

На правах рукописи



Пазюк Елена Александровна

**Спектроскопические модели для лазерного синтеза и
контроля ультрахолодных ансамблей
димеров щелочных металлов**

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Москва – 2013

Работа выполнена в лаборатории молекулярной спектроскопии
на кафедре физической химии Химического факультета
Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Официальные оппоненты:

Зон Борис Абрамович

доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой
математической физики, Воронежский
государственный университет

Перевалов Валерий Иннокентьевич

доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией теоретической
спектроскопии, Институт оптики
атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН

Титов Анатолий Владимирович

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник,
Петербургский институт ядерной физики
им. Б. П. Константинова

Ведущая организация:

**Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт химической физики
им. Н.Н.Семенова**

Защита состоится 17 апреля 2014 года в 15 часов 00 минут на заседании
Диссертационного совета Д501.001.50 по химическим и физико -
математическим наукам при Московском государственном университете
имени М. В. Ломоносова по адресу 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы,
д. 1, стр. 3, химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ
имени М.В.Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27

Автореферат диссертации размещен на сайте Высшей Аттестационной
Комиссии: vak.ed.gov.ru

Автореферат разослан « 17» марта 2014 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 501.001.50,
кандидат химических наук



Матушкина Н.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка эффективных методов получения устойчивых молекулярных ансамблей с поступательной и внутренней температурой ниже 1 микрокельвина является одним из приоритетных направлений современной физической химии. Фундаментальный интерес к изучению новых форм существования материи, в которых термальная длина волны де Бройля больше расстояния между взаимодействующими частицами, обусловлен уникальной пространственно-временной локализацией частиц, находящихся при сверхнизких температурах. Это создает возможность для использования стабильных (долгоживущих) ансамблей полярных молекул в качестве носителей квантовой информации и построения новых эталонов времени [1,2]. Принципиально достижимая высокая точность измерения длин волн обеспечивает необходимые экспериментальные предпосылки для проверки фундаментальных физических теорий, в частности, изменения физических констант в космологическом масштабе времени (отношение масс электрона к массе протона и параметра тонкой структуры), существования собственного дипольного момента электрона. С точки зрения физико-химической кинетики, ультранизкая поступательная температура обеспечивает условия для высокочувствительного когерентного контроля над элементарными стадиями реакций, а также манипулирования ультрахолодными молекулярными ансамблями с помощью внешнего электромагнитного поля [2].

Один из наиболее перспективных методов прямого лазерного синтеза ультрахолодных ансамблей двухатомных молекул основан на фотоассоциации холодных атомов [3] (см. рис.1). Образующиеся при этом атомные пары находятся в возбужденных электронно-колебательных состояниях. В связи с этим, главная проблема данного метода связана с необходимостью эффективного перевода неустойчивых (коротко живущих) поступательно-вращательно холодных молекул на низший по энергии, наиболее стабильный ровибронный уровень основного электронного состояния [4]. В случае щелочных димеров предлагаемый способ решения базируется на использовании оптического цикла с участием промежуточных электронно-возбужденных состояний, обладающих «смешанным» синглет-триплетным характером. Оптимизация такого цикла является нетривиальной задачей, так как требует исчерпывающих знаний о структуре и динамике взаимодействующих электронных состояний в максимально широкой области энергий возбуждения и межъядерных расстояний.

С теоретической точки зрения, решение данной задачи сводится к построению прецизионных моделей, позволяющих сначала описать, а затем и предсказать энергетические и радиационные свойства взаимно возмущенных электронно-возбужденных состояний на экспериментальном уровне точности. Решение этой задачи практически невозможно в рамках метода эффективного электронно-колебательно-вращательного гамильтониана [5], который однозначно требует введения огромного числа «эффективных» молекулярных постоянных и, как следствие, приводит к неизбежной потере точности описания экспериментальных данных за счет вынужденного усечения размерности зада-

чи. По этой причине в последнее десятилетие предпочтение отдается альтернативному (и более трудоемкому) методу связанных колебательных каналов (СКК), основанному на прямом решении системы связанных радиальных уравнений. Метод СКК позволяет адекватно учесть подавляющее большинство неадиабатических взаимодействий и получить наиболее достоверные данные о строении и динамике возбужденных молекулярных состояний с помощью минимального числа варьируемых параметров, которые имеют ясный физический смысл. Это потенциальные энергии взаимно возмущённых состояний и электронные матричные элементы внутримолекулярного взаимодействия, заданные как функции от межъядерного расстояния.

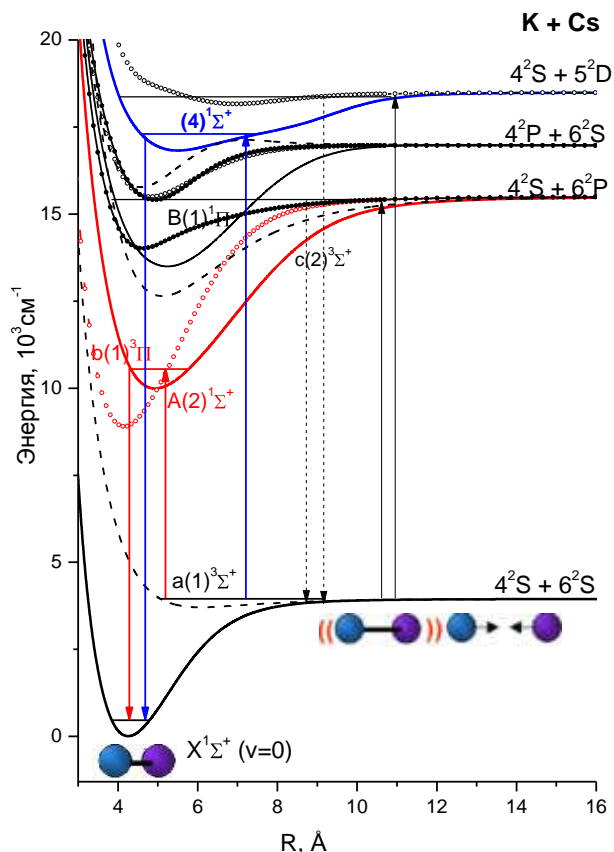


Рис.1. Схема низколежащих электронных состояний молекулы KCs. Стрелками вверх показан процесс фотоассоциации холодных атомов с образованием неустойчивых электронно-возбужденных молекулярных состояний. Стрелки вниз (синяя и красная) указывают на возможные пути (стимулированного или спонтанного) перевода этих молекул на низший ровибронный уровень ($v=0; J=0$) основного электронного состояния.

Цель работы заключалась в построении спектроскопических моделей, способных как описать, так и предсказать энергетические и радиационные свойства неадиабатически связанных возбужденных состояний исследуемых молекул на экспериментальном уровне точности в максимально широкой области энергий возбуждения.

Фундаментальная научная проблема, на решение которой направлена работа – поиск оптимальных путей лазерного синтеза и контроля квантовых со-

стояний устойчивых ансамблей ультрахолодных (прежде всего, полярных) димеров щелочных металлов.

На защиту выносятся следующие положения:

- В двухступенчатой схеме лазерной конверсии слабосвязанных ультрахолодных атомных пар на низший по энергии $v=J=0$ уровень основного синглетного молекулярного состояния могут быть использованы как локально, так и регулярно возмущенные ровибронные уровни низколежащих возбужденных состояний смешанных димеров щелочных металлов.
- Оптимизация оптических схем достигается построением прецизионных неадиабатических моделей, позволяющих воспроизводить всю совокупность энергетических и радиационных свойств спин-орбитальных комплексов щелочных димеров на экспериментальном уровне точности.
- Гомогенные внутримолекулярные взаимодействия могут приводить к неприменимости одноканальной осцилляционной теоремы [6], что проявляется в перераспределении интенсивностей в спектрах лазерно-индуцированной флуоресценции и подтверждается численными расчетами узловой структуры много-канальных колебательных волновых функций.

Научная новизна:

- разработаны новые спектроскопические модели для прецизионного описания энергетических и радиационных свойств ровибронных уровней низколежащих спин-орбитальных комплексов димеров щелочных металлов NaRb, NaCs, KCs и Cs₂;
- на экспериментальном уровне точности рассчитаны радиационные характеристики возбужденных электронных состояний молекул NaRb, NaCs, KCs и RbCs;
- впервые представлена количественная интерпретация эффекта $\Lambda=1$ и $\Omega=0$ -удвоения в синглетных $(1-3)^1\Pi$ (NaRb, NaCs) и триплетных $b(1)^3\Pi$ (KCs, Cs₂) состояниях, соответственно;
- исследовано влияние регулярных внутримолекулярных (спин-орбитальных) взаимодействий на узловую структуру неадиабатических колебательных волновых функций;
- предложены эффективные схемы оптической конверсии слабосвязанных атомных пар, образующихся при столкновении холодных атомов, в основное (стабильное) молекулярное состояние.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что разработанные модели прецизионного воспроизведения энергетических и радиационных свойств возбужденных электронных состояний двухатомных молекул могут быть использованы и применяются для:

- построения оптимальных путей лазерного синтеза и контроля квантовых состояний ультрахолодных молекулярных ансамблей двухатомных молекул
- поиска оптических «окон» прозрачности интеркомбинационных (запрещенных по спину) переходов и реализации многоступенчатых

(многофотонных) схем лазерного возбуждения и ионизации как синглетных, так и триплетных высоковозбужденных (в том числе ридберговских) состояний

- экспериментального отнесения очень слабых интеркомбинационных переходов, а также однозначной колебательно-вращательной идентификации полностью смешанных (взаимно возмущенных) ровибронных состояний
- предсказания энергетических и радиационных характеристик возмущенных состояний в максимально широком интервале энергий электронно-колебательно-вращательного возбуждения вплоть до порога диссоциации .

Достоверность полученных результатов подтверждается:

1. Воспроизведением в широкой области энергий возбуждений всей совокупности экспериментальных термов возмущенных ровибронных уровней исследуемых щелочных димеров на суб-доплеровском уровне точности: $0.003-0.01 \text{ см}^{-1}$.
2. Экстраполяцией на протяженный энергетический интервал (до 1000 см^{-1}) положений ровибронных уровней спин-орбитальных комплексов исследуемых щелочных димеров с точностью $\sim 0.01-0.5 \text{ см}^{-1}$, достаточной для их однозначного колебательного отнесения.
3. Расчетом радиационных времен жизни и моделированием распределений относительных интенсивностей в колебательной структуре спектров лазерно-индуцированной флуоресценции, совпадающих с экспериментальными аналогами в пределах точности измерений $\sim 5-15\%$.
4. Масс-инвариантностью результирующих оптимизационных параметров и воспроизведением на экспериментальном уровне точности энергетических и радиационных свойств различных изотопологов.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в постановке задачи, выборе и создании моделей, непосредственном выполнении расчетов, обработке и колебательно-вращательном отнесении экспериментальных данных, критическом анализе и обобщении полученных результатов. Первичная обработка экспериментальных данных проведена в соавторстве с сотрудниками Международного Лазерного Центра Латвийского университета (директор проф. Р.С.Фербер). Создание и модификации программного обеспечения для решения прямой и обратной спектральных задач выполнено в соавторстве с д.ф.-м.н. А.В.Столяровым. Часть *ab initio* расчетов электронной структуры было выполнено совместно с д.ф.-м.н. А.В.Зайцевским. Анализ узловой структуры волновых функций выполнен в соавторстве с к.ф.-м.н. В.И.Пупышевым.

Публикация и апробация работы

Основные результаты работы изложены в 27 оригинальных статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ. Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях: European Group for Atomic Spectroscopy Conference (EGAS 1996, 1997, 1999, 2001, 2002, 2004, 2005, 2006, 2011, 2012); 15th, 17th, 20th, 22nd International

Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (1998, 2002, 2008, 2012); XXII съезд по спектроскопии (2001); International Symposium «Spectroscopy in 21st century» (2001); Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy (HighRus2006, 2009, 2012); 62nd OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy (2007); European Conference on Atoms Molecules and Photons (ECAMP 2007, 2010, 2013); 15th, 18th, 19th, 20th, 21st, 22nd Colloquium of High Resolution Molecular Spectroscopy (1997, 2003, 2005, 2007, 2009, 2011); 8th EPS Conference on Atomic and Molecular Physics (2004); Advance in Atomic and Molecular Physics (2008).

Объем и структура работы. Диссертационная работа содержит введение, шесть основных глав, основные результаты и выводы, список цитируемой литературы и приложение. В работе 232 страницы, 72 рисунка и 21 таблицу. Библиография включает 227 наименований.

Основное содержание работы

1. Введение

Обосновывается актуальность темы и формулируется цель работы, связанная с поиском наиболее эффективных путей лазерного синтеза и контроля устойчивых ансамблей ультрахолодных полярных димеров щелочных металлов. Обсуждается основная проблема фотоассоциативного метода синтеза, обусловленная тем, что в результате столкновений атомов с очень низкой кинетической энергией образуются слабосвязанные атомные пары преимущественно в высоко возбужденных колебательных состояниях, лежащих вблизи порога диссоциации, которые необходимо перевести (без выделения кинетической энергии) на наиболее стабильный (долгоживущий) уровень $v_X = J_X = 0$ основного молекулярного состояния. Показано, что для решения поставленной задачи необходим прецизионный расчет частот и вероятностей ровибронных переходов, основанный на детальном знании энергетических и радиационных свойств возбужденных (промежуточных) электронных состояний в максимально широком интервале межъядерных расстояний и энергий электронно-колебательного возбуждения.

2. Энергетические и радиационные свойства электронно-возбужденных состояний димеров щелочных металлов

В первом разделе рассмотрен полный гамильтониан двухатомной молекулы, оптимальные базисные наборы электронно-вращательных волновых функций (ВФ) и соответствующие им электронные матричные элементы (МЭ) внутримолекулярных взаимодействий как функции межъядерного расстояния. Факторизация полного, электронно-колебательно-вращательного гамильтониана не является, как известно, однозначной процедурой и определяется способом приближенного разделения отдельных видов внутренней энергии, а также эффективностью его использования при решении конкретных задач.

В случае щелочных димеров полный гамильтониан может быть представлен в виде суммы:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_e + \mathbf{H}_{so} + \mathbf{H}_v + \mathbf{H}_r, \quad (1)$$

где \mathbf{H}_e - электронная часть соответствующая приближению Борна-Оппенгеймера о разделении ядерного и электронного видов движения, \mathbf{H}_{so} - оператор спин-орбитального взаимодействия, рассматриваемый здесь как возмущение, $\mathbf{H}_v = -\hbar^2 d^2 / 2\mu dR^2$ - кинетическая энергия колебаний ядер и \mathbf{H}_r - вращательная часть, которая является явной функцией угловых моментов [5]:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_r = & B[(\mathbf{J}^2 - J_z^2) + (\mathbf{L}^2 - L_z^2) + (\mathbf{S}^2 - S_z^2) \\ & + (L_+ S_- + L_- S_+) - (J_+ L_- + J_- L_+) - (J_+ S_- + J_- S_+)] \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $B(R) = \hbar^2 / 2\mu R^2$, μ - приведенная масса молекулы, R - межъядерное расстояние, \mathbf{J} - полный, \mathbf{L} - орбитальный и \mathbf{S} - спиновый угловые моменты.

Для взаимодействующих электронных состояний полная ВФ может быть представлена в виде линейной комбинации

$$\Psi_j = \sum_{i=1}^M \phi_i \varphi_i, \quad (3)$$

где φ_i - базисные электронно-вращательные ВФ, M - число взаимодействующих электронных состояний. В качестве базисных ВФ (φ_i) были выбраны симметризованные произведения электронной - $|\Lambda\rangle$, спиновой - $|S\Sigma\rangle$ и вращательной - $|J\Omega\rangle$ функций, которые соответствуют «а» случаю связи по Гунду [5]. Данный базис содержит максимальное число «хороших» квантовых чисел ($\Omega, \Lambda, S, \Sigma$), что позволяет рассчитать большинство матричных элементов от операторов \mathbf{H}_r и \mathbf{H}_{so} в явном виде, используя технику угловых моментов. Кроме того, электронные ВФ и энергии в «а» случае связи точно соответствуют приближению Борна-Оппенгеймера и, следовательно, являются решениями электронной задачи при фиксированном положении ядер.

Коэффициенты разложения $\phi_i(R)$ являются, зависящими от R , компонентами неадиабатической колебательной функции $\Phi_j \equiv \|\phi_i\|$, нормированной для связанных состояний как

$$\sum_{i=1}^M P_i = 1; \quad P_i = \int_0^\infty \phi_i^2 dR \quad (4)$$

и получаемой при решении системы связанных радиальных уравнений Шредингера:

$$\left(-\mathbf{I} \frac{\hbar^2 d^2}{2\mu dR^2} + \mathbf{V}(R; \mu, J) - \mathbf{I} E_j^{CC} \right) \Phi_j(R) = 0, \quad (5)$$

где \mathbf{I} - единичная матрица, E_j^{CC} - неадиабатическая (полная) энергия j -ровибронного уровня, а $\mathbf{V}(R; \mu, J)$ представляет собой симметричную матрицу потенциальной энергии, которая является непрерывной функцией межъядерного расстояния R и параметрически в аналитической форме зависит от приведенной массы молекулы μ и вращательного квантового числа J .

Таким образом, в рамках метода связанных колебательных каналов (СКК) поиск неадиабатических энергий и ВФ для взаимодействующих электронных состояний сводится к решению системы (5), которая позволяет адекватно учесть подавляющее большинство внутримолекулярных взаимодействий и получить наиболее достоверные данные о строении и динамики взаимодействующих молекулярных состояний с помощью минимального числа физически

значимых параметров.

Далее рассмотрены детали внутримолекулярных взаимодействий между низколежащими возбужденными состояниями гетероядерных димеров щелочных металлов, для которых доминирующим является эффект спин-орбитального связывания. Особое внимание уделено комплексу из четырех синглет-триплетных состояний: $A^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $b^3\Pi_{\Omega=0,1,2}$, $c^3\Sigma_{\Omega=1}^+$, которые сходятся ко второму диссоциационному пределу (см. рис.1). Для него с учетом принятого разбиения полного гамильтониана матрица потенциальной энергии $V(R; \mu, J)$ размером 6×6 для ровибронных уровней e -симметрии имеет следующий вид:

| | | | | | |
|-----------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|
| $V_{1\Sigma^+}$ | $V_{1\Sigma^+-^3\Pi_0}$ | | | | $V_{1\Sigma^+-^1\Pi}$ |
| | $V_{^3\Pi_0}$ | $V_{^3\Pi_0-^3\Pi_1}$ | | $V_{^3\Pi_0\sim^3\Sigma_1^+}$ | |
| | | $V_{^3\Pi_1}$ | $V_{^3\Pi_1-^3\Pi_2}$ | $V_{^3\Pi_1-^3\Sigma_1^+}$ | $V_{^3\Pi_1-^1\Pi}$ |
| | | | $V_{^3\Pi_2}$ | $V_{^3\Pi_2\sim^3\Sigma_1^+}$ | |
| | | | | $V_{^3\Sigma_1^+}$ | |
| | | | | | $V_{^1\Pi}$ |

где диагональные МЭ соответствуют межатомным потенциалам рассматриваемых электронных состояний и ненулевые недиагональные МЭ учитывают в явном виде спин-орбитальное, спин-вращательное и электронно-вращательное взаимодействия. Показано, что регулярные электронно-вращательные взаимодействия с удаленными электронными состояниями приводят к слабому эффекту $\Lambda=1$ -удвоения в низколежащих синглетных (1-3) $^1\Pi$ состояниях, тогда как локальное гомогенное спин-орбитальное взаимодействие вызывает значительный эффект $\Omega=0$ -удвоения в низшем триплетном $b^3\Pi$ состоянии.

