

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Химический факультет

На правах рукописи

Пазюк Елена Александровна

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

специальность 02.00.04 - физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва
2013

Содержание

1	Введение	3
2	Энергетические и радиационные свойства электронно - возбужденных состояний димеров щелочных металлов	15
2.1	Ровибронный гамильтониан и волновые функции	15
2.2	Взаимодействующие (возмущенные) электронные состояния	19
2.2.1	Матрица потенциальной энергии $V(R; \mu, J)$	19
2.2.2	Диагональные матричные элементы	20
2.2.3	Недиагональные матричные элементы	22
2.3	Радиационные свойства	28
2.3.1	Интенсивности, времена жизни и коэффициенты ветвления	28
2.3.2	Вероятности электрических дипольных переходов	30
3	Прямая и обратная спектральные задачи в рамках метода связанных колебательных каналов	33
3.1	Межатомные потенциалы	36
3.2	Электронные матричные элементы неадиабатических взаимодействий (МЭНВ) и дипольных моментов электронных переходов (ДМЭП)	44
3.2.1	Схема расчета электронной структуры	44
3.2.2	Асимптотическое поведение МЭНВ и ДМЭП при $R \rightarrow +\infty$	50
3.2.3	Аналитические аппроксимации МЭНВ функций	52
3.3	Процедура оптимизации молекулярных параметров	54
4	Анализ низколежащих синглет - триплетных комплексов молекул NaRb, NaCs, KCs и Cs₂	59
4.1	Модельный гамильтониан	60
4.2	Экспериментальные уровни энергии	63
4.3	$A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекс NaRb	66
4.4	$A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекс NaCs	74
4.5	$A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекс KCs	82
4.5.1	Низколежащие ровибронные уровни «темнового» $b^3\Pi$ состояния	91
4.6	$A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ комплекс Cs ₂	100
4.7	Эффект $\Lambda(\Omega)$ удвоения в $^3\Pi_0$ и $^1\Pi$ состояниях	106
4.8	Распределение интенсивностей в колебательной структуре спектров ЛИФ	114

5 Узловая структура неадиабатических колебательных волновых функций	125
5.1 «Неприменимость» выводов одноканальной осцилляционной теоремы . . .	126
5.2 Особенности узловой структуры ВФ взаимодействующих состояний	131
5.3 Численное моделирование узловой структуры $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ и $B^1\Pi \sim b^3\Pi \sim c^3\Sigma^+$ комплексов КСs	134
6 Радиационные характеристики возбужденных электронных состояний	142
6.1 Радиационные времена жизни возбужденных электронных состояний NaRb и NaCs	142
6.2 Радиационные свойства регулярно возмущенных $(4)^1\Sigma^+$ состояний КСs и RbCs	154
7 Моделирование 2-х ступенчатых циклов лазерной конверсии	171
7.1 $a^3\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$ оптический цикл	171
7.2 $X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+ \rightarrow (4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$ оптический цикл	178
7.2.1 Времена жизни и коэффициенты ветвления ровибронных уровней $(4)^1\Sigma^+$ состояний	184
8 Основные результаты	188
9 Выводы	190
10 Приложение	191
Список иллюстраций	202
Список таблиц	212
Список литературы	215

1 Введение

Разработка эффективных методов синтеза устойчивых атомно-молекулярных ансамблей с поступательной температурой ниже 1 микрокельвина является одним из приоритетных направлений современной физической химии [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Фундаментальный интерес к получению и исследованию этой новой (четвертой) формы существования материи (так называемого молекулярного Бозе-Эйнштейн конденсата), в которой термическая длина волны де Бройля

$$\lambda_{DB}(T) = 2\sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{\pi}{k_B T}} \quad (1.1)$$

больше расстояния между взаимодействующими частицами, обусловлен, прежде всего, дуалистической, «волна-частица», природой материи, находящейся при сверхнизких температурах.

