2011).
- [34] J. T. Kim, D. Wang, E. E. Eyler, P. L. Gould и W. C. Stwalley. “Spectroscopy of $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ triplet excited states using ultracold $a^3\Sigma^+$ state molecules formed by photoassociation”. *New J. Phys.* **11**, 055020 (2009).
- [35] J.-T. Kim, Y. Lee, B. Kim, D. Wang, W. C. Stwalley, Ph. L. Gould и E. E. Eyler. “Spectroscopic analysis of the coupled $1^1\Pi, 2^3\Sigma^+$ ($\Omega = 0^-, 1$), and $b^3\Pi(\Omega = 0^\pm, 1, 2)$ states of the KRb molecule using both ultracold molecules and molecular beam experiments”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18755–18761 (2011).

- [36] Kim, Y. Lee, B. Kim, D. Wang, W. C. Stwalley, P. L. Gould J.-T и E.E. Eyler. “Spectroscopic prescription for optimal stimulated Raman transfer of ultracold heteronuclear molecules to the lowest rovibronic level”. *Phys. Rev. A* **84**, 062511 (2011).
- [37] K. Aikawa, D. Akamatsu, M. Hayashi, J. Kobayashi, M. Ueda и S. Inouye. “Predicting and verifying transition strengths from weakly bound molecules”. *Phys. Rev. A* **83**, 042706 (2011).
- [38] J. Banerjee, D. Rahmlow, R. Carollo, M. Bellos, E. E. Eyler, P. L. Gould и W. C. Stwalley. “Spectroscopy and applications of the $3^3\Sigma^+$ electronic state of $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ ”. *J. Chem. Phys.* **139**, 174316 (2013).
- [39] D. Wang, J. T. Kim, C. Ashbaugh, E. E. Eyler, P. L. Gould и W. C. Stwalley. “Rotationally resolved depletion spectroscopy of ultracold KRb molecules”. *Phys. Rev. A* **75**, 032511 (2007).
- [40] P. Cavaliere, G. Ferrante и L. Lo Cascio. “Interpolated values of spectroscopic constants of asymmetric alkali molecules and molecular ions”. *J. Chem. Phys.* **62**, 4753–4756 (1975).
- [41] F. Jenc. “Estimation of the dissociation energy of KRb by the reduced potential energy curve (RPC) method”. *J. Mol. Spectrosc.* **147**, 274–276 (1991).
- [42] F. Jenc и B. A. Brandt. “Estimation of the dissociation energy and the ground state potential of KRb by the multiparameter generalized reduced potential curve (GRPC) method”. *J. Mol. Spectrosc.* **154**, 226–228 (1992).
- [43] O. Bludsky, M. Jurek, V. Spirko, B. Brandt и F. Jenc. “Calculation and Prediction of the Spectrum of Diatomic Molecules by the Generalized Reduced Potential Curve (GRPC) Method”. *J. Mol. Spectrosc.* **169**, 555–582 (1995).
- [44] William C. Stwalley. “Improved dissociation energy of the $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ molecule”. *J. Chem. Phys.* **122**, 084319 (2005).
- [45] B. Bussery, Y. Achkara и M. Aubert-Frécon. “Long-range molecular states dissociating to the three or four lowest asymptotes for the ten heteronuclear diatomic alkali molecules”. *Chem. Phys.* **116**, 319–338 (1987).
- [46] S. H. Patil и K. T. Tang. “Multipolar polarizabilities and two- and three-body dispersion coefficients for alkali isoelectronic sequences”. *J. Chem. Phys.* **106**, 2298–2305 (1997).
- [47] M. Marinescu и H. R. Sadeghpour. “Long-range potentials for two-species alkali-metal atoms”. *Phys. Rev. A* **59**, 390 (1999).