Во второй части главы обсуждаются радиационные характеристики электронно-возбужденных состояний щелочных димеров. Это, прежде всего, вероятности поглощения и стимулированного испускания, так как именно эти свойства определяют возможность экспериментально контролировать изменение квантового состояния молекулы. Для оптимизации динамики возбужденных электронно-колебательных состояний полезными оказываются также радиационные времена жизни и коэффициенты ветвления, особенно в том случае, когда с возбужденного ровибронного уровня возможно несколько каналов распада на ниже лежащие уровни, включая колебательный континуум. Показано, что расчет радиационных характеристик возмущенных состояний требует знания не только соответствующих неадиабатических колебательных волновых функций $\Phi_j \equiv \|\phi_i\|$, но и электронных матричных элементов дипольных моментов интеркомбинационных (запрещенных по спину) переходов.

3. Прямая и обратная спектральные задачи в рамках метода связанных колебательных каналов

В данной главе рассмотрены особенности решения прямой и обратной задач неадиабатического анализа. Прямая задача заключается в предсказании экспериментально наблюдаемых свойств - положений ровибронных уровней энергии и распределении относительных интенсивностей в колебательной структуре спектров лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) в рамках выбранной спектроскопической модели при фиксированных значениях параметров. Цель обратной задачи – уточнение параметров модели по экспериментальным данным (в данном случае по прецизионным значениям энергий возмущенных ровибронных состояний). Последовательное решение обеих задач обеспечивается итерационной процедурой, блок-схема которой может быть представлена следующим образом:



Выполнение как прямой, так и обратной задачи в рамках метода ССК требует задания (параметризации) следующих функций межъядерного расстояния:

- потенциальных энергий изолированных электронных состояний;
- электронных матричных элементов внутримолекулярных взаимодействий, прежде всего, спин-орбитального и углового связывания;
- дипольных моментов электронных переходов .

Сходимость итерационной процедуры к физически разумному (и, возможно, не единственному) решению сильно зависит от качества начального приближения. Для построения матрицы потенциальной энергии $V(R; \mu, J)$ были использованы результаты высокоточных *ab initio* расчетов, либо имеющиеся в литературе, либо полученные в настоящей работе. При этом особое внимание было уделено расчету функций спин-орбитального и углового связывания, данные о которых практически отсутствовали в литературе.

Модель электронного гамильтониана, использованная в расчете, определялась неэмпирическими релятивистскими эффективными остоновыми потенциалами (ЕСР), усредненными по спину; 9 электронов каждого атома щелочного металла рассматривались явно. Оптимизированные молекулярные орбитали были получены многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве усреднением по низколежащим электронным состояниям симметрии $^{1,3}\Sigma$ и $^{1,3}\Pi$. Эффекты динамической корреляции учитывались двумя альтернативными, размерно-согласованными методами: (1) посредством включения в явное рассмотрение всех 18 валентных электронов с помощью многочастичной теории возмущений с множественным разбиением гамильтониана (MPPT) [7] и (2) методом полноконфигурационного взаимодействия (MRCI) [8] только для двух валентных электронов. В последнем случае, взаимодействие двух валентных электронов с 16-ю субвалентными электронами учитывалось неявным образом путем введения для каждого атома остовно-поляризованного потенциала (СРР), не зависящего от углового момента электрона. Подавляющее большинство результатов расчетов, полученных в рамках MPPT и MRCI методов, совпадают друг с другом в пределах нескольких процентов (см., например, рис. 5)

Для численного решения системы связанных колебательных уравнений (5) необходимо знать матрицу потенциальной энергии $V(R; \mu, J)$ как непрерывную функцию межъядерного расстояния R . В связи с этим встает вопрос об оптимальных путях интерполяции и экстраполяции поточечно заданных функций, полученных из расчетов *ab initio*. Задание их в виде компактных аналитических зависимостей, безусловно, является наиболее предпочтительным, так как позволяет вычислить аналитические производные по параметрам (a_i), необходимые в эффективных численных процедурах нелинейной оптимизации:

$$\frac{\partial E_j^{CC}}{\partial a_i} = \langle \Phi_j \left| \frac{\partial V}{\partial a_i} \right| \Phi_j \rangle. \quad (6)$$

Для аппроксимации кривых потенциальной энергии были выбраны следующие функциональные зависимости [9]:

- (1) Расширенный осциллятор Морзе (ЕМО)

$$U_{EMO}(R) = D_e [1 - e^{-\alpha(R)(R-R_e)}]^2, \quad (7)$$

где
$$\alpha(R) = \sum_{i=0} a_i [y_p^{ref}]^i; \quad y_p^{ref} = \frac{R^p - R_{ref}^p}{R^p + R_{ref}^p}.$$

(2) Дальнодействующий потенциал Морзе (MLR)

$$U_{MLR}(R) = D_e \left[1 - \frac{u_{LR}(R)}{u_{LR}(R_e)} e^{-\beta(R) \cdot y_p^{eq}} \right]^2, \quad (8)$$

где
$$u_{LR}(R) = \sum_{n=6,8,10} \frac{C_n}{R^n};$$

$$\beta(R) = y_p^{ref} \beta_\infty + [1 - y_p^{ref}] \sum_{i=0} \beta_i [y_q^{ref}]^i; \quad \beta_\infty = \ln \left(\frac{2D_e}{u_{LR}(R_e)} \right)$$

$$y_p^{eq} \equiv \frac{R^p - R_e^p}{R^p + R_e^p}; \quad y_q^{ref} = \frac{R^q - R_{ref}^q}{R^q + R_{ref}^q}.$$

Обе эти функции оказались достаточно гибкими, чтобы на экспериментальном уровне точности воспроизводить (интерполировать) широкий набор прецизионных экспериментальных данных. Они обладают надежными экстраполяционными свойствами для разумного предсказания энергии межатомной связи в молекуле вне области ее экспериментального определения. Кроме того, MLR-потенциал гарантирует правильное (физически детерминированное) асимптотическое поведение при больших межъядерных расстояниях путем задания в явном виде коэффициентов дисперсионного взаимодействия C_n .

Для аппроксимации большинства неадиабатических матричных элементов часто трудно подобрать простую аналитическую функцию, так как зависимость этих параметров от межъядерного расстояния носит нетривиальный вид (см. рис.2).

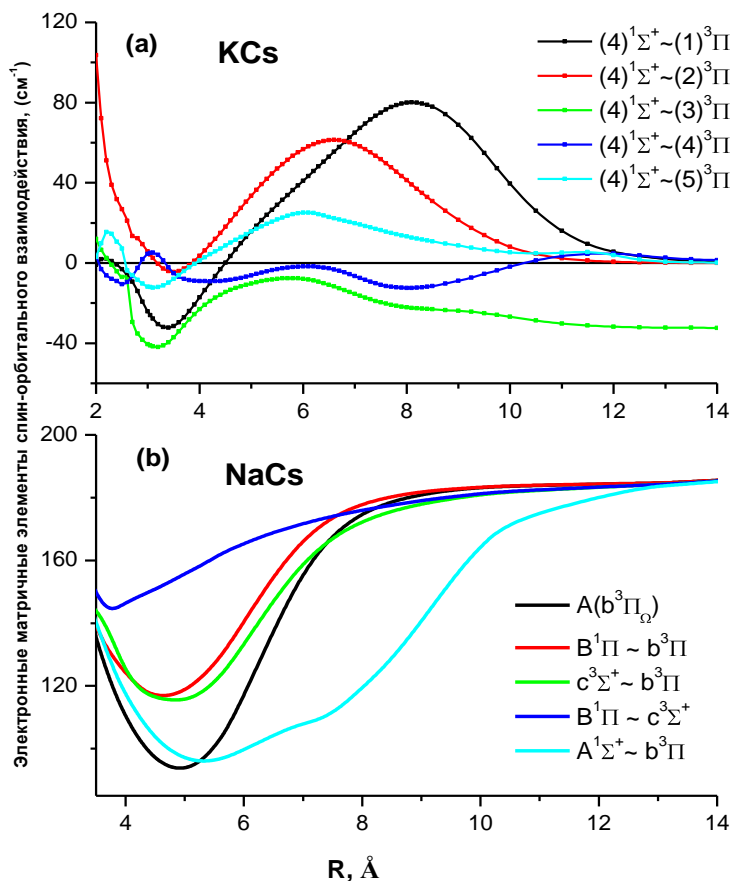


Рис.2. Неэмпирические электронные матричные элементы спин-орбитального взаимодействия для молекул KCs и NaCs.

В этом случае можно использовать метод «морфирования» неэмпирических данных, основанный на линейном масштабировании энергии и/или радиальной координаты. Например, «морфированная» функция спин-орбитального взаимодействия ξ_{so}^{ab} имеет вид:

$$\xi_{so}^{emp}(R) = \xi_{At}^{so} + \tilde{a} \left[\xi_{so}^{ab}(\tilde{b}R) - \xi_{At}^{so} \right], \quad (9)$$

где

$\tilde{a} = \sum_{i=0}^n a_i [y_q^{ref}]^i$; $\tilde{b} = \sum_{i=0}^m b_i [y_q^{ref}]^i$ - искомые масштабирующие коэффициенты, а ξ_{At}^{so} - фиксированный (известный из эксперимента) параметр спин-орбитального взаимодействия атома.

Решение обратной задачи выполнялось в рамках взвешенного нелинейного метода наименьших квадратов путем минимизации функционала $[\chi_{expt}^2 + \chi_{ab}^2]$. Первое слагаемое традиционно учитывает отклонение положений рассчитанных уровней энергии от их экспериментальных аналогов:

$$\chi_{expt}^2 = \sum_{j=1}^{N^{expt}} \frac{(E_j^{CC} - E_j^{expt})^2}{w_j^2}, \quad (10)$$

здесь N^{expt} - число экспериментальных уровней с энергиями E_j^{expt} , включенных в процедуру минимизации, E_j^{CC} - рассчитанное в рамках неадиабатической модели значение энергии ровибронного уровня (см. Ур.5). Вес каждого уровня, задаваемый в модифицированной форме [10]:

$$w_j^2 = [\sigma_j^{expt}]^2 + \beta (E_j^{CC} - E_j^{expt})^2; \quad \beta \in [0, 1/3], \quad (11)$$

позволил не только учесть различную статистическую точность определения σ_j^{expt} экспериментальных данных, но и повысить устойчивость минимизационной процедуры (путем введения весового множителя) к резкому влиянию уровней с возможно неоднозначным колебательно-вращательным отнесением.

Вторая часть функционала, связанная с привлечением данных высокоточных *ab initio* расчетов,

$$\chi_{ab}^2 = \sum_{j=1}^{N_U^{ab}} \left(\frac{(U^{ab}(R_j) - U^{emp}(R_j))}{\sigma_U^{ab}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{N_{so}^{ab}} \left(\frac{(\xi_{so}^{ab}(R_j) - \xi_{so}^{emp}(R_j))}{\sigma_{so}^{ab}} \right)^2 \quad (12)$$

использовалась для контроля экстраполяционных свойств эксплуатируемой модели в области энергий, выходящей за рамки эксперимента, а также для обеспечения правильного поведения матрицы потенциальной энергии $V(R; \mu, J)$ при больших и малых межъядерных расстояний.

В предложенной схеме оптимизации молекулярных параметров матрицы $V(R; \mu, J)$ был использован ряд дополнительных (физически обоснованных) критериев ее построения, что послужило эффективным способом регуляризации обратной задачи:

1. Воспроизведение как энергетических, так и радиационных экспериментальных данных в рамках единой модели не зависимо от силы и типа внутримолекулярного взаимодействия;
2. Независимость параметров от изотопного состава рассматриваемых димеров (масс-инвариантность);
3. Правильное асимптотическое поведение результирующих функций при больших межъядерных расстояниях.

Итерационный характер решения прямой и обратной задачи оказался необходим не только для получения прецизионных параметров, но и для уточнения (однозначного отнесения) экспериментальных данных. Взаимодействие электронных состояний приводит к сильным нерегулярностям колебательно-вращательной структуры спектров, вызывая серьезные проблемы в их однозначной идентификации. Кроме того, наблюдаемые спин-разрешенные и спин-запрещенные переходы различаются по интенсивности более чем на 2-3 порядка, что дополнительно затрудняет их интерпретацию. Однозначное отнесение слабых переходов оказалось возможным только на основании предварительных оценок положения и интенсивностей соответствующих линий. Такой подход был реализован в настоящей работе путем последовательного решения прямой и обратной неадиабатической задачи. Предсказанные на i -итерации частоты и интенсивности ровибронных переходов использовались для отождествления новых линий в экспериментальном спектре. Затем полученные энергии новых ровибронных термов включались в решение обратной задачи на $(i+1)$ - стадии процедуры.

Следует подчеркнуть, что в оптимизационный процесс включалась прецизионная экспериментальная информация только о положениях ровибронных уровней энергий. Экспериментальные распределения относительных интенсивностей в колебательной структуре спектров ЛИФ не использовалась. Однако, сопоставление рассчитанных интенсивностей с экспериментальными данными служило независимым (и весьма чувствительным) тестом на достоверность предлагаемой модели и степень полноты неадиабатического анализа, выполненного на основании только энергетических данных. Кроме того, расчет интенсивностей ровибронных переходов является проверкой на точность не только структурных, но и динамических параметров модели. Детальный анализ распределения интенсивностей в спектрах ЛИФ подтверждает правильность колебательного отнесения взаимно возмущенных состояний, что является необходимым условием физически корректного проведения процедуры минимизации, поскольку предельная точность *ab initio* функций потенциальной энергии возбужденных электронных состояний, являющихся начальными параметрами модели, не превышает нескольких колебательных квантов.

4. Анализ низколежащих синглет-триплетных комплексов молекул $NaRb$, $NaCs$, KCs и Cs_2

В данной главе представлены результаты прецизионного неадиабатического анализа возмущенных ровибронных уровней низколежащих синглетных и триплетных состояний димеров щелочных металлов. Особый интерес к изучению

энергетических и радиационных свойств синглет - триплетных $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \sim c^3\Sigma^+ \sim B^1\Pi$ комплексов вызван тем обстоятельством, что спин - орбитально смешанные ровибронные уровни данных комплексов рассматриваются как наиболее перспективные кандидаты в качестве промежуточных состояний в фотоассоциативном синтезе ультрахолодных молекулярных ансамблей [2-4].

Детальный анализ всех 4-х состояний, принадлежащих к $A \sim b \sim c \sim B$ комплексу, рассматриваемых димеров в максимально широкой области электронно - колебательного возбуждения требует решения системы связанных радиальных уравнений (Ур.5) с матрицей потенциальной энергии $V(R; \mu, J)$, соответствующей шести связанным каналам. Однако, $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояния лежат в более высокой области энергий возбуждения, чем $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi$ состояния (см. рис.1). Более того, согласно строгому правилу отбора $\Delta\Omega = 0$, $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояния могут оказывать влияние на синглетное $A^1\Sigma^+$ состояние, только косвенным образом, а именно через уровни $\Omega = 1$ компоненты триплетного $b^3\Pi$ состояния. В этой ситуации, взаимодействия низколежащих уровней $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса с высоко лежащими уровнями $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояний можно рассматривать как слабое возмущение.

Доминирующим внутримолекулярным эффектом, вызывающим сильное смешение уровней синглетного $A^1\Sigma^+$ и триплетного $b^3\Pi_{\Omega=0}$ состояний, является их прямое спин - орбитальное взаимодействие, относительную степень влияния которого на ровибронную структуру рассматриваемых комплексов можно связать с величиной безразмерного параметра спин - орбитальной "неадиабатичности" (см.Табл.1):

$$\gamma_{so} = \frac{\sqrt{2}\xi_{Ab}^{so}(R_c) [\omega_e^A + \omega_e^b]}{2\omega_e^A\omega_e^b}, \quad (13)$$

Табл.1. Частоты гармонических колебаний ω_e^A и ω_e^b для $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояний, матричный элемент спин - орбитального взаимодействия ξ_{Ab}^{so} в точке пересечения адиабатических потенциальных кривых, параметр спин-орбитальной "неадиабатичности" γ_{so} .

| | ω_e^A (см ⁻¹) | ω_e^b (см ⁻¹) | ξ_{Ab}^{so} (см ⁻¹) | γ_{so} |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---------------|
| <i>NaRb</i> | 64.9 | 106.0 | 40 | 0.70 |
| <i>NaCs</i> | 60.1 | 100.3 | 95 | 1.78 |
| <i>KCs</i> | 51.8 | 71.6 | 80 | 1.88 |
| <i>Cs₂</i> | 33.0 | 42.6 | 113 | 4.23 |

Таким образом, при рассмотрении $A \sim b$ комплексов матрицу потенциальной энергии $V(R; \mu, J)$ можно ограничить размером 4x4. Диагональные матричные элементы этой усеченной матрицы имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
V_{A^1\Sigma^+} &= U_A(R) + B(R)(J(J+1) + 2) \\
V_{b^3\Pi_0} &= U_{b_0}(R) + B(R)(J(J+1) + 2) \\
V_{b^3\Pi_1} &= U_{b_0}(R) + A_{b^3\Pi}^{so}(R) + B(R)(J(J+1) + 2) \\
V_{b^3\Pi_2} &= U_{b_0}(R) + 2A_{b^3\Pi}^{so}(R) + B(R)(J(J+1) - 2), \tag{14}
\end{aligned}$$

где $U_i(R)$ - адиабатические кривые потенциальной энергии рассматриваемых электронных состояний, $A_{b^3\Pi}^{so}(R)$ - электронный матричный элемент спин-орбитального взаимодействия, вызывающий эквидистантное расщепление между различными $\Omega = 0, 1, 2$ компонентами триплетного $b^3\Pi_\Omega$ состояния. Недиагональные МЭ спин-орбитального взаимодействия и зависящие от вращательного квантового числа J МЭ электронно-вращательного взаимодействия, связывающие Ω компоненты $b^3\Pi$ состояния между собой равны:

$$\begin{aligned}
V_{1\Sigma^+ - 3\Pi_0} &= -\sqrt{2}\xi_{Ab}^{so}(R) \\
V_{3\Pi_0 - 3\Pi_1} &= -B(R)\sqrt{2J(J+1)} \\
V_{3\Pi_1 - 3\Pi_2} &= -B(R)\sqrt{2(J(J+1) - 2)} \tag{15}
\end{aligned}$$

Необходимость включения в матрицу ПЭ явно зависящих от J недиагональных МЭ обусловлено широким диапазоном экспериментально наблюдаемых вращательных состояний.

Анализ $A \sim b$ комплексов базировался на прецизионной экспериментальной информации о значениях ровибронных уровней энергии, полученной из фурье-спектров ЛИФ высокого разрешения, снятых в ближней инфракрасной и видимой части спектра в международном лазерном центре Латвийского Университета (директор проф. Р.С.Фербер). Спектры ЛИФ были зарегистрированы как при прямом $X^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$ возбуждении ровибронных уровней исследуемых комплексов из основного электронного состояния, так и при возбуждении более высоко лежащих электронных состояний $(3, 4)^1\Sigma^+$, $(2, 3)^1\Pi$, $(1)^3\Delta \rightarrow A \sim b$. Реализация первой схемы дает преимущественно информацию о фиксированных колебательных уровнях энергии в широком диапазоне вращательных состояний, заселяемых за счет процессов столкновительной релаксации. Анализ ЛИФ спектров, полученных по второй схеме возбуждения, дает информацию о наборе колебательных состояний $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса с фиксированными значениями вращательного квантового числа. В результате проведенного вращательного отнесения были определены прецизионные (верхняя граница погрешности лимитирована эффектом Доплера $< 0.02 \text{ см}^{-1}$) массивы уровней энергий в широком диапазоне колебательного возбуждения и вращательных квантовых чисел (см. рис. 4).