В отличие от атомов, молекулы, как известно, имеют более сложную внутреннюю структуру и динамику, так как обладают дополнительными, по сравнению с ними, внутренними (вращательными и колебательными) степенями свободы, которые тесно связаны друг с другом, а также с электронной структурой молекулы. Кроме того, устойчивые ансамбли полярных молекул, обладающих значительным (более 1 ат.ед.) постоянным дипольным моментом, при сверхнизких температурах представляют собой системы с уникальной анизотропией дальнедействующих сил [9, 10, 11], которые могут управляться внешним электромагнитным полем с достижимой, в настоящий момент, напряженностью [12]. Внутренняя структура молекул, в сочетании с их химическими свойствами, позволяет использовать ансамбли ультрахолодных молекул в различных областях фундаментальной науки - от молекулярной физики и квантовой оптики до кинетики безбарьерных реакций. Уникальная пространственная локализация частиц в этих ансамблях позволяет выделить их в особый класс квантовых систем [10, 11] для проведения частотных (энергетических) измерений с точностью, необходимой для проверки фундаментальных физических теорий [13]:

- возможного изменения физических констант в космологическом масштабе времени (в частности, отношение масс электрона к массе протона m_p/m_e и параметра тонкой структуры α);
- существование собственного (перманентного) электрического дипольного момента электрона;
- получения экспериментальных доказательств нарушения закона сохранения СР (зарядово - пространственной) четности.

Очевиден и их прикладной аспект – метрология и новые стандарты времени и частоты.

В области химической кинетики наиболее важной представляется возможность осуществления реакций при энергиях столкновений сопоставимых с энергетическими эффектами внешних полей. Это позволяет осуществлять высокочувствительный когерентный контроль [14, 15] над элементарными стадиями и управление скоростью химических реакций при температуре не выше несколько сотен нанокельвинов с помощью внешнего электрического поля [12]; детально исследовать особенности внутримолекулярных взаимодействий методом парциальных столкновений с низким значением орбитального углового момента $l = 0, 1$ и 2 [2, 3]. Кроме того, изучение кинетики химических реакций при низких температурах в лабораторных условиях играет важную роль в понимании механизмов газофазных реакций, протекающих в межзвездных облаках при температурах ниже 10 К.

Еще более многообразны возможности у полярных ультрахолодных молекул [16, 17, 18]: дальнедействующие электрические диполь-дипольные взаимодействия между полярными молекулами могут быть использованы для построения уникальных оптических квантовых систем; внутренние степени свободы полярных молекул предполагается использовать в качестве носителей квантовой информации [19]. Получение, хранение и манипулирование ими в оптических решетках, создаваемых лазерным полем, позволяет строить уникальные молекулярные модели [20, 21, 22], направленные на разработку прототипов квантовых компьютеров.

Наиболее общий (но далеко не единственный) способ эффективного охлаждения атомов до ультранизких температур основан на методе лазерного манипулирования, в процессе которого реализуется замкнутая оптическая схема, позволяющая за счет многократного процесса поглощения-спонтанного испускания получить достаточное количество атомов в фиксированном квантовом состоянии. Обычно требуется $\sim 10^4$ фотонов, чтобы значительно понизить кинетическую энергию атома. С конца 90-х годов, развитие методов лазерного охлаждения разряженных атомных газов установило новый диапазон температур для определения понятия холодное и ультрахолодное вещество – это температура выше или ниже $\sim 10^{-3}$ К, соответственно. Однако, в большинстве физических ситуаций в этой области исследований нельзя говорить о существовании глобального термодинамического равновесия и под локальной температурой следует подразумевать величину, определяемую из уравнения

$$E_{kin} \approx k_B T,$$

где E_{kin} – кинетическая энергия атомов/молекул. В отличие от атомов, при рассмотрении молекулярных систем температуру правильнее определять отдельно для каждого вида движения: поступательного, вращательного и колебательного [23]. В большинстве случаев, образующиеся при фотоассоциации [25, 26] и/или магнитоассоциации [27, 28, 29, 30, 31] трансляционно холодные или даже ультрахолодные молекулы не вращаются, то есть являются вращательно холодными. При этом, как правило, они находятся в широком спектре колебательных состояний и являются колебательно го-

рячими. Таким образом, такие молекулы обладают достаточной внутренней энергией, которая может высвободиться даже при холодных столкновениях [32, 33].