- [48] A. Derevianko, J. F. Babb и A. Dalgarno. “High-precision calculations of van der Waals coefficients for heteronuclear alkali-metal dimers”. *Phys. Rev. A* **63**, 052704 (2001).
- [49] S. G. Porsev и A. Derevianko. “Accurate relativistic many-body calculations of van der Waals coefficients C_8 and C_{10} for alkali-metal dimers”. *J. Chem. Phys.* **119**, 844–850 (2003).
- [50] T. Leininger и G. Jeung. “Calculation of the weakly coupled 1 and $2^1\Pi$ twin states of KRb”. *Phys. Rev. A* **51**, 1929 (1995).
- [51] T. Leininger, H. Stoll и G. Jeung. “The 1 and $2^1\Pi$ twin states of KRb revisited”. *J. Chem. Phys.* **106**, 2541–2543 (1997).
- [52] A. Yiannopoulou, T. Leininger, A. M. Lyyra и G.-H. Jeung. “Theoretically calculated rovibronic transition spectra of KRb”. *Int. J. Quantum Chem.* **57**, 575 (1996).
- [53] S. Rousseau, A.R. Allouche и M. Aubert-Frécon. “Theoretical Study of the Electronic Structure of the KRb Molecule”. *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 235–243 (2000).
- [54] S. Park, Y. Choi, Y. Lee и G. Jeung. “Ab initio calculations of the electronic states of KRb”. *Chem. Phys.* **257**, 135–145 (2000).
- [55] S. Kotochigova, P. S. Julienne и E. Tiesinga. “Ab initio calculation of the KRb dipole moments”. *Phys. Rev. A* **68**, 022501 (2003).
- [56] W. T. Zemke, R. Côté и W. C. Stwalley. “Analysis of the $a^3\Sigma^+$ state of KRb”. *Phys. Rev. A* **71**, 062706 (2005).
- [57] K. Chen, C. Yang, M. Wang, X. Ma и W. Liu. “Analytical potential energy functions and spectroscopic properties for the ground and low-lying excited states of KRb”. *Spectrochim. Acta A* **99**, 57–61 (2012).
- [58] P. Lobacz, P. Jasik и J. E. Sienkiewicz. “Theoretical study of highly-excited states of KRb molecule”. *Cent. Eur. J. Phys.* **11**, 1107–1114 (2013).
- [59] D. A. Fedorov, A. Derevianko и S. A. Varganov. “Accurate potential energy, dipole moment curves, and lifetimes of vibrational states of heteronuclear alkali dimers”. *J. Chem. Phys.* **140**, 184315 (2014).
- [60] M. B. Shundalau, G. A. Pitsevich, A. E. Malevich, A.V. Hlinisty, A. A. Minko, R. Ferber и M. Tamanis. “Ab initio multi-reference perturbation theory calculations of the ground and low-lying electronic states of the KRb molecule”. *Comp. Theor. Chem.* **11**, 35–42 (2016).
- [61] S. V. Kozlov, E. A. Pazyuk и A. V. Stolyarov. “Twofold diabaticization of the KRb $(1-2)^1\Pi$ complex in the framework of ab initio and deperturbation approaches”. *Phys. Rev. A* **94**, 042510 (2016).

- [62] S. V. Kozlov, E. A. Pazyuk и A. V. Stoljarov. “A Reduced Method of Coupled Vibrational Channels: Analysis of Regular Perturbations in the $c^3\Sigma_{\Omega}^+$ -State of a KRb Molecule”. *Opt. Spectrosc.* **125**, 464–469 (2018).
- [63] P. Jasik, P. Lobacz и J. E. Sienkiewicz. “Potential energy curves, transition and permanent dipole moments of KRb”. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **149**, 101558 (2023).
- [64] R. de L. Kronig. *Band Spectra and Molecular Structure*. Cambridge University Press, 1930.
- [65] J. Brown и A. Carrington. *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*. Cambridge University Press, 2003.
- [66] R. Zare. *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. Wiley-Interscience, 1991.
- [67] M. Mizushima. *The Theory of Rotating Diatomic Molecules*. John Wiley & Sons, 1975.
- [68] C. R. Vidal и J. Cooper. “Heat-Pipe Oven: A New, Well-Defined Metal Vapor Device for Spectroscopic Measurements”. *J. Appl. Phys.* **40**, 3370–3374 (1969).
- [69] C. Vidal и M. Hessel. “Heat-Pipe Oven for Homogeneous Mixtures of Saturated and Unsaturated Vapors; Application to NaLi”. *Journal of Applied Physics* **43**, 2776–2780 (1972).
- [70] V. Bednarska, I. Jackowska, W. Jastrzebski и P. Kowalczyk. “A three-section heat-pipe oven for heteronuclear alkali molecules”. *Measurement Science and Technology* **7**, 1291 (1996).
- [71] A. Kantrowitz и J. Grey. “A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical”. *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 328–332 (1951).
- [72] G. B. Kistiakowsky и W. P. Slichter. “A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part II. Experimental”. *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 333–337 (1951).
- [73] M. P. Sinha, A. Schultz и R. N. Zare. “Internal state distribution of alkali dimers in supersonic nozzle beams”. *J. Chem. Phys.* **58**, 549–556 (1973).
- [74] E. J. Bredford, F. Engelke, G. Ennen и Karl H. Meiwes. “Crossed laser and molecular beam studies of mixed alkali dimer: preparation, perturbation and predissociation”. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71**, 233–252 (1981).
- [75] K. Ishikawa, T. Kumauchi, M. Baba и H. Katô. “Hyperfine structure of the NaK $c^3\Sigma^+$ state and the effects of perturbation”. *J. Chem. Phys.* **96**, 6423–6432 (1992).