$A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекс $NaRb$

Для димеров наиболее распространенного изотопного состава $Na^{85}Rb$ и $Na^{87}Rb$ в результате анализа спектров ЛИФ, соответствующих переходам $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$ и $D^1\Pi \rightarrow A \sim b$, было получено около 2300 значений энергий ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса с $J \in [4, 163]$ и $v_A \in [0, 49]$.

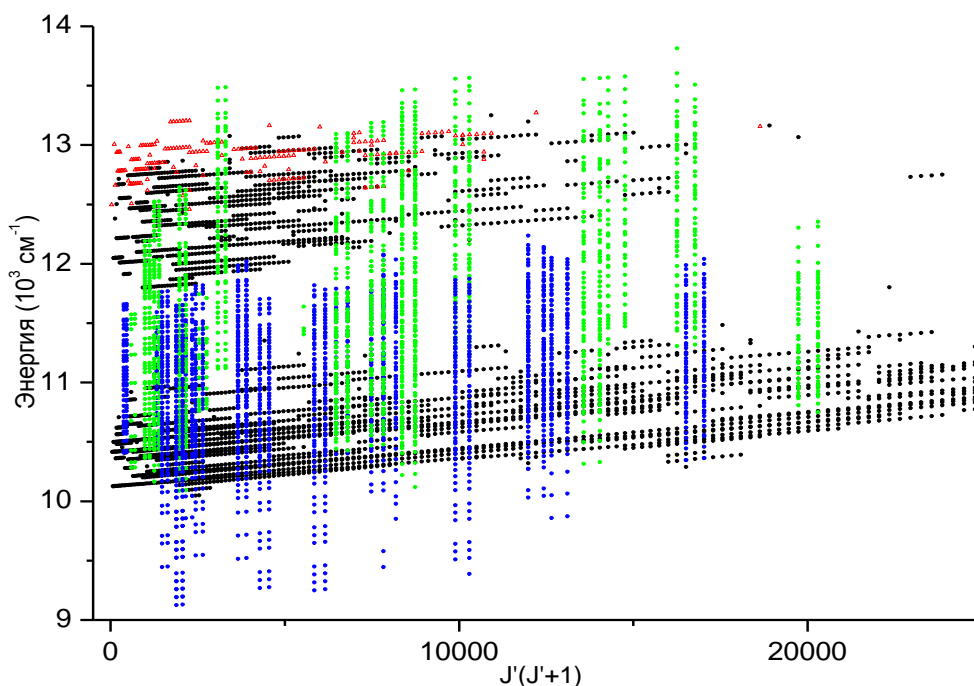
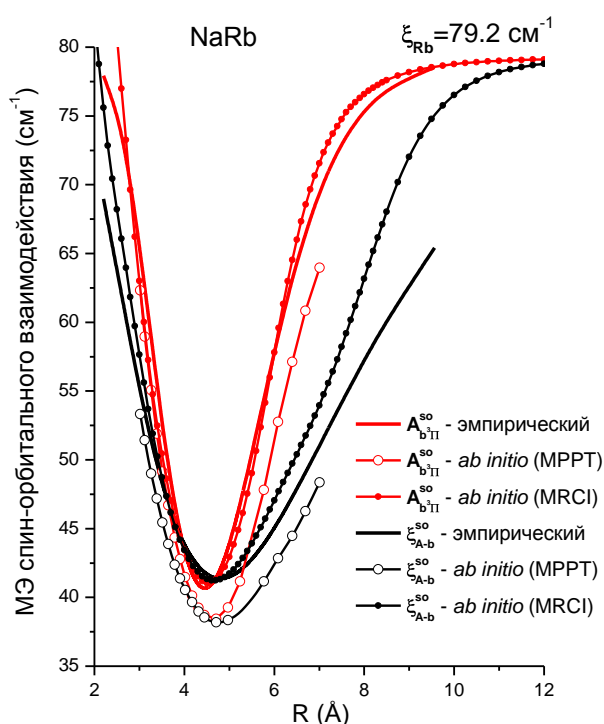


Рис.4 Экспериментальные уровни энергий $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса молекулы ^{39}KCs . Черные и красные точки соответствуют прямому возбуждению $X \rightarrow A \sim b$, зеленые точки получены из анализа $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$ спектров ЛИФ, синие - из $(1)^3\Delta_1 \rightarrow A \sim b$ спектров ЛИФ.

Величина спин - орбитального взаимодействия в синглет-триплетном комплексе определяется, прежде всего, константой спин-орбитального расщепления атома Rb в 5^2P состоянии, которая составляет 79.2 cm^{-1} . Величина параметра "неадиабатичности" γ_{so} (см.Табл.1) оказывается, таким образом, чуть меньше единицы, что определяет «возмущенный» характер исследуемых состояний.



В рамках предложенной модели (Ур. 14,15) с 24-мя варьируемыми параметрами для функций потенциальной энергии (U_A, U_{b_0}) и спин-орбитального взаимодействия ($\xi_{Ab}^{so}, A_{b^3\Pi}^{so}$) все наблюдаемые ровибронные уровни для обоих изотопологов воспроизведены на экспериментальном уровне точности (среднее квадратичное отклонение $\sim 0.012 \text{ cm}^{-1}$). На рис. 5 представлены полученные эмпирические функции спин-орбитально взаимодействия вместе с их *ab initio* аналогами.

Рис.5. Диагональные ($A_{b^3\Pi}^{so}$) и недиагональные (ξ_{Ab}^{so}) функции спин-орбитально взаимодействия для $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса молекулы NaRb.

$A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекс NaCs

Из спектров ЛИФ $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+$ и $C^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$ молекулы NaCs были получены данные о положении 1160 ровибронных термов со значениями $J \in [5, 151]$ в области энергий $E \in [10577, 13688] \text{ см}^{-1}$. Функция спин-орбитального взаимодействия $\xi_{Ab}^{so}(R)$ между $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояниями для NaCs в ~ 2.5 раза больше, чем в комплексе NaRb, в области максимального взаимодействия значение $\xi_{Ab}^{so} \approx 95 \text{ см}^{-1}$ сравнимо по величине с оценками частот гармонических колебаний изолированных A и b состояний (см. Табл.1). Параметр спин - орбитальной связи γ_{so} близок к единице, что свидетельствует о полном спин - орбитальном «смешении» практически всех уровней $A \sim b$ комплекса. Таким образом, в случае молекулы NaCs невозможно выделить область относительно слабо взаимодействующих термов, которые можно было бы использовать для диабатического или адиабатического анализа, соответствующих «а» или «с» случаям связи, соответственно, чтобы установить однозначное колебательное отнесение. Более того величины спин-орбитальных взаимодействий между всеми 4-мя электронными состояниями, сходящимися ко второму диссоциационному пределу, достаточно велики, так как определяются константой спин-орбитального расщепления атома Cs в $6P^2$ состоянии (184.68 см^{-1}) (см. рис.2б), поэтому при анализе $A \sim b$ комплекса потребовалось учесть влияние удаленных $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояний. В предложенной усеченной 4x4 модели это было реализовано феноменологическим способом, так как включение этих состояний в явном виде в систему уравнений (5) невозможно из-за недостатка прецизионной информации об энергии $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояний. Феноменологический учет слабого регулярного спин-орбитального ($V_{3\Pi_1-3\Sigma_1^+}, V_{3\Pi_1-1\Pi}, V_{1\Pi-3\Sigma_1^+}$) и электронно-вращательного ($V_{1\Sigma^+-1\Pi}, V_{3\Pi_0-3\Sigma_1^+}, V_{3\Pi_2-3\Sigma_1^+}$) взаимодействий осуществлялся заданием не эквидистантного расщепления между $\Omega=0,1,2$ компонентами триплетного $b^3\Pi_\Omega$ состояния:

$$\begin{aligned} V_{3\Pi_1} &= U_{b_0} + A_{01}^{so} + B(J(J+1) + 2), \\ V_{3\Pi_2} &= U_{b_0} + A_{01}^{so} + A_{12}^{so} + B(J(J+1) - 2). \end{aligned} \quad (16)$$

Таким образом при анализе $A \sim b$ комплекса NaCs варьируемыми параметрами модели были две функции ПЭ (U_A, U_{b_0}) и три функции СО взаимодействия ($\xi_{Ab}^{so}, A_{01}^{so}, A_{02}^{so}$). Их аналитическая аппроксимация с помощью ЕМО зависимостей (Ур.7) потребовала 31 варьируемый параметр.

Пример результатов неадиабатического анализа взаимно возмущенных $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi$ состояний приведен на рис. 6. Экспериментальные уровни, соответствующие (в диабатическом приближении) колебательному уровню $v_A = 1$ синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния, локально возмущены соседними колебательными уровнями $v_b = 3$ и $v_b = 2$ триплетного $b^3\Pi$ состояния в областях $J=44$ и 81 , соответственно. Кроме того, регулярные взаимодействия в обоих состояниях приводят к сдвигу экспериментальных уровней синглетного состояния на $10-12 \text{ см}^{-1}$ от их диабатических значений даже тогда, когда степень смешения с триплетным состоянием не превышает 5-10% (см. рис.6с).

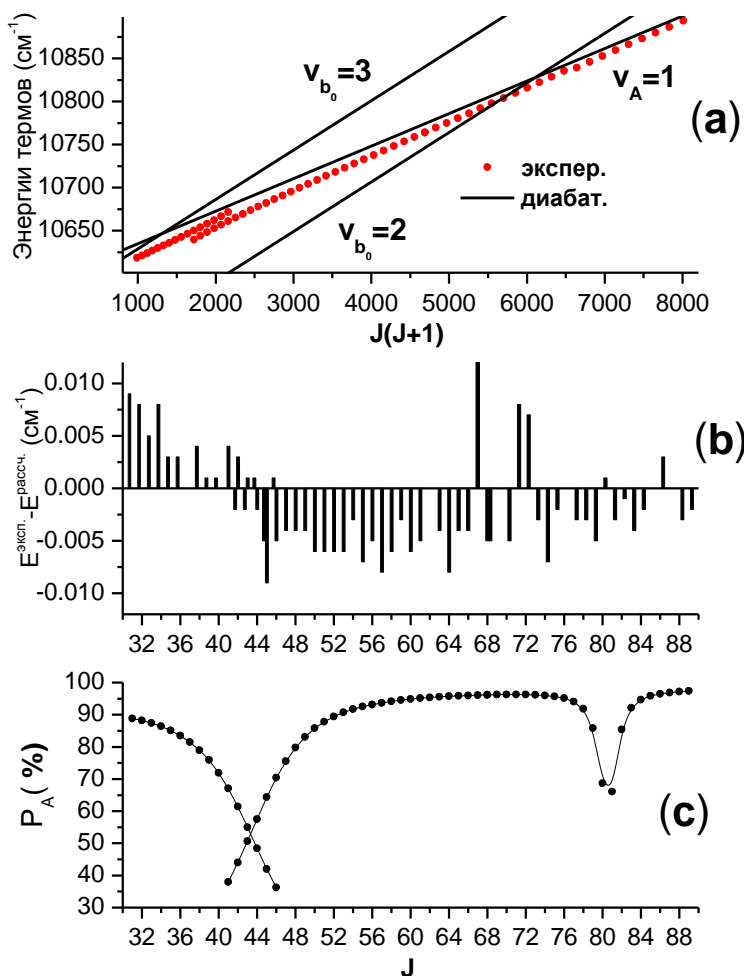


Рис.6. (а) Экспериментальные и рассчитанные в диабатическом приближении энергии ровибронных термов $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi$ состояний NaCs. (б) Отклонения рассчитанных в СКК приближении значений энергий от экспериментальных аналогов. (с) Доля сиглетного A состояния в анализируемых возмущенных уровнях.

В результате выполненного анализа 98% экспериментальных уровней $A \sim b$ комплекса молекулы NaCs удалось описать со среднеквадратичным отклонением $\sim 0.006 \text{ см}^{-1}$. Результирующие эмпирические функции потенциальной энергии и СО взаимодействия представлены на рис. 7. Полученные диабатические потенциалы связаны с их адиабатическими аналогами, соответствующими «с» случаю связи, двухуровневой трансформацией (см. рис.7б):

$$U_{(2,3)0+}^{ad} = [(U_A + U_{b_0}) \pm \sqrt{(U_A - U_{b_0})^2 + 8(\xi_{Ab}^{so})^2}] / 2 . \quad (17)$$

$A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекс KCs

Анализ $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+$ спектров ЛИФ для двух изотопологов ^{39}KCs и ^{41}KCs дал информацию о положении (значениях энергий) ~ 3400 ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса с $J \in [7, 225]$ в интервале энергий $E \in [10040, 13250] \text{ см}^{-1}$. В данном случае экспериментально удалось зарегистрировать только 31 уровень, мало распространенного изотополога ^{41}KCs . Эти данные не включались в решение обратной задачи, а были использованы для подтверждения массинвариантности полученных эмпирических параметров. Относительное расположение кривых потенциальной энергии $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_\Omega$ состояний (см. рис.1) и

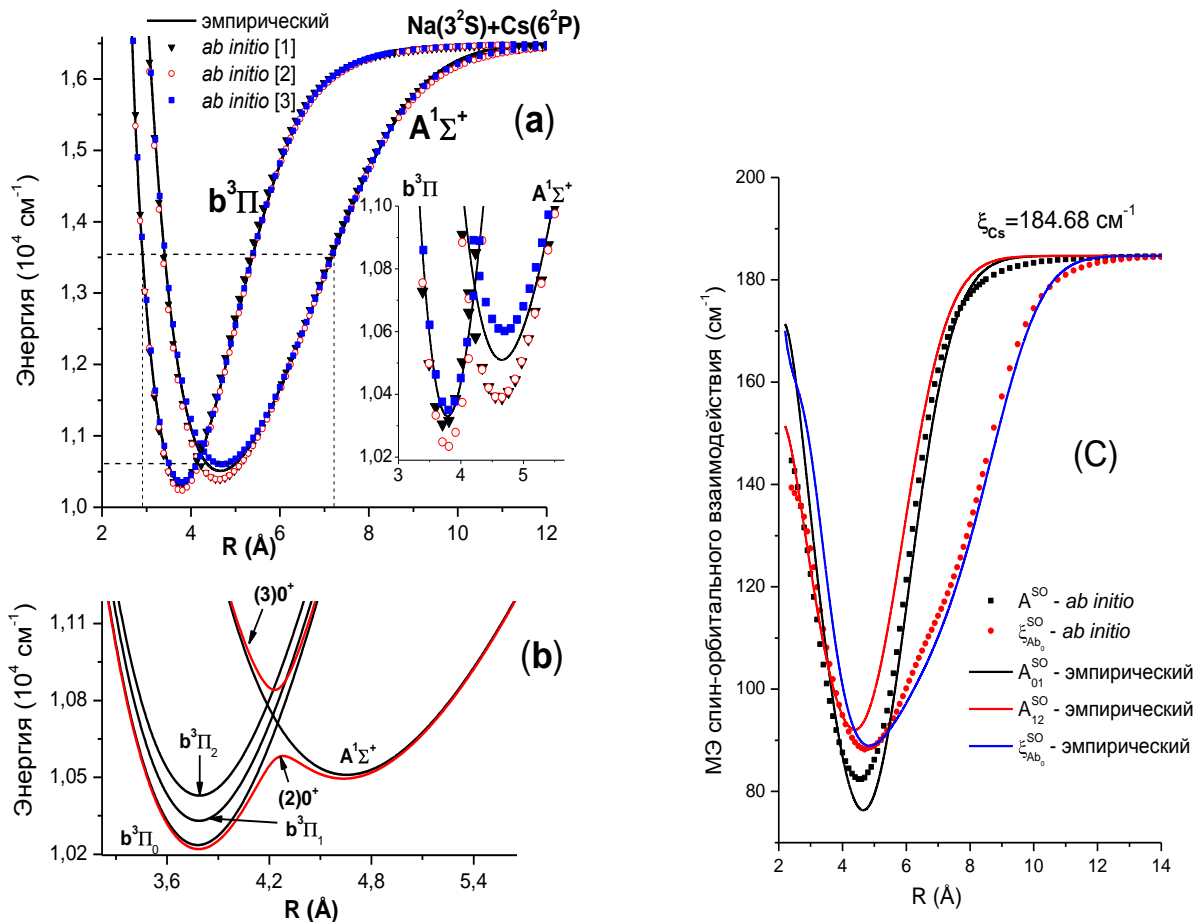


Рис.7 Функции потенциальной энергии и электронные матричные элементы спин-орбитального взаимодействия для $A \sim b$ комплекса NaCs.

[1] - М. Korek, A. R. Allouche, K. Fakhreddine, and A. Chaalan// *Can. J. Phys.*-2000.-V. 78.-P. 977; [2] - М. Aymar and O. Dulieu// *Mol. Phys.* -2007.-V.105. – P.1733; [3] – настоящая работа.

большая величина спин-орбитального взаимодействия между ними (ситуация, аналогичная $A \sim b$ комплексу NaCs, так как определяется спин-орбитальным расщеплением атома Cs) однозначно определяет полное смешение взаимодействующих состояний независимо от выбора адиабатического (случай связи «с») или диабатического (случай связи «а») базисного набора электронно-вращательных волновых функций.

При анализе ровибронной структуры $A \sim b$ комплекса KCs использовалась ССК модель, аналогичная выбранной для анализа $A \sim b$ комплекса NaCs, которая учитывает сильные гомогенные спин-орбитальное взаимодействия между $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояниями и гетерогенные спин-вращательные взаимодействия между всеми тремя компонентами триплетного $b^3\Pi_\Omega$ состояния, а также влияние удаленных $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояний путем введения двух различных функций спин-орбитального расщепления: $A_{01}^{so} \neq A_{02}^{so}$. Кроме того, в 4x4 матрицу $V(R; \mu, J)$ был дополнительно включен ненулевой недиагональный МЭ

$$V_{1\Sigma^+ - 3\Pi_1} = -B(R)\zeta_{Ab1}\sqrt{2J(J+1)}, \quad (18)$$

возникающий во втором порядке теории возмущений. Начальное значение эмпирического параметра было оценено как:

$$\zeta_{Ab1} \approx \frac{L_{A-B}^{\pm} \xi_{B-b}^{so}}{(U_A + U_b)/2 - U_B}. \quad (19)$$

В рамках данной модели 95% наблюдаемых ровибронных уровней обоих изотопологов воспроизводятся, с помощью 42 варьируемых параметров, со средним квадратичным отклонением $\sim 0.004 \text{ см}^{-1}$.