Лазерный синтез ультрахолодных молекул задача гораздо более сложная, чем получение ультрахолодных атомов потому, что электронно-возбужденные состояния молекул (в отличие от атомных) могут радиационно распадаться (в соответствии с правилами отбора) на множество ниже лежащих колебательных и вращательных состояний. Таким образом, использование аналогичной оптической схемы лазерного охлаждения оказалось неэффективной для молекул из-за значительной диссипации внутренней энергии: после нескольких циклов поглощения заселенным оказывается целый набор ниже лежащих ровибронных уровней. По этой причине были предприняты громадные усилия по разработке специальных методов охлаждения молекул, в которых удастся полностью контролировать заселение внутренних степеней свободы [24]. Многие из них используют в модифицированной форме метод лазерного охлаждения атомов.

В целом, существующие методы охлаждения молекул можно грубо классифицировать на два типа: *прямые* и *непрямые*. Изначально горячие молекулы могут быть охлаждены до весьма низких температур (от 1 кельвина до 1 милликельвина) несколькими *прямыми* методами, включая:

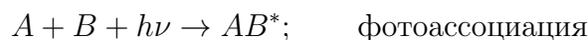
- расширение в сверхзвуковой молекулярный пучок
- столкновение с криогенно охлажденными атомами буферного газа
- замедление молекулярного пучка внешним переменным электрическим полем (для полярных молекул)

Непрямые методы получения ультрахолодных молекул (от 1 микрокельвина до 1 милликельвина) основаны на «сборке» (синтезе) молекул из ультрахолодных атомов. Для достижения этой цели используют два основных процесса:

- фотоассоциации [25, 26];
- магнитоассоциации [27, 28, 30, 31].

Фотоассоциация, в свою очередь, состоит из двух стадий (см. схему на Рис. 4.10):

1. На первой стадии два охлажденных атома в процессе медленного столкновения друг с другом поглощают фотон резонансной частоты $h\nu$ и переходят в возбужденное молекулярное состояние AB^*



2. Затем неустойчивая возбужденная молекула переходит, за счет спонтанной эмиссии, в ниже лежащее электронное состояние с типичной скоростью радиационного распада порядка нескольких десятков наносекунд



Альтернативный к фотоассоциации процесс магнитоассоциации состоит в стабилизации слабосвязанных атомных пар с помощью так называемых резонансов Фешбаха значительной ширины, которые образуются при медленных столкновениях парамагнитных атомов в присутствии внешнего гомогенного магнитного поля. За прошедшую декаду, концептуальные и технологические основы процессов фото- и магнито- ассоциации были детально разработаны, позволив тем самым получать метастабильные ансамбли двухатомных молекул из ультрахолодного атомарного газа.

Первоначально фотоассоциативный процесс был предложен и с успехом применялся для получения ультрахолодных ансамблей только гомодерных димеров щелочных металлов. Так, методом лазерной фотоассоциации были получены димеры атомов натрия, калия, рубидия и цезия. Затем, *непрямые* методы охлаждения были адаптированы для более общего класса гетероядерных двухатомных молекул. Устойчивые ансамбли ультрахолодных полярных молекул с высокой пространственной плотностью частиц (молекулярный Бозе-Эйнштейн конденсат) были получены для некоторых гетероядерных димеров щелочных металлов, таких, например, как KRb, RbCs и LiCs [11, 18, 34].

Синтез ультрахолодных полярных молекул методами фотоассоциации и магнитоассоциации ограничен, на сегодняшний день, использованием гетероядерных комбинаций щелочных и щелочноземельных металлов, которые могут быть получены в требуемой концентрации методами лазерного охлаждения и выпаривания, а затем храниться достаточно продолжительное время в магнитно-оптических ловушках (МОТ). Следует подчеркнуть, что подавляющее большинство атомов других элементов с трудом поддаются лазерным методам охлаждения, поэтому существует обширный класс молекул, которые могут быть охлаждены до требуемых температур исключительно *прямыми* методами.