- [76] K. Matsubara, Y. Wang, K. Ishikawa, M. Baba, A. McCaffery и H. Katô. “Hyperfine structures of the triplet states of $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$ ”. *J. Chem. Phys.* **99**, 5036–5044 (1993).
- [77] R. W. Boyd и J. G. Dodd. “Analysis of the pressure, density, and velocity distributions in a spectroscopic heat-pipe oven and the resulting limitations on device performance”. *J. Appl. Phys.* **51**, 6058 (1980).
- [78] Wolfgang Demtröder. *Laser Spectroscopy: Experimental Techniques*. **2**. Springer Verlag, 2008.
- [79] *The Iodine molecule atlas*. URL: <https://www.iqo.uni-hannover.de/de/arbeitsgruppen/molecular-quantum-gases/research-projects/secondary-frequency-standard/>.
- [80] Kiyoshi Ishikawa. “Hyperfine structure of the NaK $a^3\Sigma^+$ state: Interaction of an electron spin with the sodium and potassium nuclear spins”. *J. Chem. Phys.* **98**, 1916–1924 (1993).
- [81] Y. Wang, M. Kajitani, S. Kasahara, M. Baba, K. Ishikawa и H. Katô. “High resolution laser spectroscopy of the $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ transition of $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$ ”. *J. Chem. Phys.* **95**, 6229–6237 (1991).
- [82] J. Heinze, U. Schühle, F. Engelke и C. D. Caldwell. “Doppler-free polarization spectroscopy of the $B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ band system of K_2 ”. *J. Chem. Phys.* **87**, 45–53 (1987).
- [83] R. T. Hofmann и D. O. Harris. “Laser spectroscopy, rotational assignment, and perturbation analysis of the A–X Ca_2 red system”. *J. Chem. Phys.* **85**, 3749–3759 (1986).
- [84] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2008.
- [85] Robert J. Bell. *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*. Academic Press, 1972.
- [86] V. Stoyanov и A. Pashov. “Investigation on the fine and hyperfine structure of the $c^3\Sigma^+$ state in KRB”. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **316**, 108908 (2024).
- [87] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling и B. P. Flannery. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2007.
- [88] T. Prohaska et. al. “Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report)”. *Pure Appl. Chem.* **94(5)**, 573–600 (2022).
- [89] Hajime Katô. “Energy Levels and Line Intensities of Diatomic Molecules. Application to Alkali Metal Molecules”. *Chem. Soc. Jpn.* **99**, 3203–3234 (1993).

- [90] E. Arimondo, M. Inguscio и P. Violino. “Experimental determinations of the hyperfine structure in the alkali atoms”. *Rev. Mod. Phys.* **49**, 31 (1977).
- [91] P. Kowalczyk. “High resolution laser spectroscopy of the $c^3\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ forbidden transitions in NaK”. *J. Chem. Phys.* **91**, 2779–2789 (1989).