Полное смешение состояний приводит не только к существенному сдвигу положений ровибронных уровней относительно их адиабатических аналогов (см. рис.8), но и к невозможности провести их однозначное колебательное отнесение. Экспериментальные уровни (рис.8а, кривая III), при небольших значениях J (условно отнесенные к колебательному уровню $v_A = 3$) сдвинуты на 75 см^{-1} ($\approx 1.5\omega_e^A$) в область больших энергий относительно их невозмущенных аналогов. Уровни (условно отнесенные к уровню $v_{b_0} = 20$ (рис.8а, кривая II) и $v_{b_0} = 21$ (рис.8а, кривая I)) существенно сдвинуты в область более низких энергий. Для всех трех групп уровней характерно поведение существенно отличающееся от адиабатических, а их нерегулярность в области $J=80$ и $J=130$ свидетельствуют о наличии квази-пересечения, вызванное локальным СО взаимодействием. Как видно, предложенная модель описывает всю совокупность рассматриваемых уровней на экспериментальном уровне точности (рис.8в). Фракционный анализ рассчитанных неадиабатических ВФ (рис.8с) полностью согласуется с экспериментом и позволяет интерпретировать даже небольшие особенности в поведении термов (вставка на рис.8а), вызванные непрямым взаимодействием с $b^3\Pi_1$ компонентой триплетного состояния через удаленные промежуточные состояния.

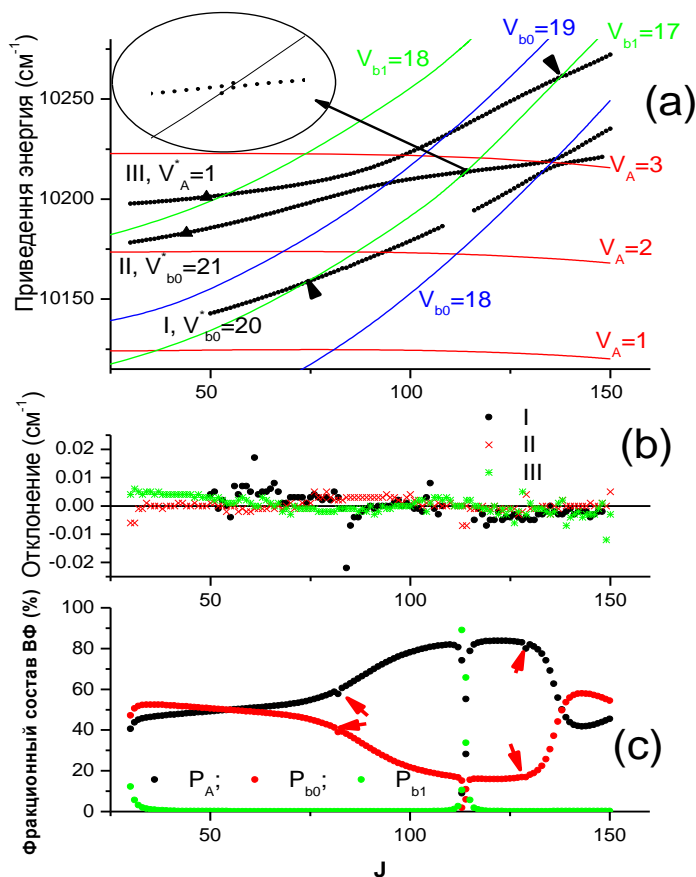


Рис.8. (а) Фрагмент J -зависимости экспериментальных (кривые I, II и III) и рассчитанных адиабатических (цветные линии) энергий ровибронных уровней $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi$ состояний молекулы ^{39}KCs .

Приведенная шкала энергий: $E - 0.0222J(J + 1)$. Стрелками отмечены области слабых локальных взаимодействий с $b^3\Pi_1$ компонентой. Треугольниками отмечены уровни, для которых проанализированы распределения интенсивностей в колебательной структуре соответствующих прогрессий (см. рис. 12).

(б) Отклонения между экспериментальными и рассчитанными энергиями. (в) Фракционный состав неадиабатических волновых функций. Черные, красные и зеленые точки соответствуют компонентам P_{A^1} , P_{b_0} и P_{b_1} соответственно.

ными в СКК приближении энергиями рассматриваемых уровней. (с) Фракционный состав ВФ ровибронный уровней энергий (кривая П). Стрелками отмечены области очень слабого локального взаимодействия с $b^3\Pi_2$ компонентой.

При анализе спектров ЛИФ $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$ и $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+$ молекулы КСs особенно актуальным оказался вопрос об однозначном колебательном отнесении очень слабых интеркомбинационных переходов (рис.9) с участием низколежащих колебательных уровней $A \sim b$ комплекса. Построение СКК модели, обладающей надежными экстраполяционными свойствами, позволило исследовать низколежащие колебательные уровни $b^3\Pi$ состояния, минимум которого лежит существенно ниже ($>1000 \text{ см}^{-1}$) дна $A^1\Sigma^+$ состояния.

Оба состояния «пересекаются» в области близкой к равновесному значению синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния (см. рис. 1), что приводит к заметному влиянию СО взаимодействия на практически все колебательные уровни синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния. В этой ситуации уточнение глубины потенциальной ямы триплетного $b^3\Pi$ состояния (т.е. поиск уровней с минимальным значением колебательного квантового числа v_b) является критичным для адекватного проведения колебательного анализа $A \sim b$ комплекса. Выполненный в рамках предложенной СКК модели экстраполяционный расчет положений низколежащих ровибронных уровней триплетного $b^3\Pi$ состояния совпал с экспериментально наблюдаемыми величинами с точностью $0.1-0.05 \text{ см}^{-1}$, что оказалось вполне достаточным (при данной плотности ровибронных состояний) для их однозначного колебательного отнесения. Это позволило отождествить в спектрах ЛИФ $b^3\Pi_0 \rightarrow X^1\Sigma^+$ очень слабые по интенсивности интеркомбинационные переходы с ровибронных уровней $b^3\Pi_0$ состояния, лежащих существенно ниже возмущающего $A^1\Sigma^+$ состояния. Более того, симуляция спектров $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$ дала возможность не только выделить в спектрах ЛИФ прогрессии вплоть до $v_b = 3$ колебательного уровня $b^3\Pi_0$ состояния (см. рис.9), но и обнаружить линии нового $(1)^3\Delta \rightarrow b^3\Pi$ перехода на низшие колебательные уровни ($v_b \geq 0$) обеих $\Omega = 0^\pm$ - компонент $b^3\Pi$ состояния. В результате было дополнительно получено более 300 значений энергий уровней, относящихся к «темновым» уровням $b^3\Pi_0$ состояния (см. рис. 4). В итоге при решении обратной задачи использовался уточненный массив экспериментальных данных, содержащий 6431 значений энергий ровибронных уровней. В рамках предложенной модели 98.5% из них воспроизводятся со средним квадратичным отклонением $\sim 0.004 \text{ см}^{-1}$. Экспериментальная информация о положении как нижних, так и высоко лежащих колебательных уровней $A \sim b$ комплекса КСs оказалась решающей для прецизионного определения функций ПЭ, аппроксимированных в форме MLR-потенциалов (Ур.8), и «морфированных» (Ур.9) спин-орбитальных матричных элементов.

$A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ комплекс КС₂

Исследование $A \sim b$ комплекса гомоядерного димера Cs продемонстрировало, прежде всего, возможности и эффективность предложенной схемы решения

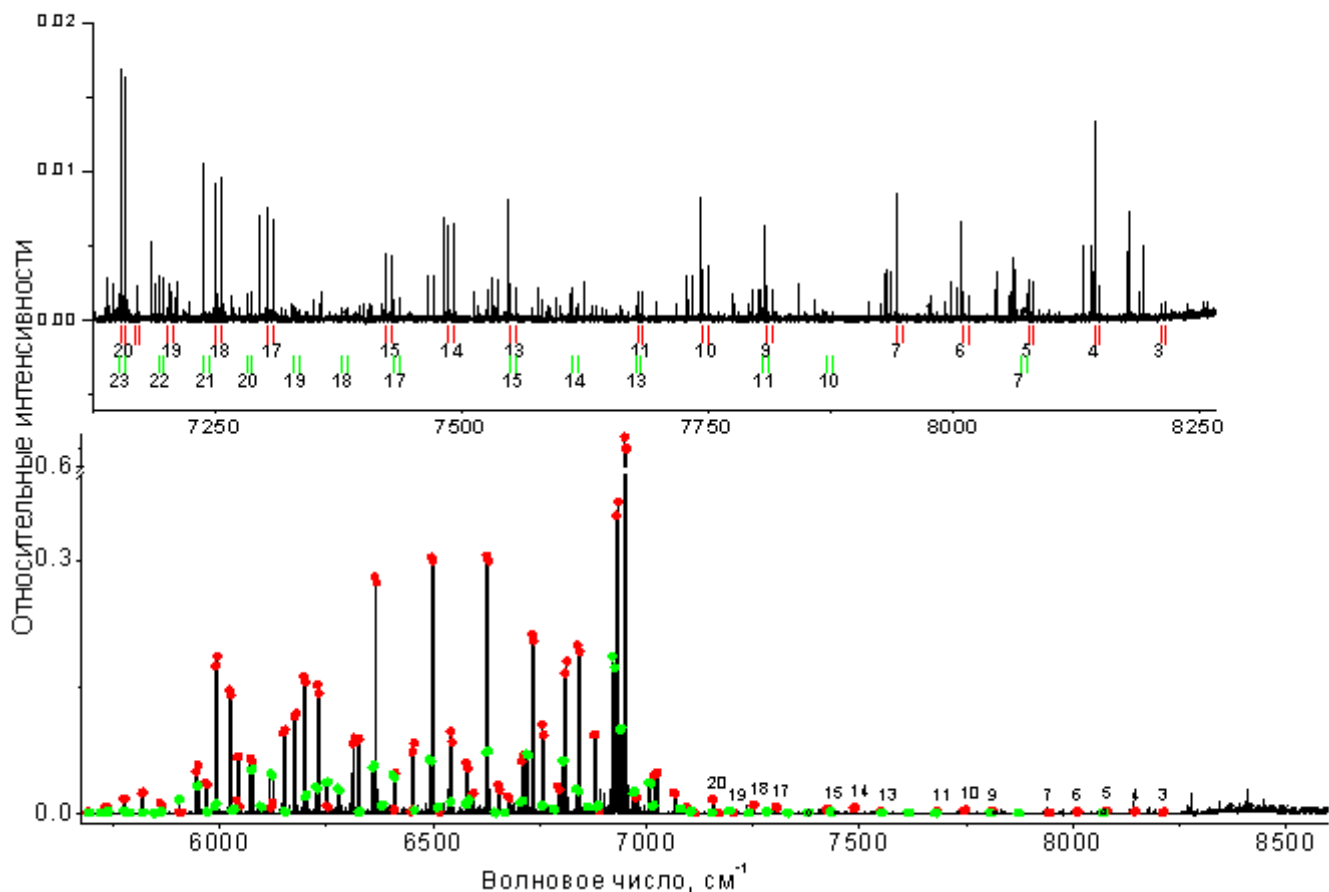


Рис.9. Спектр ЛИФ $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$ двух прогрессий, начинающихся с ровибронных уровней $(v' = 15, J' = 44)$ и $(v' = 21, J' = 47)$ $(4)^1\Sigma^+$ состояния молекулы ^{39}KCs . Красными и зелеными маркерами отмечены рассчитанные Р и R переходы на колебательные уровни $b^3\Pi_0$ состояния для прогрессии с $J'=44$ и 47 , соответственно.

обратной задачи при использовании экспериментальной информации, полученной различными спектроскопическими методами в пяти лабораториях. Проблема заключалась в том, что исходные данные относились к различным областям энергий возбуждения и обладали разной степенью точности (Табл.2).

Табл.2. Статистика экспериментальных данных энергий ровибронных термов, использованных в СКК анализе $A \sim b$ комплекса молекулы Cs_2 .

| | N_{expt} | Область энергий E (cm^{-1}) | $\sigma^{\text{expt}} / \delta^{\text{fit}}$ (cm^{-1}) |
|-------------------------|-------------------|---|---|
| Лаборатория Aime Cotton | 340+54 | 9716-12812 | 0.01-0.03/ 0.015-0.02 |
| Университет Tsinghua | 58 | 9840-10500 | 0.01/ 0.009 |
| Университет Innsbruck | 14 | 9913-10111 | 0.01/ 0.008 |
| Университет Temple | 161 | 11118-11549 | 0.01-0.03/ 0.011 |
| Лазерный центр Рига | 24 | 9796-11458 | 0.01/ 0.015 |
| Университет Tsinghua | 194 | 7981-9019 | 1.5/1.5 |

Тем не менее, в результате выполненного анализа все они были согласованы между собой и воспроизведены на соответствующем экспериментальном уровне точности. Ключевую роль в успехе данной процедуры сыграл правильный выбор начального приближения спин-орбитальных параметров, которые были получены в результате двух независимых расчетов *ab initio*.

Матрица $V(R; \mu, J)$ для Cs_2 была рассмотрена в том же приближении, что и для димера KCs . Наличие дополнительного свойства симметрии (u/g) ВФ и собственных значений энергий гомоядерной молекулы не влияет на предлагаемую неадиабатическую модель, так как согласно правилам отбора спин-орбитальные и электронно-вращательные взаимодействия возможны только между состояниями одной симметрии. Среди экспериментальных данных были уровни, отнесенные как к e , так и к f - симметрии, поэтому в матрицу $V(R; \mu, J)$ был включен дополнительный диагональный элемент, и все (e и f) экспериментальные уровни одновременно использовались в процедуре оптимизации. Функции ПЭ для $A^1\Sigma_u^+$ и $b^3\Pi_{0u}$ состояний были аппроксимированы в форме ЕМО-потенциалов (Ур.7), а для аппроксимации диагональных и недиагональных СО матричных элементов, имеющих форму связанного потенциала, использовалась 5-параметрическая функция Гильберта-Гильшфельдера.

Эффект $\Lambda(\Omega)$ -удвоения в $^3\Pi_0$ и $^1\Pi$ состояниях

Полученные эмпирические потенциалы и функции СО взаимодействия молекул Cs_2 и KCs использовались для оценки величины $\Lambda(\Omega)$ удвоения низколежащих колебательных уровней дважды вырожденной $b^3\Pi_0$ компоненты:

$$\Delta^{e/f} == E_{vJ}^f - E_{vJ}^e \approx \langle \phi_{b0}^f | U_{b0}^f - U_{0+}^e | \phi_{b0}^f \rangle, \quad (20)$$

где U_{0+}^e - адиабатический потенциал (см. Ур.17), $U_A(R)$, $U_{b0}^{e/f}(R)$ - адиабатические потенциалы, полученные в результате анализа $A \sim b$ комплексов. Расщепление $b^3\Pi_0$ - компоненты, наблюдаемое в спектрах ЛИФ молекул Cs_2 и KCs , связано, в первую очередь, с наличием значительного спин-орбитального взаимодействия. Важно, что $b^3\Pi_0^f$ - компонента взаимодействует в основном с низколежащим триплетным $a^3\Sigma^+$ состоянием, а $b^3\Pi_0^e$ - компонента - с синглетным $A^1\Sigma^+$ состоянием. Особое внимание было уделено установлению причины аномально большого эффекта Ω - удвоения в $b^3\Pi_{0u}$ состоянии для димера Cs_2 , который составил 20-40 см^{-1} , что почти в 3 раза больше, чем в молекуле KCs . Оказалось, что это вызвано не только заметным ростом спин-орбитального $A \sim b$ взаимодействия, но и существенным ослаблением компенсационного влияния более удаленного $c(2)^3\Sigma^+$ состояния.

Величина Λ - удвоения в синглетных $^1\Pi$ состояниях составляет порядка нескольких сотен или даже тысячных долей см^{-1} , так как проявляется исключительно во втором порядке теории возмущений, а среднее значение матричного элемента электронно - вращательного взаимодействия $L_{\Pi-\Sigma}^{ab}$ существенно (на порядки величин) меньше его спин-орбитального аналога.

В рамках невырожденной теории возмущений второго порядка Λ - расщепление может быть аппроксимировано как:

$$\Delta^{e/f} = q_{vJ}^{\Pi} J(J+1), \quad (21)$$

где, так называемый, q_{vJ}^{Π} - фактор данного ровибронного уровня представляет собой

$$q(v, J) \approx \frac{1}{2\mu^2} \langle v_{\Pi}^J | R^{-4} \sum_{\Sigma^+} Q_{\Pi-\Sigma}^{ab}(R) | v_{\Pi}^J \rangle, \quad Q_{\Pi-\Sigma}^{ab} = |L_{\Pi-\Sigma}^{ab}(R)|^2 / \Delta U_{\Pi\Sigma}^{ab}(R), \quad (22)$$

где $\Delta U_{\Pi\Sigma}^{ab} = U_{\Pi}^{ab} - U_{\Sigma^+}^{ab}$ - разность между функциями ПЭ взаимодействующих состояний. Для димеров NaCs, NaRb и RbCs были получены оценки величин q_{vJ}^{Π} - факторов для ряда высоко возбужденных $^1\Pi$ состояний, которые хорошо согласуются с экспериментальными аналогами.

Распределение интенсивностей в колебательной структуре спектров ЛИФ

В заключительном разделе данной главы обсуждаются особенности распределения относительных интенсивностей в колебательной структуре спектров лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) с участием ровибронных уровней исследуемых $A \sim b$ комплексов. Моделирование интенсивностей электронно-колебательно-вращательных переходов с участием локально возмущенных состояний преследовало две цели. Во-первых, подтвердить колебательное отнесение экспериментальных уровней комплекса, что является необходимым условием сходимости итерационной процедуры решения обратной задачи, а, во-вторых, рассчитать вероятности спин-запрещенных переходов с возмущенных уровней исследуемых комплексов в максимально широком интервале колебательных квантовых чисел.

Относительные интенсивности ровибронных переходов рассчитывались следующим образом:

$$I = \nu_{A \sim b-X}^4 |\langle \phi_{A^1\Sigma^+} | d_{AX}(R) | v_{X^1\Sigma^+} \rangle|^2$$

$$I = \nu_{i-A \sim b}^4 |\langle v_i | d_{iA}(R) | \phi_{A^1\Sigma^+} \rangle|^2, \quad (23)$$

где $\nu_{A \sim b-X} = E^{CC}(J) - E_X(v_X; J_X = J' \pm 1)$, $\nu_{i-A \sim b} = E_i(v_i; J_i = J') - E^{CC}(J' \pm 1)$. Здесь $E_X(v_X; J_X = J')$, $E_i(v_i; J_i = J')$ - адиабатические энергии и $|v_{X^1\Sigma^+}\rangle$, $|v_i\rangle$ - ВФ основного или возбужденного $i \in (4)^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$, $D^1\Pi$ состояния, полученные при решении одноканального уравнения Шредингера с соответствующим эмпирическим потенциалом; d_{AX} , d_{iA} - *ab initio* функции дипольных моментов спин-разрешенных электронных переходов.

Очевидно, что вероятности переходов с участием локально возмущенных уровней $A \sim b$ комплекса зависят не только от величины колебательных и вращательных квантовых чисел комбинирующих состояний, но и от степени синглет-триплетного смешения уровней, являясь чувствительным индикатором корректности используемой СКК модели. Для подтверждения правильности колебательного отнесения важно описать распределение интенсивностей в максимально широком диапазоне энергий колебательного возбуждения: от $\nu_A = 0$ до ν_{max} . На рис.10а. представлены примеры таких прогрессий для $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+$ спектров ЛИФ молекулы NaCs. Воспроизведение на эксперимен-

тальном уровне точности распределения интенсивностей в прогрессиях ЛИФ, начинающихся с одного колебательного уровня $v_A = 26$ при нескольких значениях вращательных квантовых чисел $J=65, 72$ и 93 , что соответствует различной степени «смещения» с триплетным состоянием (см. рис 10в), свидетельствует о корректности используемой СКК модели.