Синтезируемые в результате фотоассоциации и магнитоассоциации молекулы имеют очень низкую трансляционную и вращательную температуру, сопоставимую с кинетической энергией начальных атомных пар. Однако их стабилизация происходит, как правило, в высоковозбужденных (и, следовательно, метастабильных) колебательных состояниях, лежащих в непосредственной близости от порога диссоциации. Таким образом, основная проблема синтеза ультрахолодных молекул из свободных атомов состоит в преодолении пространственного «барьера» между начальными межатомными расстояниями сталкивающихся ультрахолодных атомов (обычно порядка нескольких микрометров) и равновесной длиной связи конечной двухатомной молекулы (обычно порядка нескольких ангстрем) в основном (низшим по энергии, а следовательно наиболее стабильном) электронном состоянии (см. Рис. 1.1) [27, 30].

Один из наиболее перспективных методов эффективного перевода неустойчивых (коротко живущих) поступательно - вращательно холодных молекул на низший по энергии ровибронный уровень $X(v = 0; J = 0)$ основного электронного состояния базируется на использовании оптических циклов с участием промежуточных электронно - возбужденных ровибронных состояний, обладающих требуемыми энергетическими,

радиационными и магнитными (в случае использования магнитоассоциации) характеристиками. Для димеров щелочных металлов можно использовать оптические циклы с участием промежуточных электронно - возбужденных состояний, обладающих «смешанным» синглет - триплетным характером за счет заметного влияния внутримолекулярного спин-орбитального взаимодействия [27, 34].

Как показано на Рис. 1.1, на первой стадии (стрелки вверх) простейшей двухступенчатой схемы лазерной конверсии в соответствии с классическим принципом Франка-Кондона происходит при больших и средних межъядерных расстояниях резонансное поглощение кванта света слабосвязанными атомными парами $A \longleftrightarrow B$, находящимися в метастабильных состояниях и изначально приготовленными в достаточной концентрации $n_{A \longleftrightarrow B}$ методами оптической или магнитной ассоциации из ультрахолодных атомов. На второй стадии рассматриваемого оптического цикла осуществляется (спонтанный или вынужденный) эмиссионный переход уже при малых межъядерных расстояниях неустойчивых электронно - возбужденных молекул на наиболее долгоживущий уровень основного электронного состояния. Таким образом происходит необходимая стабилизация внутренней (электронно - колебательной) энергии ультрахолодных атомных пар путем их оптического перевода с больших на малые (равновесные) межъядерные расстояния, эксплуатируя в процессах поглощения (PUMP) и испускания (DUMP) ровибронные переходы с подходящими величинами факторов Франка-Кондона.

Оптимизация, контроль и детектирование процесса лазерного синтеза холодных молекул из ультрахолодного атомарного газа требует детальной информации о взаимодействии атомов в процессе их столкновения с предельно малой кинетической энергией, которая сопоставима с величиной расщепления энергетических уровней в сверхтонкой структуре атомов и напряженностью приложенного магнитного поля. Кроме того, количественное описание скорости процесса оптической конверсии через промежуточное возбужденное состояние является нетривиальной задачей, так как требует прецизионных знаний о структуре и динамике взаимодействующих электронно - возбужденных состояний в максимально широкой области межъядерных расстояний.