На рис 11. представлен пример прогрессии на возмущенные уровни комплекса ($D^1\Pi \rightarrow A \sim b$ спектр молекулы NaRb), из которого видно, что только расчет в многоканальном (неадиабатическом) приближении позволил воспроизвести особенности структуры наблюдаемых переходов, которые полностью отсутствуют при расчете в одноканальном (adiaбатическом) приближении. Очевидно, что на распределение интенсивностей спектров ЛИФ с участием $A \sim b$ комплекса наибольшее влияние оказывает прямое СО взаимодействие между синглетным A состоянием и $\Omega=0$ компонентой триплетного b состояния. На рис.12а представлены интенсивности колебательных полос двух прогрессий молекулы KСs, начинающихся с уровней с близкими значениями энергий и вращательных квантовых чисел, но которые разительным образом отличаются друг от друга из-за различной степени внутримолекулярного смещения.

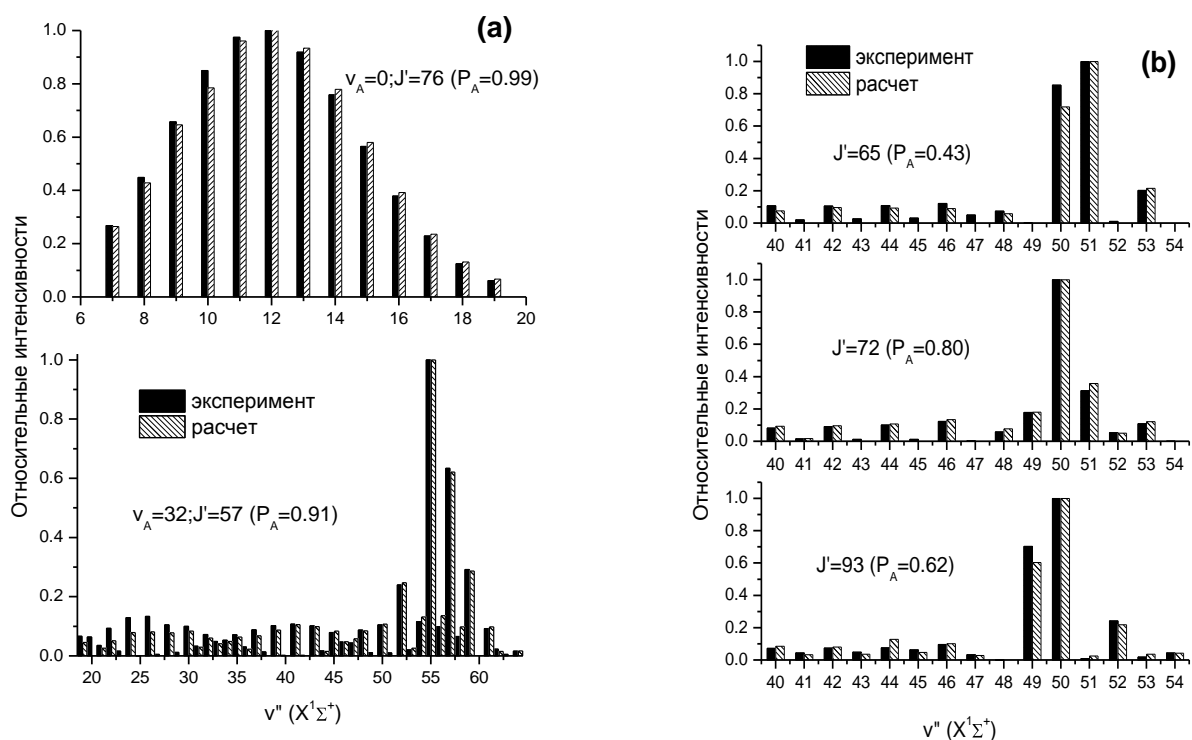


Рис.10. (а) Распределение относительных интенсивностей в прогрессиях $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ спектров ЛИФ молекулы NaCs, начинающихся с регулярно возмущенных ровибронных уровней $v_A = 0$ и 32 $A \sim b$ комплекса.

(б) Распределение относительных интенсивностей в прогрессиях $A \sim b(v_a = 26, J') \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ спектров ЛИФ молекулы NaCs, начинающихся с сильно возмущенного $v_A = 26$ колебательного уровня. В скобках указана доля синглетного A состояния.

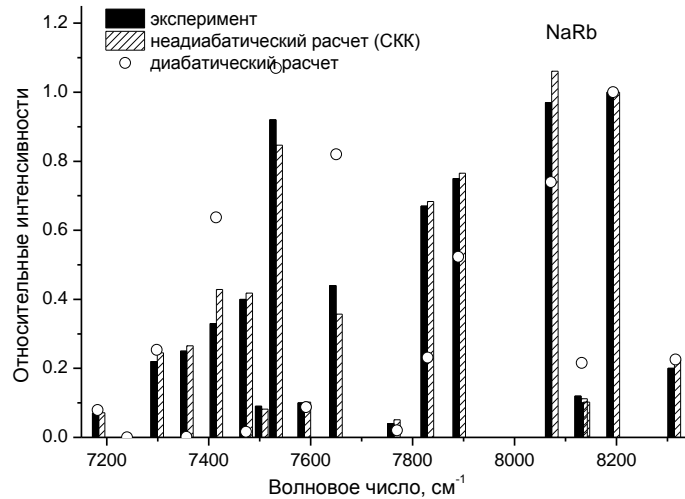


Рис.11. Распределение относительных интенсивностей в колебательной структуре прогрессии $D^1\Pi(v' = 30, J' = 50) \rightarrow A \sim b$ на возмущенные уровни $A \sim b$ комплекса димера Na^{85}Rb .

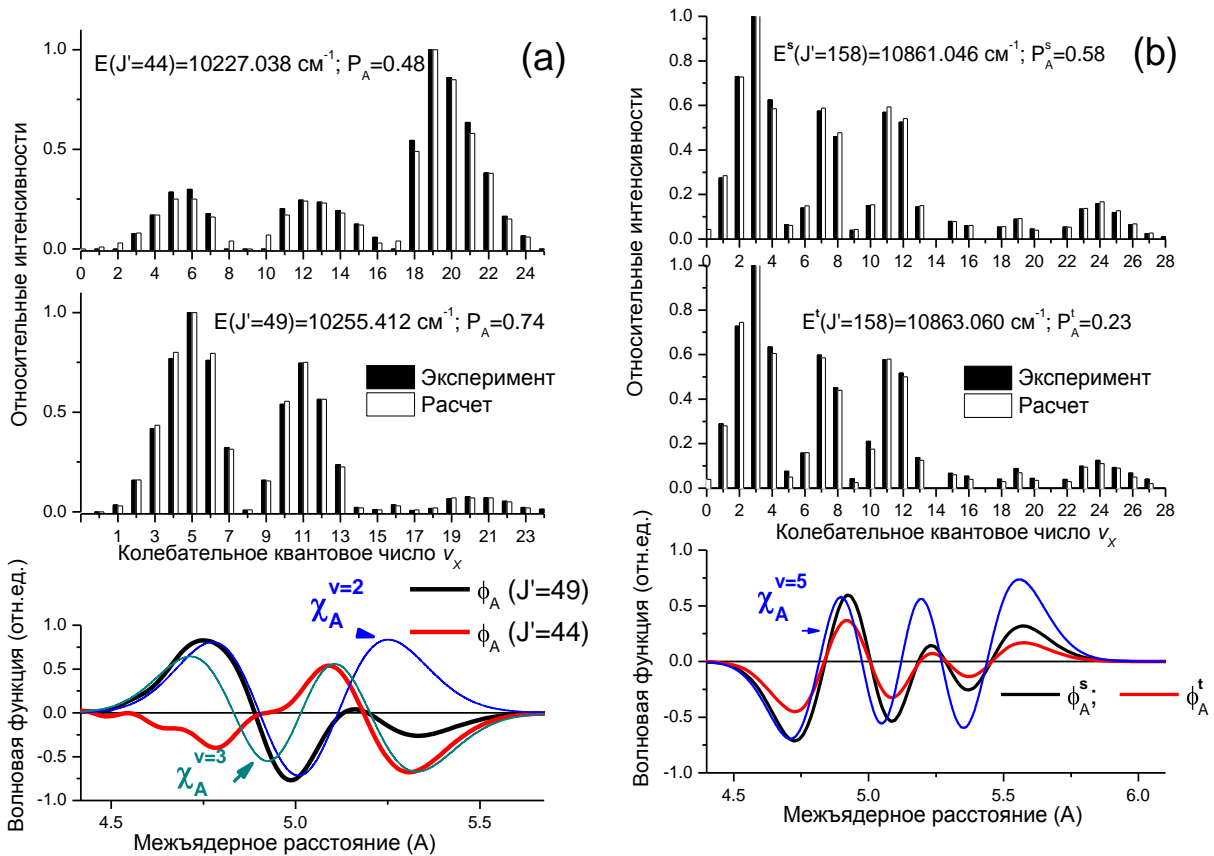


Рис.12. Распределение относительных интенсивностей в полных прогрессиях $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ спектров ЛИФ молекулы ^{39}KCs , начинающихся: (а) с близко лежащих ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса (см. рис.8), имеющих разную долю синглетного A состояния (P_A); (б) с двух взаимно возмущающих уровней $A \sim b$ комплекса с одинаковым значением $J=158$, имеющих преимущественно либо синглетный ($P_A^s > 0.5$), либо триплетный ($P_A^t < 0.5$) характер. ϕ_A - неадиабатические, χ_A^v - адиабатические волновые функции, соответствующие v -колебательному уровню.

Результаты расчетов неадиабатических ВФ показывают, что наиболее существенные различия в узловой структуре соответствуют области межъядерных расстояний вблизи точки пересечения взаимодействующих термов (см. рис.1). Особенности влияния относительно слабого локального гетерогенного взаимодействия $[A^1\Sigma^+ - b^3\Pi]_{\Omega=0} \sim b^3\Pi_{\Omega=1}$ на распределение интенсивностей показано на (рис.12в), где приведены экспериментальные и рассчитанные данные для прогрессий, начинающихся с двух взаимно возмущенных (соседних) уровней с одинаковым значением $J=158$. Не смотря на то, что одно из рассмотренных начальных состояний является преимущественно синглетным ($P_A^s = 0.58; P_{b0}^s = 0.14; P_{b1}^s = 0.28$), а ВФ второго имеет доминирующую долю $b^3\Pi_{\Omega=1}$ компоненты ($P_A^t = 0.23; P_{b0}^t = 0.06; P_{b1}^t = 0.71$), распределения интенсивностей в колебательной структуре для обоих случаях практически совпадают. Такое «неожиданное» поведение сильно смешанных состояний подтверждает анализ узловой структуры соответствующих неадиабатических ВФ, которые в данном случае связаны друг с другом простым соотношением $\sqrt{P_A^t}\phi_A^s(R) = \sqrt{P_A^s}\phi_A^t(R)$.

5. Узловая структура неадиабатических колебательных волновых функций

Как известно, число узлов волновой функции дискретных уровней энергии одномерного 1D (радиального) уравнения Шредингера определяется так называемой *осцилляционной* теоремой [6]. В сочетании с принципом отражения Кондона результаты 1D осцилляционной теоремы могут быть использованы для колебательного отнесения возбужденных уровней. Это вызвано тем, что в случае сильно «недиагональных» электронных переходов распределение интенсивностей в полных ЛИФ прогрессиях представляет собой «портрет» квадрата волновой функции начального состояния.

Для возмущенных состояний мы в праве ожидать более сложное поведение много-канальных (неадиабатических) колебательных ВФ, так как явный учет зависимости коэффициентов смешения адиабатических ВФ от межъядерного расстояния может приводить не только к изменению амплитуды осцилляций соответствующих неадиабатических ВФ, но, что более существенно, к изменению их узловой структуры. Выполненные расчеты неадиабатических ВФ спин-орбитальных комплексов щелочных димеров подтвердили сложную зависимость их нодальной структуры от силы внутримолекулярного взаимодействия, энергии колебательного возбуждения, и также формы и относительного взаимного положения потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний. В частности, сопоставление ВФ, рассчитанных в адиабатическом приближении и с учетом внутримолекулярных взаимодействий (рис.13а,в), для ривибронных уровней NaCs наглядно показывает невозможность воспроизвести экспериментальное распределение интенсивностей оставаясь в рамках одноканального (адиабатического) приближения. Так, для случая ЛИФ прогрессии с уровня $v_A = 3$ (рис.13а) спин-орбитальное взаимодействие приводит к появлению дополнительного максимума в узловой структуре ВФ, а в другом случае

(рис.13в), наоборот, - к уменьшению числа узлов неадиабатической ВФ. Для молекулы KCs неадиабатические эффекты в структуре ВФ проявляются особенно ярко в силу специфического расположения потенциальных кривых комбинирующих состояний (см. рис.1). Так в распределениях интенсивностей спектров ЛИФ $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+$ с нижнего колебательного уровня синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния ($v_A = 0$) при $J=50,109,128$ наблюдалось появление дополнительного максимума (рис.14), что очевидно противоречит результатам 1D осцилляционной теоремы. Проведенный расчет колебательных ВФ возмущенных состояний показал, что число узлов n_A неадиабатической функции ($\phi_{A^1\Sigma^+}$) в данном случае равно 14, 13 и 13, соответственно. Однако только малая их часть проявляется в спектре, так как большинство осцилляций локализовано в классически запрещенной области движения (см. вставки на рис.14), где амплитуда ВФ уже слишком мала для наблюдений. Более того, величины n_A отличаются от числа узлов неадиабатической функции триплетного состояния ($\phi_{b^3\Pi}$): $n_b = 16, 15$ и 15 , а соответствующие порядковые номера собственных значений (что в одноканальном приближении соответствует величине $n+1$) при решении системы уравнений (5) равны соответственно 20, 20 и 19.

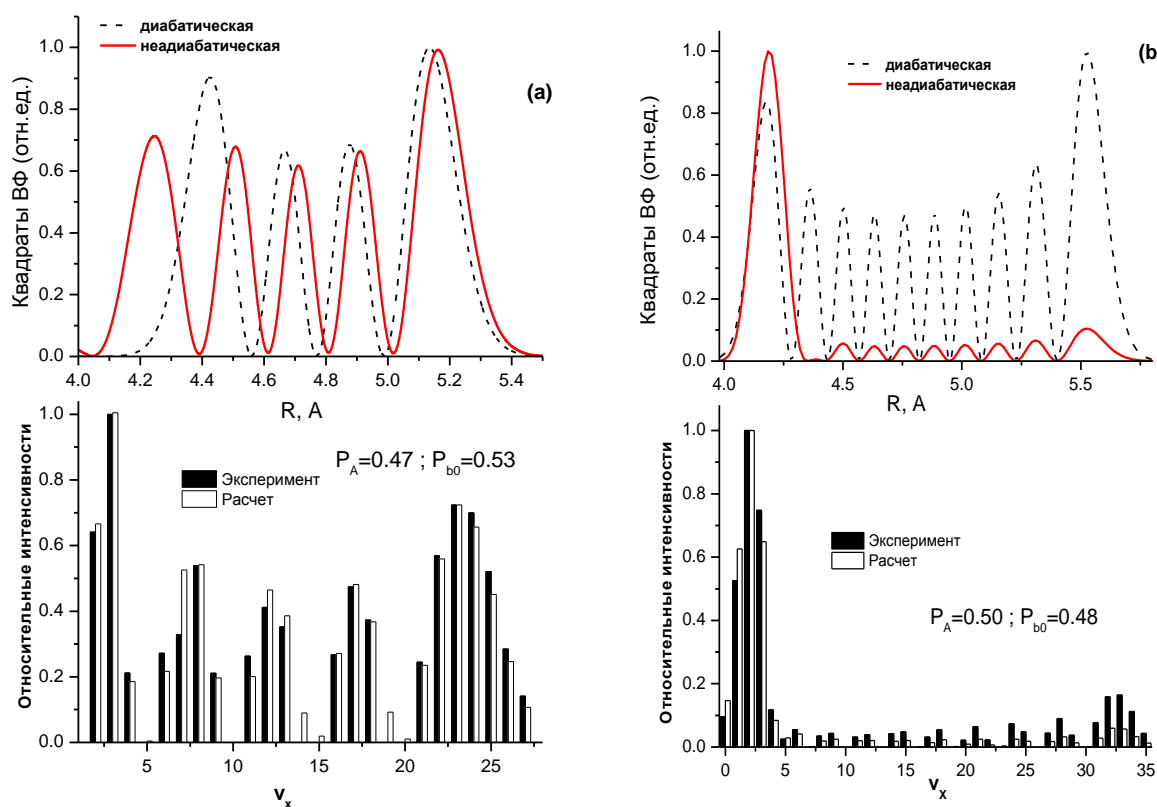


Рис.13. Распределение относительных интенсивностей в прогрессиях ЛИФ молекулы NaCs, начинающихся с сильно «смешанных» ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса. (а) $A \sim b(v'_A = 3; J' = 99) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ и (б) $A \sim b(v'_A = 9; J' = 101) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$

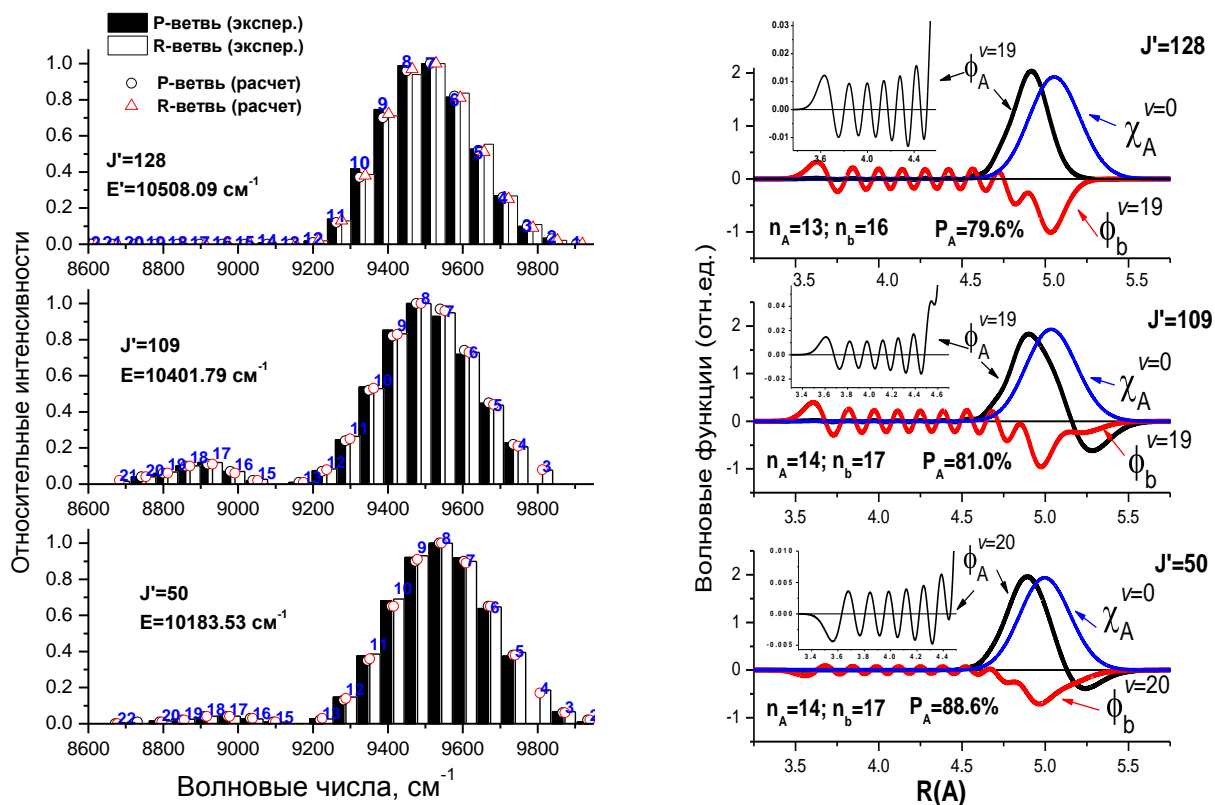


Рис.14. Распределение относительных интенсивностей в ЛИФ прогрессиях $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ молекулы КСs, начинающихся с колебательного уровня $v_A^{di} = 0$, имеющего преимущественно синглетный характер ($P_A > 0.5$), при различных значениях J' ; соответствующие неадиабатические ϕ_A , ϕ_b и адиабатические $\chi_A^{v=0}$ волновые функции.

Таким образом, в этой ситуации колебательные квантовые числа n_A и n_b перестают уже быть «хорошими» квантовыми числами, и можно только условно говорить о колебательном отнесении наблюдаемых переходов.

Для димера NaRb величина СО взаимодействия в $A \sim b$ комплексе в 2.5 раза меньше, чем в Cs-содержащих димерах, поэтому в большинстве случаев учет СО эффектов не оказывает заметного влияния на интенсивности $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+$ прогрессий, так как в данном случае коэффициент смешения слабо зависит от R : $|\phi_A\rangle \approx const|\chi_A\rangle$. В тоже время для перехода с верхнего электронного состояния $D^1\Pi \rightarrow A \sim b$ встречаются «неожиданные» ситуации, когда предположительно более слабый интеркомбинационный синглет-триплетный переход в эксперименте оказывается интенсивнее его синглет-синглетного аналога (рис.15а), что объясняется сдвигом фазы соответствующей неадиабатической ВФ (рис.15в) синглетного A -состояния, вызванным СО взаимодействием с триплетным b -состоянием.

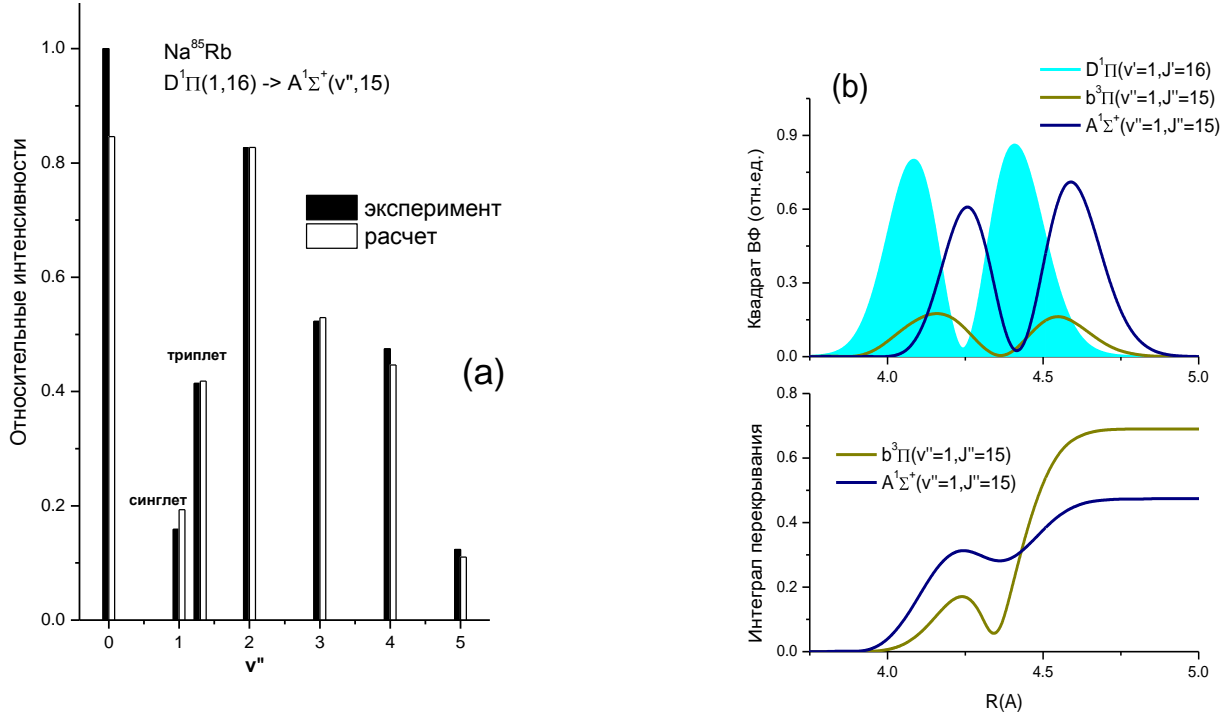


Рис.15 (а) Распределение относительных интенсивностей в прогрессии $D^1\Pi \rightarrow A \sim b$ димера Na^{85}Rb . (б) Квадраты соответствующих ВФ и их интегралы перекрытия как функции от R .

Влияние величины СО взаимодействия на узловую структуру неадиабатических ВФ было систематически проанализировано с помощью расчета энергий и колебательных ВФ для модельного $A \sim b$ комплекса димера КСs, выполненного в рамках простейшего 2-х канального приближения:

$$\begin{bmatrix} U_A & \lambda V_{A \sim b} \\ \lambda V_{A \sim b} & U_{b0} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \phi_A^v \\ \phi_{b0}^v \end{pmatrix} = E^v \begin{pmatrix} \phi_A^v \\ \phi_{b0}^v \end{pmatrix} \quad (24)$$

Здесь U_A, U_{b0} - адиабатические потенциалы $A^1\Sigma^+, b^3\Pi_0$ состояний, $V_{A \sim b} = \sqrt{2}|\xi_{Ab0}^{so}|$ - знак постоянная функция СО взаимодействия, $\lambda > 0$ - масштабирующий параметр, позволяющий плавно менять величину СО взаимодействия. Результаты расчетов приведены на рис.16, из которого видно, что при каждом фиксированном значении λ существует пороговое значение порядкового номера собственного значения v_{max} , ниже которого традиционная 1D осцилляционная теорема применима: $n_A = n_b = v$ ($v \in [0, 1, 2 \dots N]$), тогда как при больших значениях $v \geq v_{max}$ число узлов неадиабатических ВФ уже подчиняется неравенству

$$2v \geq n_A + n_b. \quad (25)$$

Последнее утверждение можно рассматривать как аналог осцилляционной теоремы для 2-х компонентных ВФ.

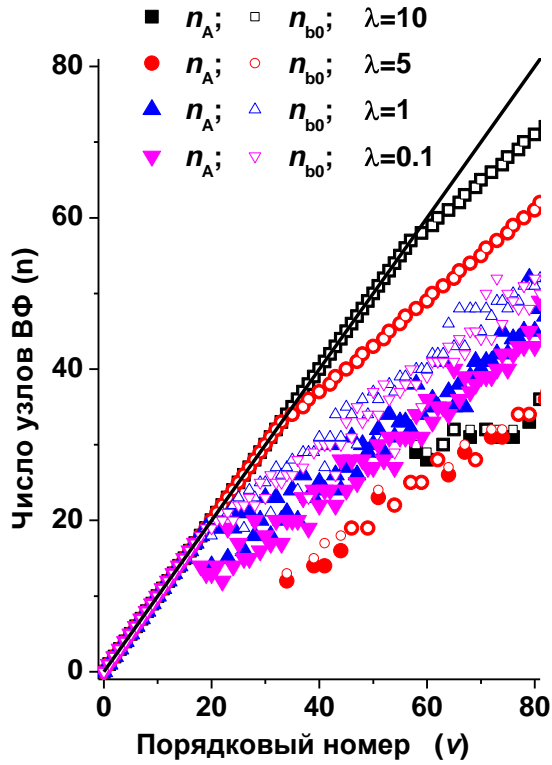


Рис.16. Число узлов n_A, n_{b0} двухкомпонентных неадиабатических ВФ ϕ_A и ϕ_{b0} $A\sim b$ комплекса димера КС в зависимости от порядкового номера $v \in [0, 1, 2 \dots N]$ и параметра взаимодействия λ . Прямая линия соответствует предельному случаю $n_A = n_b = v$.

С увеличением абсолютной величины параметра λ предельное значение v_{max} монотонно возрастает, и не зависит от вида узловой структуры адиабатических ВФ их неадиабатические аналоги ϕ_A^v и ϕ_{b0}^v имеют одинаковую узловую структуру и отличаются только амплитудой осцилляций: $\phi_A^v = const \times \phi_{b0}^v$. Более того, из формального решения системы уравнений (24) следует, что относительное положение и число узлов 2-х компонентных ВФ определяется скоростью изменения параметра адиабатичности

$$\gamma = \frac{U_A - U_{b0}}{\lambda V_{A\sim b}} \quad (26)$$

от межъядерного расстояния R . Можно показать, что при предельных значениях параметра $\gamma \rightarrow \infty$ или 0 соответствующие неадиабатические ВФ связаны между собой соотношением

$$\phi_A^v(R) = \gamma(R) \times \phi_{b0}^v(R), \quad (27)$$

причем число и положение экстремумов обеих функций совпадает в областях межъядерных расстояний, где $\partial\gamma/\partial R \rightarrow 0$. В частности, это наблюдается в классически запрещенных областях движения одного из комбинирующих состояний и/или вблизи общего порога диссоциации, когда $U_A \rightarrow U_{b0}$ и $\lambda V_{A\sim b} \rightarrow const$. На рис. 17 приведен пример спин-запрещенных $b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ переходов с низколежащих ровибронных уровней $A\sim b$ комплекса, интенсивность которых рассчитана по Ур.(23). Узловая структура рассчитанных неадиабатических ВФ соответствует оценкам, полученным по Ур.(27), и наблюдаемому распределению интенсивностей.

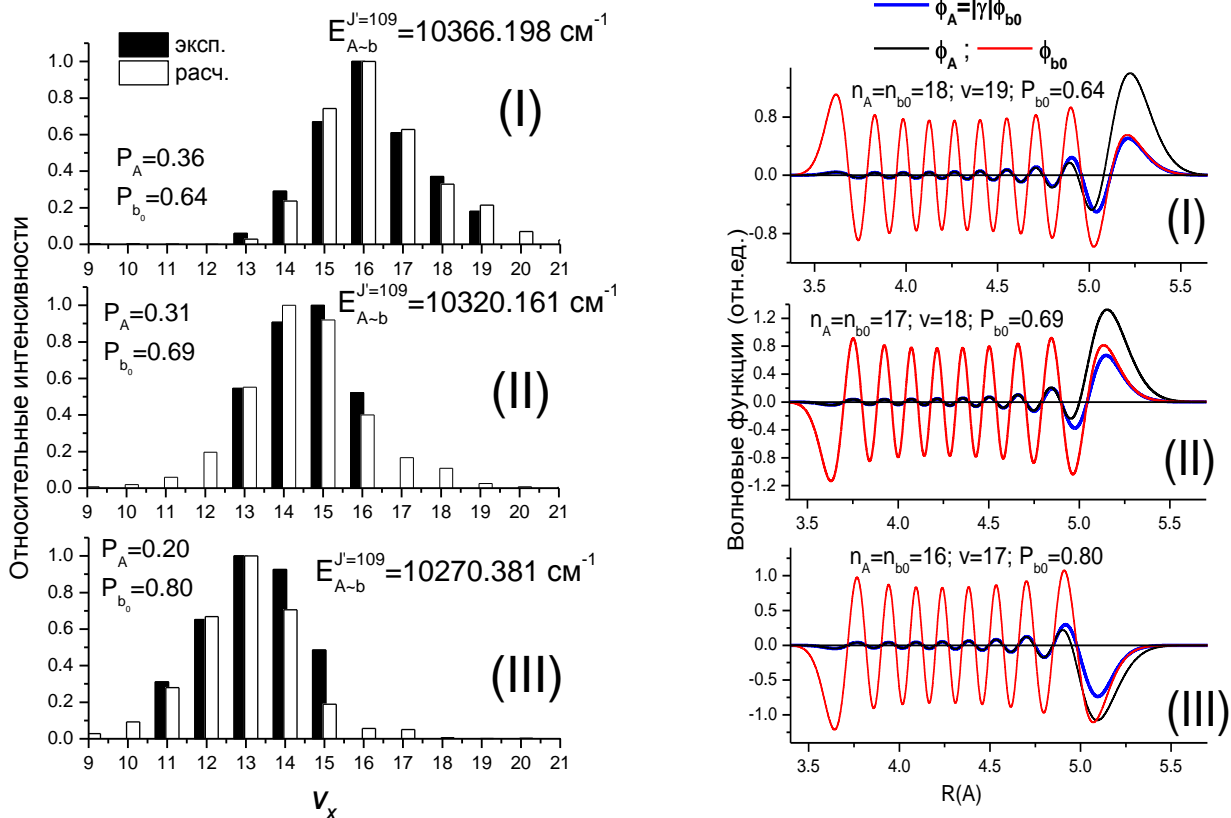


Рис.17. Распределение относительных интенсивностей в прогрессиях $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+(v_x)$ спектров ЛИФ молекулы ^{39}KCs , начинающихся с уровней, имеющих преимущественно триплетный характер ($P_{b_0} > 0.5$); соответствующие неадиабатические волновые функции ϕ_A, ϕ_b .

6. Радиационные характеристики возбужденных электронных состояний.

В данной главе рассмотрены особенности радиационных свойств как локально, так и регулярно возмущенных уровней низколежащих возбужденных состояний щелочных димеров NaRb, NaCs, KCs и RbCs. Радиационные времена жизни и коэффициенты ветвления

$$\frac{1}{\tau_i^{jv'J'}} = \sum_j \sum_{v''} \sum_{J''} A_{iv'J'}^{jv''J''}; \quad R_{ij}^{v'J'} = \tau_i^{v'J'} \times \left[\sum_{v''} \sum_{J''} A_{iv'J'}^{jv''J''} \right] \quad (28)$$

определяются соответствующими коэффициентами Эйнштейна спонтанного распада $A_{iv'J'}^{jv''J''}$:

$$A_{iv'J'}^{jv''J''} = \frac{8\pi^2}{3\hbar\epsilon_0} (\nu_{iv'J'}^{jv''J''})^3 |\langle v' | d_{ij} | v'' \rangle|^2 \frac{S_{J'J''}}{2J'+1}, \quad (29)$$

где $S_{J'J''}$ - фактор Хенля-Лондона, известный в аналитической форме [5], $\nu_{iv'J'}^{jv''J''} = E_i^{v'J'} - E_j^{v''J''}$ - волновое число перехода, $d_{ij}(R)$ - дипольный момент электронного перехода, $E^{vJ}, |v\rangle$ - ровибронные энергии и ВФ начального i и конечного j электронных состояний. При расчете радиационных характеристик ровибронных уровней исследуемых молекул трудоемкие процедуры суммирования по всем связанным и интегрирования по непрерывным нижним ровиб-

ронным состояниям заменялись, согласно правилу сумм, их эффективными аналогами:

$$\frac{1}{\tau_i^{v'J'}} \approx \frac{8\pi^2}{3\hbar\epsilon_0} \langle v' | \sum_j \Delta U_{ij}^3 d_{ij}^2 | v' \rangle \quad \text{и} \quad R_{ij}^{v'J'} \approx \frac{\langle v' | \Delta U_{ij}^3 d_{ij}^2 | v' \rangle}{\langle v' | \sum_j \Delta U_{ij}^3 d_{ij}^2 | v' \rangle} \quad (30)$$

где $U_{ij}(R) = U_i(R) - U_j(R)$ - соответствующие разностные потенциалы. Результаты приближенных расчетов по Ур.(30) продемонстрировали их согласованность с экспериментальными данными в пределах точности измерений.

В случае «а» связи по Гунду доминирующими каналами распада являются разрешенные по спину синглет-синглетные и триплет-триплетные переходы. Однако влияние интеркомбинационных синглет-триплетных переходов может проявляться в значительной степени из-за изменений в соответствующих электронно-колебательных ВФ, вызванных заметным спин-орбитальным смешением. Следовательно, анализ радиационных свойств возмущенных состояний требует рассмотрения всех возможных каналов распада как в синглетные, так и в триплетные ниже лежащие состояния.

Расчет времени жизни изолированного $C^1\Sigma^+$ состояния молекулы NaRb показал, что основной вклад в его радиационный распад вносят только синглетные $C^1\Sigma^+ - X, A^1\Sigma^+$ переходы. Для радиационных времен жизни возбужденных $(1, 3)^1\Pi$ состояний молекулы NaCs доминирующим оказался переход в основное $X^1\Sigma^+$ электронное состояние, так как вклады оставшихся синглетных переходов не превышают 1%. В тоже время для $(2)^1\Pi$ состояния доля распада в локально возмущенные ровни $A \sim b$ комплекса достигает 10-15%. С учетом спин-орбитального взаимодействия электронно-колебательные матричные элементы $i \rightarrow A \sim b$ перехода имеют вид $\langle v' | d_{i-A} | \phi''_A \rangle$, где ϕ''_A неадиабатическая колебательная ВФ синглетного A состояния. Численное моделирование показало, что если неадиабатическая ВФ может быть аппроксимирована как $\phi''_A \approx C_k |v''_A\rangle$, где коэффициенты смешения подчиняются условию нормировки $\sum_k C_k^2 = 1$, то $\sum_k C_k^2 |\langle v' | d_{i-A} | v''_A \rangle|^2 = |\langle v' | d_{i-A} | v''_A \rangle|^2$. Следовательно, даже сильное СО взаимодействие не оказывает заметного влияния на радиационные времена жизни верхнего состояния, хотя приводит к существенному перераспределению относительных интенсивностей в ровибронных переходах между возбужденном i состоянием и компонентами $A \sim b$ комплекса.

Радиационные времена жизни ровибронных уровней $A \sim b$ комплексов сильно зависят от степени внутримолекулярного «смешения», так как времена жизни изолированных (диабатических) A и b состояний различаются на три порядка. На рис.18 представлены результаты расчета радиационных времен жизни для ровибронных уровней $A \sim b$ - комплекса молекулы NaCs при $J' = 2, 150$. Видно, что при малых значения J' полное смешение $A^1\Sigma^+$ -состояния с $b^3\Pi_0$ - компонентой приводит к временам жизни ~ 100 нс, а возмущенные уровни, принадлежащие к $b^3\Pi_{1,2}$ - компонентам остаются метастабильными. При высоких значениях J' степень смешения всех компонент в среднем увеличивается и долгоживущие ровибронные состояния появляются только при существенной примеси метастабильной $b^3\Pi_1$ и/или $b^3\Pi_2$ компоненты.

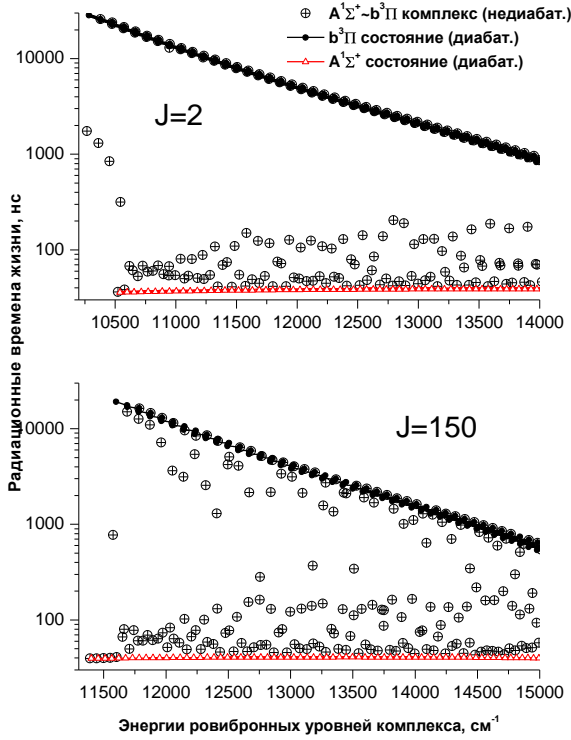


Рис.18 Рассчитанные радиационные времена жизни ровибронных уровней $A \sim b$ - комплекса молекулы NaCs при низких и высоких значениях J .