Для определения наиболее эффективных путей лазерного синтеза необходим расчет полных вероятностей P^{tot} оптического цикла, включающего вероятности стимулированного поглощения из высоко возбужденных колебательных уровней начального i состояния на промежуточные ровибронные уровни $f^{v',J'=1}$ электронно-возбужденного состояния и испускания на самый нижний по энергии $v = 0; J = 0$ уровень основного X электронного состояния (см. Рис. 1.1):

$$P^{tot} \sim [P_{i \rightarrow f}^{PUMP}] \times [P_{f \rightarrow X}^{DUMP}], \quad (1.2)$$

где

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow f}^{PUMP} &\sim \nu_{i \rightarrow f} M_{i \rightarrow f}^2 \\ P_{f \rightarrow X}^{DUMP} &\sim \nu_{f \rightarrow X} M_{f \rightarrow X}^2 \end{aligned}$$

- вероятности стимулированных (вынужденных) процессов поглощения и испускания, пропорциональные произведениям соответствующих волновых чисел ν и квадратов матричных элементов дипольных моментов ровибронных переходов M .

В простейшей (с точки зрения технической реализации) одноступенчатой схеме лазерного возбуждения промежуточного уровня и последующей спонтанной эмиссией в ниже лежащие ровибронные состояния скорость образования ультрахолодных молекул в основном ровибронном состоянии пропорциональна произведению

$$C_{i \rightarrow X} \sim [\lambda_{DB}^3 n_{A \leftrightarrow B}] \times |E^{PUMP} M_{i \rightarrow f}|^2 \times R_{f \rightarrow X}, \quad (1.3)$$

где λ_{DB} - термическая длина волны де Бройля, заданная уравнением (1.1), $n_{A \leftrightarrow B}$ - начальная концентрация слабосвязанных атомных пар, E^{PUMP} - амплитуда электрического поля лазера накачки,

$$R_{f \rightarrow X} \sim [\nu_{f \rightarrow X}^3 M_{f \rightarrow X}^2] \times \tau_f \quad (1.4)$$

- коэффициент ветвления на основной $X (v = 0; J = 0)$ ровибронный уровень, а τ_f - радиационное время жизни промежуточного уровня f .

Для подавления нежелательных спонтанных переходов на возбужденные ровибронные уровни ниже лежащих состояний часто используется второй лазерный импульс (так называемый DUMP или анти-стоксовый лазер), который синхронизирован по времени с лазером накачки для создания когерентного процесса заселения-опустошения промежуточного уровня. Этот методика стимулированного рамановского адиабатического перехода (stimulated Raman adiabatic passage - STIRAP) позволяет довести эффективность оптической конверсии до 100% [8, 14, 34, 35]. Кроме того, для увеличения скорости процесса оптической конверсии атомных пар предложены и с успехом применяются комбинации лазерных импульсов пико или фемтосекундной длительности со специально подобранной частотной и фазовой модуляцией. Увеличение вероятности процессов когерентной накачки и стимулированного испускания в данном методе осуществляется за счет создания оптимальной формы колебательных волновых пакетов и управления динамикой движения в промежуточном возбужденном состоянии [15].

Очевидно, что оптимизация циклов оптической конверсии, то есть поиск оптимальных величин P^{tot} (1.2) требует прецизионного знания как энергетических, так и радиационных характеристик всех комбинирующих i , f и X электронных состояний в максимально широком интервале межъядерных расстояний. С теоретической точки зрения, решение данной задачи сводится к построению спектроскопических моделей, позволяющих сначала описать, а затем предсказать и энергетические, и радиационные свойства взаимодействующих электронно - возбужденных состояний на уровне точности, необходимом для синтеза ультрахолодных молекул. Построения физически корректных моделей требует привлечения прецизионных экспериментальных данных и результатов высокоточных расчетов *ab initio*, а также детального рассмотрения внутримолекулярных взаимодействий.