В заключительном разделе данной главы представлены результаты исследования радиационных характеристик регулярно возмущенных $(4)^1\Sigma^+$ состояний молекул KCs и RbCs. Выбор данных состояний обусловлен уникальностью их энергетических и радиационных свойств, определяющих высокую вероятность оптических переходов на колебательные уровни синглетного $X^1\Sigma^+$ и триплетного $a^3\Sigma^+$ состояний. В рамках неэмрических расчетов было установлено, что регулярные CO взаимодействия $4^1\Sigma^+ \sim (1-5)^3\Pi$ приводят к появлению интеркомбинационных дипольных переходов, причем, в данном случае, индуцированный момент синглет-триплетного перехода можно представить как:

$$d_{(4)^1\Sigma^+ - j}^{s-t}(R) \approx \sum_i C_{(4)^1\Sigma^+ - i}(R) \cdot d_{ij}^{t-t}(R), \quad (28)$$

где d_{ij}^{t-t} - функции дипольных моментов разрешенных по спину триплет-триплетных переходов ($i \in [(1-5)^3\Pi]; j \in [a; c^3\Sigma^+; b^3\Pi]$). $C_{(4)^1\Sigma^+ - i}(R)$ - коэффициенты смешения между $(4)^1\Sigma^+ \sim (1-5)^3\Pi$ состояниями, которые были получены при диагонализации матрицы $\mathbf{H}_e + \mathbf{H}_{so}$. Таким образом интеркомбинационный переход оказывается разрешенным за счет трансформации от «а» к «с» случаю связи по Гунду. Следует отметить, что, не смотря на то, что с энергетической точки зрения наиболее близким «возмущающим» состоянием является $(3)^3\Pi$ состояние, наибольший вклад в индуцированный дипольный момент дает переход с более удаленного $d(2)^3\Pi$ состояния из-за большой амплитуды $d(2)^3\Pi \rightarrow a(1)^3\Sigma^+$ момента перехода (рис. 19).

Для тестирования полученных дипольных моментов спин-разрешенных и спин-запрещенных переходов молекул KCs и RbCs были проведены расчеты распределений интенсивностей в колебательных структурах и коэффициентов

ветвления для $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ и $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ спектров ЛИФ. Сопоставление результатов с экспериментальными данными приведено на рис. 20.

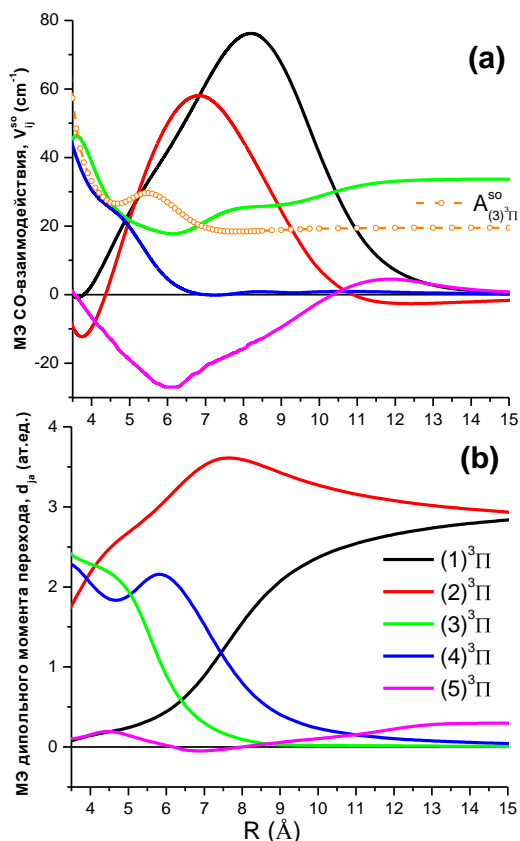


Рис.19 Неэмпирические матричные элементы (a) CO – взаимодействия $(4)^1\Sigma^+ \sim (1-5)^3\Pi$; (b) триплет-триплетных $(1-5)^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$ дипольных моментов переходов молекулы RbCs.

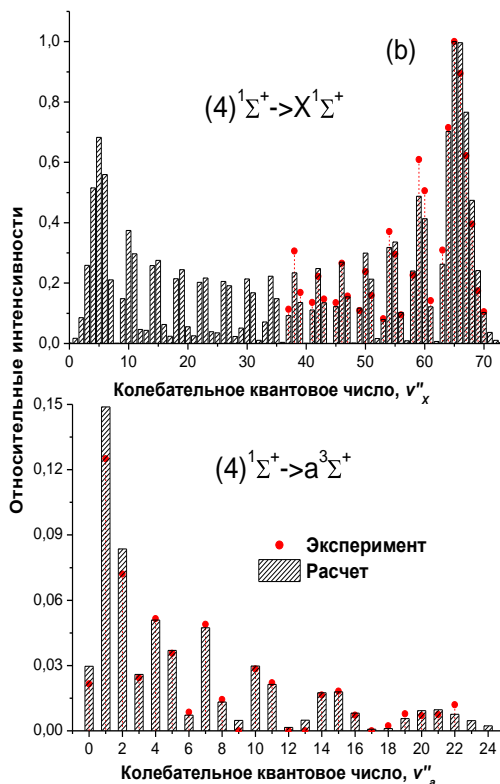
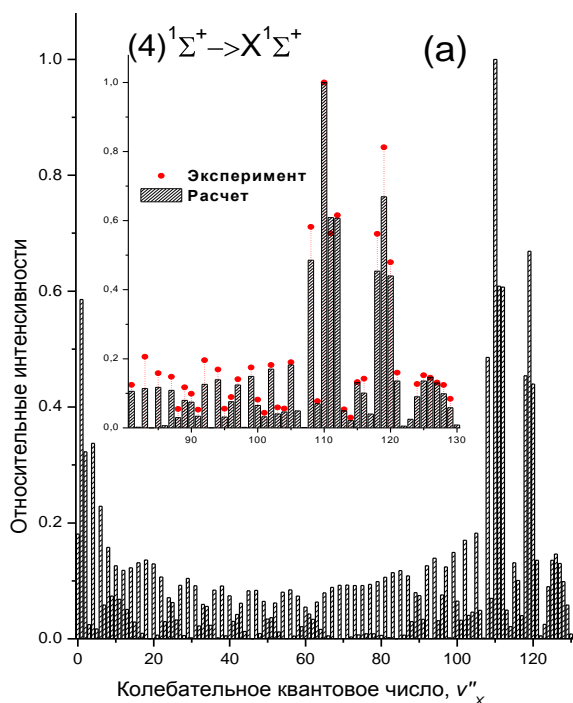


Рис.20. (a) Интерференционная структура распределения интенсивностей в полной прогрессии $(4)^1\Sigma^+(v' = 59; J' = 40) \rightarrow X^1\Sigma^+(v''_X \in [0, 130])$ димера $^{85}\text{RbCs}$. На вставке показана область $v''_X \in [81, 130]$, для которой имеются экс-

периментальные данные. (b) Распределение интенсивностей в прогрессиях с ровибронного уровня $(4)^1\Sigma^+(v' = 14; J' = 93)$ на синглетные $X^1\Sigma^+(v''_X)$ и триплетные $a^3\Sigma^+(v''_a)$ уровни. Интенсивности спин-разрешенных $I_{(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X}$ и спин-запрещенных $I_{(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a}$ переходов нормированы на самую интенсивную полосу $v' = 14 \rightarrow v''_X = 65$ синглетной прогрессии.

7. Моделирование 2-х ступенчатых циклов лазерной конверсии

1. $a^3\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+(v = 0, J = 0)$ оптический цикл

В первой части главы представлены результаты моделирования лазерно-стимулированного Рамановского перехода с участием «промежуточных» уровней синглет-триплетного $A \sim b$ комплекса: $a \rightarrow A \sim b \rightarrow X$, который предлагается [3] использовать для трансформации трансляционно холодных молекул в основное ровибронное состояние $v_X = 0; J_X = 0$.

Принципиальная возможность использования рассматриваемого синглет-триплетного $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса обусловлена тем, что для локально взаимодействующих электронных состояний неадиабатическая ВФ имеет «синглетную» - $|\phi_A\rangle$ и «триплетную» - $|\phi_b\rangle$ составляющие. Тогда, с одного и того же ровибронного уровня $A \sim b$ комплекса возможны как синглетные переходы, вероятность которых пропорциональна:

$$M_{A \sim b \rightarrow X} = \langle \phi_A | d_{AX} | v_X \rangle,$$

так и триплетные переходы, вероятность которых пропорциональна:

$$M_{A \sim b \rightarrow a} = \langle \phi_b | d_{ba} | v_a \rangle$$

Полная вероятность 2-х ступенчатого Рамановского процесса (PUMP-DUMP) пропорциональна произведению

$$P^{tot} \sim [\nu_{A \sim b \rightarrow X} M_{A \sim b \rightarrow X}^2] \times [\nu_{A \sim b \rightarrow a} M_{A \sim b \rightarrow a}^2]. \quad (31)$$

При численном моделировании интенсивности процесса возбуждения (PUMP) в качестве исходного уровня $a^3\Sigma^+$ состояния выбирался либо последний связанный колебательный уровень, либо виртуальный квази-связанный уровень с энергией равной энергии диссоциации, что максимально соответствует условию образования трансляционно холодных атомных пар. Для минимизации экстраполяционных ошибок диапазон рассматриваемых колебательных уровней $A \sim b$ комплекса максимально точно соответствовал экспериментально изученному интервалу энергий возбуждения. В Табл. 3 приведены результаты расчетов волновых чисел, квадратов матричных элементов переходов, времен жизни и коэффициентов колебательного ветвления для наиболее интенсивных переходов с участием $A \sim b$ комплекса молекулы ^{39}KCs . Видно, что эффективность цикла лимитируется, прежде всего, процессом возбуждения (PUMP), который требует мощного излучения в не самой удобной для современных лазеров спектральной области. Это ограничение связано с очень слабым дипольным моментом триплетного перехода $d_{ba}(R)$ в малых и промежуточных областях межъядерных расстояний. К сожалению, аналогичная ситуация наблюдается

для всех смешанных димеров щелочных металлов. Тем не менее, относительно высокая эффективность процессов спонтанного испускания, наблюдаемая для ряда ровибронных уровней комплексов, позволяет найти экспериментально реализуемые схемы двухступенчатой конверсии.

Таблица 3. Волновые числа $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$ и $\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$ (в см^{-1}) и МЭ соответствующих дипольных моментов переходов $M_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$, $M_{A \sim b \rightarrow a}^{PUMP}$ (в ат.ед.), рассчитанные для наиболее интенсивных переходов

$a^3\Sigma^+(N_a = 0) \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(J' = 1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X = 0; J_X = 0)$.

Радиационные времена жизни $\tau_{A \sim b}$ (в нс) и коэффициенты ветвление $R_{A \sim b}$ (в %) спонтанного испускания в основной колебательный $v_X = 0$ уровень.

| $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$ | $\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$ | $M_{A \sim b \rightarrow a}^{PUMP}$ | $M_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$ | $\tau_{A \sim b}$ | $R_{A \sim b}$ |
|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|----------------|
| 7375.17 | 11410.643 | 1.03(-2) | 0.189 | 61 | 1 |
| 7311.92 | 11347.386 | 5.89(-3) | 0.223 | 83 | 1 |
| 7182.31 | 11217.785 | 4.06(-3) | 0.499 | 40 | 3 |
| 7121.44 | 11156.906 | 7.48(-3) | 0.453 | 69 | 4 |
| 7100.85 | 11136.325 | 5.74(-3) | 0.528 | 40 | 3 |
| 7047.54 | 11083.010 | 7.77(-3) | 0.795 | 35 | 6 |
| 7018.76 | 11054.231 | 6.02(-3) | 0.326 | 73 | 2 |
| 6990.99 | 11026.460 | 5.08(-3) | 0.674 | 52 | 6 |
| 6967.69 | 11003.164 | 6.66(-3) | 0.818 | 44 | 8 |
| 6910.53 | 10946.001 | 3.66(-3) | 1.117 | 34 | 11 |
| 6834.33 | 10869.801 | 1.54(-3) | 1.086 | 53 | 16 |
| 6811.20 | 10846.672 | 2.56(-3) | 0.486 | 62 | 4 |
| 6771.69 | 10807.165 | 3.45(-3) | 1.352 | 34 | 16 |
| 6764.03 | 10799.497 | 6.12(-3) | 0.375 | 17 | 4 |
| 6700.45 | 10735.916 | 9.81(-3) | 1.224 | 59 | 22 |
| 6630.94 | 10666.413 | 7.46(-3) | 1.408 | 35 | 17 |
| 6590.33 | 10625.805 | 3.72(-3) | 0.512 | 59 | 4 |
| 6564.47 | 10599.938 | 7.16(-3) | 1.092 | 54 | 15 |
| 6544.13 | 10579.603 | 3.40(-3) | 0.789 | 46 | 7 |
| 6488.40 | 10523.869 | 2.45(-3) | 1.104 | 34 | 10 |
| 6343.98 | 10379.452 | 5.38(-3) | 0.613 | 34 | 3 |
| 6268.13 | 10303.598 | 8.10(-3) | 0.338 | 43 | 1 |

2. $X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+ \rightarrow (4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X = 0)$ оптический цикл

Второй раздел данной главы посвящен поиску оптимальных путей лазерной конверсии через регулярно возмущенное $(4)^1\Sigma^+$ состояние. Ровибронные уровни возбужденных $(4)^1\Sigma^+$ состояний молекул KCs и RbCs оказались перспективными в качестве промежуточных из-за уникальности их энергетических и радиационных свойств, определяющих высокую вероятность переходов, как на высокие, так и низкие колебательные уровни синглетного $X^1\Sigma^+$ и триплетного $a^3\Sigma^+$ состояний (см. рис.20а). Это связано со специфической формой

кривой потенциальной энергии $(4)^1\Sigma^+$ состояний, вызванной квази - пересечениями ион - парных и валентных адиабатических потенциалов. Кроме того, расчеты электронной структуры показали, что за счет регулярного спин-орбитального взаимодействия с $^3\Pi$ состояниями заметную роль начинают играть также спин-запрещенные (синглет-триплетные) переходы, поэтому при моделировании цикла были рассмотрены как синглетный, так и триплетный канал конверсии в основное ровибронное состояние. Индивидуальные вероятности спин-разрешенных

$$(4)^1\Sigma^+(v'; J' = 1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X; J_X = 0)$$

и спин-запрещенных

$$(4)^1\Sigma^+(v'; J' = 1) \rightarrow a^3\Sigma^+(v_a; J_a = 0)$$

переходов были рассчитаны для всех связанных колебательных уровней $X^1\Sigma^+$ и $a^3\Sigma^+$ состояний. Интервал рассматриваемых колебательных квантовых чисел для промежуточного $(4)^1\Sigma^+$ состояния определялся экспериментально исследованной областью энергий. На рис.21 представлены результаты расчетов произведения вероятностей (P^{tot}) как для синглетных, так и триплетных циклов молекулы $^{85}\text{RbCs}$. Видно, что интенсивность синглетного канал конверсии почти в 20 раз превосходит свой триплетный аналог. Для молекулы $^{85}\text{RbCs}$ и его изотополога $^{87}\text{RbCs}$ наиболее оптимальными промежуточными колебательными уровнями оказались $v' = 58, 60, 61$ (см. рис.22а) и $v' = 59, 61$, соответственно. В случае молекулы ^{39}KCs наиболее интенсивными являются циклы с участием колебательных уровней $v' = 43, 44$ и 45 возбужденного $(4)^1\Sigma^+$ состояния.

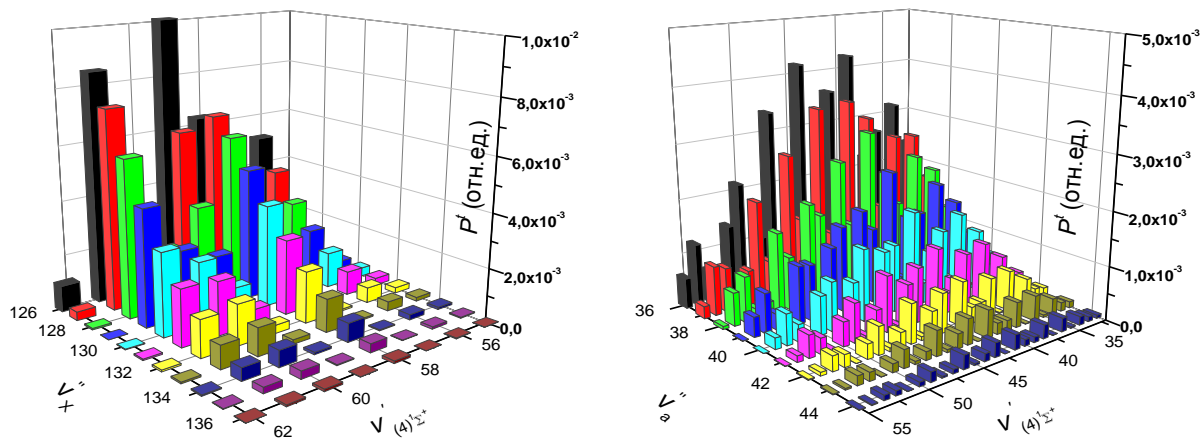


Рис.21. Полные вероятности P^{tot} двухступенчатых оптических циклов $X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+(v''; J'' = 0) \rightarrow (4)^1\Sigma^+(v'; J' = 1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0; J'' = 0)$ с участием высоковозбужденных колебательных уровней начальных $X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+$ состояний изотополога $^{85}\text{RbCs}$.

Эффективность предложенных оптических циклов определяется не только величинами полных вероятностей P^{tot} соответствующих переходов, но и радиационными свойствами $(4)^1\Sigma^+$ состояния, такими как радиационные времена жизни ровибронных уровней и электронные коэффициенты ветвления спин-разрешенных и спин-запрещенных переходов. Основные каналы распада $(4)^1\Sigma^+$ состояния молекулы RbCs показаны на рис.22а. Пример радиационных характеристик, рассчитанных по Ур.(30), приведен на рис.22в,с. При расчете времен жизни учитывались возможные каналы распада как в синглетные $X(1), A(2), C(3)^1\Sigma^+, B(1)^1\Pi$, так и в триплетные $a(1)^1\Sigma^+$ состояния. В силу большой величины электронного момента $(4)^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+$ перехода, этот канал распада оказался сопоставим с переходом в основное $X^1\Sigma^+$ состояние, несмотря на существенно меньший частотный фактор ν^3 . Вероятность спин-запрещенного перехода $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ в 50-100 раз меньше синглетных каналов распада, хотя и сравнима по величине с разрешенными по спину переходами в синглетные $C^1\Sigma^+$ и $B^1\Pi$ состояния. Суммы факторов Франка-Кондона ($S_{(4)^1\Sigma^+ - a, X}$) на рис.22с свидетельствуют о значительном вкладе канала распада в континуальные состояния для спин-запрещенного $(4)^1\Sigma^+ - a^3\Sigma^+$ перехода уже при низких значениях ν' , тогда как для спин-разрешенного $(4)^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ перехода этот канал не существует вплоть до $\nu' \leq 55$.

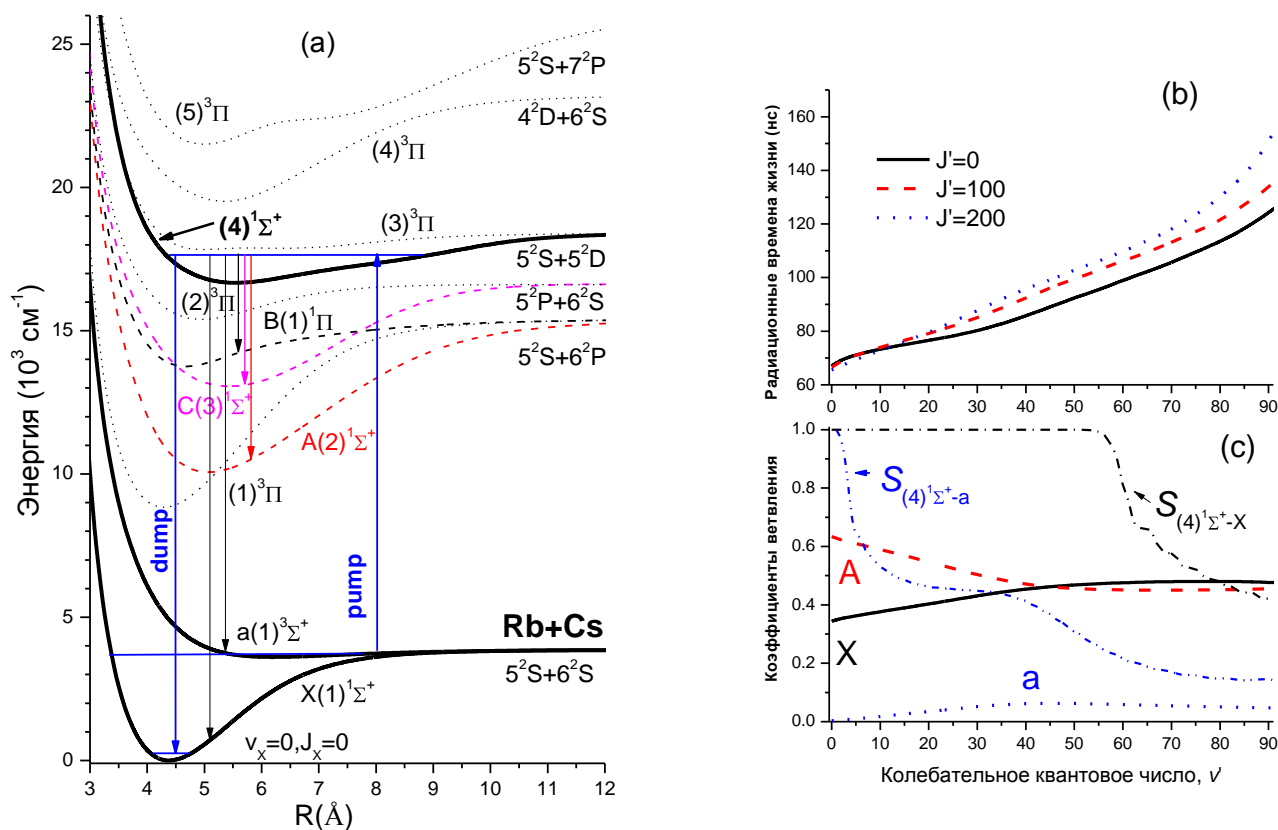


Рис.22. (а) Основные каналы распада $(4)^1\Sigma^+$ состояния димера RbCs. (б) Радиационные времена жизни ровибронных уровней возбужденного $(4)^1\Sigma^+$ состояния. (с) Коэффициенты ветвления электронных переходов $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+, A^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+$. Суммы факторов Франка-Кондона $S_{(4)^1\Sigma^+ - X, a}$ соответствующих переходов.

В отличие от цикла с участием локально-возмущенных уровней $A\sim b$ комплекса, оптимальные переходы «накачки» на ровибронные уровни $(4)^1\Sigma^+$ состояния лежат в спектральной области благоприятной для возбуждения линиями мощного титан-сапфирового лазера. В тоже время, в случае $(4)^1\Sigma^+$ состояния сравнительно высокие коэффициенты ветвления в низколежащие состояния (прежде всего, в колебательный континуум $a^3\Sigma^+$ состояния) требуют использования когерентных схем лазерной конверсии, эффективно подавляющих скорость спонтанных переходов, например, таких как STIRAP (Stimulated Raman adiabatic passage) [4].

Основные результаты

- (1) В рамках метода связанных колебательных каналов разработаны спектроскопические модели для прецизионного описания энергетических и радиационных свойств ровибронных уровней низколежащих спин-орбитальных комплексов димеров щелочных металлов NaRb, NaCs, KCs и Cs₂. Из решения обратной спектральной задачи для энергетических данных получены прецизионные эмпирические функции потенциальной энергии взаимодействующих электронных состояний, электронные матричные элементы спин-орбитального и углового связывания синглет-триплетных комплексов димеров щелочных металлов, которые справедливы в широком интервале межъядерных расстояний. Использование аналитических функций позволило значительно повысить эффективность решения обратной задачи за счет вычисления аналитических производных по параметрам, которые необходимы в градиентных процедурах нелинейной оптимизации.
- (2) На основании полученных эмпирических молекулярных параметров проведены систематические расчеты энергетических (волновые числа переходов) и радиационных (времена жизни и коэффициенты ветвления) характеристик возбужденных электронных состояний молекул NaRb, NaCs, KCs и RbCs, а также предложены эффективные схемы оптической конверсии слабосвязанных атомных пар, образующихся при столкновении холодных атомов, в основное (стабильное) молекулярное состояние. Неадиабатические колебательные волновые функции были использованы для предсказания радиационных свойств «промежуточных» ровибронных состояний в широкой области электронно-колебательного возбуждения. Для большинства рассмотренных спектров лазерно-индуцированной флуоресценции теоретические распределения интенсивностей в колебательной структуре совпадают с их экспериментальными аналогами в пределах ошибки измерений.
- (3) Оценки вероятностей ровибронных переходов подтвердили возможность осуществления спин-запрещенных переходов между возбужденным синглетным $(4)^1\Sigma^+$ и основным триплетным $a^3\Sigma^+$ состояниями. Установлено, что наличие пологого ступенчатого участка на потенциальной кривой $(4)^1\Sigma^+$ состояния делает весьма эффективным синглет-синглетный канал

$X^1\Sigma^+(v>90) \rightarrow (4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+(v=0)$ перевода молекул KCs и RbCs в основное ровибронное состояние.

- (4) В рамках редуцированной модели для спин-орбитального $A\sim b$ комплекса KCs, удалось предсказать положения низколежащих колебательных уровней обеих e и f компонент слабо возмущенного $b^3\Pi_{\Omega=0}$ состояния с точностью, достаточной для их однозначного экспериментального отнесения. На основании квази-релятивистских расчетов электронной структуры впервые представлена количественная интерпретация эффекта $\Lambda=1$ и $\Omega=0^\pm$ удвоения в сиглетных $(1-3)^1\Pi$ (NaRb, NaCs) и триплетных $b(1)^3\Pi$ (KCs, Cs₂) состояниях, соответственно.
- (5) Проведено теоретическое исследование узловой структуры многокомпонентных колебательных волновых функций в зависимости от силы внутримолекулярного взаимодействия, энергии колебательного возбуждения, а также формы и относительного взаимного положения потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний. Обнаружена неприменимость одномерной осцилляционной теоремы и сформулирован ее двухкомпонентный аналог. Установлена связь между особенностями узловой структуры возмущенных колебательных волновых функций и скоростью изменения отношения неadiaбатического матричного элемента к разности потенциальных кривых взаимодействующих состояний.

Выводы

- Разработанные спектроскопические модели воспроизводят всю совокупность наблюдаемых энергетических и радиационных свойств синглет-триплетных комплексов различных изотопологов димеров щелочных металлов NaRb, NaCs, KCs и Cs₂ на экспериментальном уровне точности: 0.003-0.02 см⁻¹ для энергии ровибронных термов и 5-15% для радиационных свойств. Адекватность моделей подтверждается массинвариантностью полученных эмпирических параметров.
- Локально и регулярно возмущенные уровни низколежащих возбужденных состояний полярных димеров NaRb, NaCs, KCs и RbCs могут быть эффективно использованы в двухступенчатой схеме лазерно-стимулированной конверсии слабосвязанных ультра холодных атомных пар на низший по энергии уровень основного молекулярного состояния: $a^3\Sigma^+(X^1\Sigma^+) \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+(v=J=0)$ и $X^1\Sigma^+(a^3\Sigma^+) \rightarrow (4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+(v=J=0)$.
- Сильные внутримолекулярные взаимодействия приводят к неприменимости одноканальной осцилляционной теоремы, что проявляется в изменении числа и положений экстремумов многоканальной неadiaбатической волновой функции и ведет к «неожиданному» перераспределению интенсивностей в спектрах лазерно-индуцированной флуоресценции.
- Аппроксимация межатомных потенциалов компактными аналитическими функциями с правильным асимптотическим поведением, вовлечение в оптимизационную процедуру данных высокоточных расчетов *ab initio*, а также эмпирическое морфирование матричных элементов спин-

орбитального взаимодействия существенно повышает не только интерполяционные, но экстраполяционные возможности разрабатываемых моделей.

- Проведенные квази-релятивистские расчеты электронной структуры возбужденных состояний димеров щелочных металлов позволяют оценить начальные параметры спин-орбитального взаимодействия и дипольных моментов электронных переходов на уровне нескольких процентов, что оказывается достаточным для однозначного колебательного отнесения сильно возмущенных уровней синглет-триплетных $A\sim b$ комплексов.

Цитируемые работы

- [1] «Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications», edited by R. Krems, W.C. Stwalley, and B. Friedrich (Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2009).
- [2] G. Qu'ém'ener and P. S. Julienne/ Ultracold Molecules under Control // Chem. Rev. -2013.- V.112, -P.4949 .
- [3] W.C. Stwalley /Efficient conversion of ultracold Feshbach-resonance-related polar molecules into ultracold ground state ($X^1\Sigma^+ v=0, J=0$) molecules // Eur. Phys. J. D -2004.-V.31.-P 221–225.
- [4] K. Bergmann, H. Theuer, B. W. Shore / Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules // Rev. Mod. Phys. – 1998.- V.70.-P. 1003 .
- [5] H. Lefebvre-Brion and R.W. Field «The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules», (Academic Press, New York, 2004).
- [6] Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшиц // Квантовая механика. Нерелятивистская теория (Москва, Наука, 1989, с.84)
- [7] Zaitsevskii A., Malrieu J.P. Spin-adapted multipartitioning perturbation theory // Theoretical Chemistry Accounts. – 1997. –V.96. – N4. – P. 269-276.
- [8] H.-J. Werner *et al*, MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs
- [9] R.J. Le Roy, J. Seto and Y. Huang, *DPotFit 2.0: A Computer Program for fitting Diatomic Molecule Spectra to Potential Energy Functions*, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-667 (2013).
- [10] J. K. G. Watson /Robust weighting in least-squares fits// J. Mol. Spectroscopy. - 2003, -V.219. –P.326.

Список основных публикаций по теме диссертации.

1. Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Tamanis M.Ya., Ferber R.S. Global deperturbation analysis from energetic, magnetic and radiative measurements: application to Te_2 // J. Chem. Phys. - 1993. - V. 99. - № 10. - P.7873-7887.
2. Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Pupyshev V.I. Approximate sum rule for diatomic vibronic states as a tool for the evaluation of molecular properties // Chem. Phys. Lett. - 1994. - V. 228. - P. 219-224.
3. Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Pupyshev V.I. Improvement on Van Vleck's formula for diatomic non-adiabatic energy shifts // Chem. Phys. Lett. - 1997. - V. 267. - P.207-214.

4. Tamanis M.Ya., Auzinsh M.P., Klincare I.P., Nikolayeva O.S., Ferber R.S., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Zaitsevskii A. NaK Λ -doubling and permanent electric dipoles in low-lying $^1\Pi$ states: Experiment and theory // Phys. Rev. A. - 1998. - V. 58. - № 3. - P.1932-1943.
5. Tamanis M.Ya., Auzinsh M.P., Klincare I.P., Nikolayeva O.S., Ferber R.S., Zaitsevskii A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. Lifetimes and transition dipole moment functions of NaK low-lying singlet states: Empirical and ab initio approach // J. Chem. Phys. - 1998. - V. 109. - № 16. - P 6725-6735.
6. Зайцевский А.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В. Радиационные свойства низколежащих триплетных состояний молекулы NaK // Опт.и спектр. - 1999. - Т. 87. - В. 2. - С.243-248.
7. Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Zaitsevskii A.V., Ferber R.S., Kowalczyk P., Teichteil C. Spin-orbit coupling in the $D^1\Pi$ - $d^3\Pi$ complex of $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ // Mol. Phys. - 1999. - V. 96. - № 6. - P.955-961.
8. Ferber R., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Zaitsevskii A., Kowalczyk P., Chen H., Wang H., Stwalley W.C. The $c^3\Sigma^+$, $b^3\Pi$, and $a^3\Sigma^+$ states of NaK revisited // J. Chem. Phys. - 2000. - V. 112. - № 13. - P.5740-5750.
9. Nikolayeva O., Klincare I., Auzinsh M., Tamanis M., Ferber R., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Zaitsevskii A., Cimiraglia R. Permanent electric dipoles in $B^1\Pi$ and $D^1\Pi$ states of NaRb. Experiment and theory // J. Chem. Phys. - 2000. - V.113. - №12. - P.4896-4900.
10. Docenko O., Nikolayeva O., Tamanis M., Ferber R., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. Experimental studies of the NaRb ground state potential up to $v''=76$ level // Phys. Rev. A. - 2002. - V.66. - P.052508-052516.
11. Tamanis M., Ferber R., Zaitsevskii A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Chen H., Qi J., Wang H., Stwalley W.C. High Resolution Spectroscopy and Channel-Coupling Treatment of NaRb $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ Complex // J. Chem. Phys. - 2002. - V. 117. - №17. - P.7980-7988.
12. Jarmola A., Tamanis M., Ferber R., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. LIF intensity distribution as a deperturbation tool: application to the fully-mixed $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ complex of NaRb // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer - 2005. - V.95. - №2. - P.165-174 .
13. Zaitsevskii A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Docenko O., Klincare I., Nikolayeva O., Auzinsh M., Tamanis M., and Ferber R.. Permanent electric dipoles and Λ -doubling constants in the lowest $^1\Pi$ states of RbCs // Phys. Rev. A. - 2005. - V. 71. - P.012510-6.
14. Zaharova, J., Nikolayeva, O., Tamanis M., Auzinsh M., Ferber R., Zaitsevskii A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. Experimental and theoretical studies of Λ doublings and permanent electric dipoles in the low-lying $^1\Pi$ states of NaCs // J. Chem. Phys. - 2006. - V. 124. - № 18. - P.84318-8.
15. Klincare, I., Tamanis, M., Ferber R., Zaitsevskii A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. Radiative life-times of the NaRb $C(3)^1\Sigma^+$ state: experiment and theory // Eur. Phys. J. D. - 2006. - V. 39. - № 3. - P.373-378.
16. Docenko O., Tamanis M., Ferber R., Pazyuk E.A., Zaitsevskii A., Stolyarov A.V., Pashov A., Knockel H., Tiemann E. Deperturbation treatment of the $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ com-

- plex of NaRb and prospects for the ultracold molecules formation in $X^1\Sigma^+(v=0;J=0)$ // Phys. Rev. A. - 2007. - V. 75. - P. 042503-13.
17. Klincare I., Zaharova J., Tamanis M., Ferber R., Zaitsevskii A., Pazyuk E. A., Stolyarov A. V. Radiative lifetimes of the $(1-3)^1\Pi$ states in NaCs: Experiment and theory // Phys. Rev. A. - 2007. - V.76. - P.032511-8.
18. Zaharova J., Tamanis M., Ferber R., Drozdova A. N., Pazyuk E. A., Stolyarov A. V. Solution of the fully-mixed-state problem: Direct deperturbation analysis of the $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ complex in a NaCs dimmer // Phys. Rev. A. - 2009. - V. 79. - P.012508-14.
19. Kruzins A., Klincare I., Nikolayeva O., Tamanis M., Ferber R., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. Fourier-transform spectroscopy and coupled-channels deperturbation treatment of the $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ complex of KCs // Phys. Rev. A. - 2010. - V. 81. - P.042509-14.
20. Tamanis M., Klincare I., Kruzins A., Nikolayeva O., Ferber R., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. Direct excitation of the “dark” $b^3\Pi$ state predicted by deperturbation analysis of the $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ complex in KCs // Phys. Rev. A. - 2010. - V. 82. - P.032506 -7.
21. Zabawa P., Wakim A., Neukirch A., Haimberger C., Bigelow N.P., Stolyarov A.V., Pazyuk E.A., Tamanis M., Ferber R. Near-dissociation photoassociative production of deeply bound NaCs molecules// Phys. Rev. A. - 2010. - V. 82. - P.040501-4(R).
22. Pupyshev V.I., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Tamanis M., Ferber R. Analogue of Oscillation Theorem for Nonadiabatic Diatomic States: Application to the $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states of KCs // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2010. - V. 12. - P.4809-4812.
23. Bai Jianmei, Ahmed E. H., Beser B., Guan Y., Kotochigova S., Lyyra A. M., Ashman S., Wolfe C. M., Huennekens J., Xie Feng, Li Dan, Li Li, Tamanis M., Ferber R., Drozdova A., Pazyuk E., Stolyarov A. V., Danzl J. G., Nägerl H.-C., Bouloufa N., Dulieu O., Amiot C., Salami H., Bergeman T. Global analysis of data on the spin-orbit-coupled $A^1\Sigma^+_u$ and $b^3\Pi_u$ states of Cs_2 // Phys. Rev. A. - 2011. - V. 83. - P.032514-17.
24. Busevica L., Klincare I., Nikolayeva O., Tamanis M., Ferber R., Meshkov V. V., Pazyuk E. A., Stolyarov A. V. Fourier transform spectroscopy and direct potential fit of a shelflike state: Application to $E(4)^1\Sigma^+$ KCs // J.Chem. Phys. - 2011. - V. 134. - P.104307-10.
25. Klincare I., Nikolayeva O., Tamanis M., Ferber R., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. Modeling of the $X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+ \rightarrow E(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ ($v=0, J=0$) optical cycle for ultracold KCs molecule production // Phys. Rev. A. - 2012. - V. 85. - P.062520-10.
26. Zuters V., Docenko O., Tamanis M., Ferber R., Meshkov V., Pazyuk E. A., Stolyarov A. V. Spectroscopic studies of $(4)^1\Sigma^+$ state in RbCs and modeling of the optical cycle for ultracold $X^1\Sigma^+$ ($v=0, J=0$) molecules production // Phys. Rev. A. - 2013. - V.87. - P.022504-14.
27. Kruzins A., Klincare I., Nikolayeva O., Tamanis M., Ferber R., Pazyuk E. A., Stolyarov A. V. Fourier-transform spectroscopy of $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$, $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$, and $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_{0\pm}$ transitions in KCs and deperturbation treatment of $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states // J.Chem. Phys. – 2013. - V.139. - P.244301-14