Для димеров щелочных металлов необходимая экспериментальная информация об энергетических свойствах электронно - возбужденных молекулярных состояний может быть получена из анализа спектров поглощения и/или лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ), соответствующих резонансным ровибронным переходам между связанными молекулярными уровнями, с использованием фурье - спектроскопии высокого разрешения. Абсолютная точность определения волновых чисел переходов, измеренных в видимой и инфракрасной области спектра, достигает в этом случае $0.003-0.005 \text{ см}^{-1}$ и ограничена сверху эффектом Доплера ($0.01-0.02 \text{ см}^{-1}$). Несмотря на относительную простоту электронной структуры атомов щелочных металлов, расчеты, позволяющие определить энергию уровней с аналогичной точностью, до сих пор не реализованы - абсолютная неопределенность в положении минимума потенциальной энергии возбужденных состояний составляет несколько сотен обратных сантиметров. В отличие от энергетических свойств, необходимые дипольные моменты переходов (ур.1.2, 1.4) могут быть с необходимой точностью рассчитаны *ab initio*, а их надежность подтверждена согласованностью результатов, полученных различными методами.

Использование в качестве промежуточных состояний ровибронных уровней электронно - возбужденных состояний (Рис. 1.1) ставит задачу проведения прецизионного анализа взаимодействующих состояний. Следует отметить, что при исследовании электронной структуры димеров щелочных металлов спин - орбитальное взаимодействие между первым возбужденным синглетным и вторым возбужденным триплетным состояниями активно изучалось различными спектральными методами Li_2 [39, 40, 41, 42, 43], Na_2 [43, 44, 45, 46, 47, 48], NaK [49], K_2 [50, 51, 52, 53, 54]. Анализ этих $A^1\Sigma_{(u)}^+ \sim b^3\Pi_{(u)}$ комплексов был проведен в рамках метода эффективного электронно - колебательно-вращательного гамильтониана [62, 63]. Успешная реализация такого подхода была обусловлена, прежде всего, двумя причинами: (1) возможностью выделить ограниченные области возмущенных ровибронных уровней и (2) небольшой величиной электронного матричного элемента спин-орбитального взаимодействия, которая составила $\xi_{so}^{el} = 0.114 \text{ см}^{-1}$ для Li_2 [39], 5.91 см^{-1} для Na_2 [46], 15.64 см^{-1} для NaK [49] и 18.4 см^{-1} для K_2 [51]. Однако даже в этой ситуации, когда полученные эффективные молекулярные постоянные достаточно хорошо воспроизводят экспериментальные данные, их экстраполяционные свойства напрямую зависят от степени внутримолекулярного взаимодействия [55, 56]. Применение такого подхода к более тяжелым димерам (содержащим атомы Rb и/или Cs), которые представляют наибольший интерес с точки зрения ультрахолодных молекул, оказывается совершенно несостоятельным [57]. В силу практически полного «смешения» взаимодействующих состояний и невозможности выделения локально «возмущенных» уровней этот метод однозначно требует введения огромного числа «эффективных» молекулярных постоянных и, как следствие, приводит к неизбежной потере точности описания экспериментальных данных за счет вынужденного понижения размерности задачи.

По этой причине в последнее десятилетие предпочтение отдается альтернативному

(и существенно более трудоемкому) методу связанных колебательных каналов (СКК), основанному на прямом решении системы связанных радиальных уравнений, число которых соответствуют числу учитываемых в явном виде взаимодействующих между собой электронных состояний [63]. Основное преимущество метода СКК заключается в его возможности явным образом учесть 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 возмущенных состояний и электронные матричные элементы внутримолекулярного взаимодействия, заданные как функции межъядерного расстояния. В отличие от вариационного (базисного) подхода к решению колебательной задачи метод СКК принципиально позволяет описать свойства всех связанных, квази-связанных и континуальных ровибронных состояний в рамках единой физической модели. Так метод СКК успешно применяется для описания структуры и динамики слабо связанных колебательных уровней димеров щелочных металлов с учетом сверх-тонкого неадиабатического взаимодействия между основным синглетным $X^1\Sigma_{(g)}^+$ и триплетным $a^3\Sigma_{(u)}^+$ состояниями [58, 59, 60, 61].

Использование метода СКК для описания энергетических и радиационных свойств электронно - возбужденных состояний тяжелых димеров щелочных металлов является нетривиальной задачей из-за ярко выраженного промежуточного характера связи угловых моментов (так называемых **(a) – (b) – (c)** случаев связи по Гунду [63]), обусловленной доминантой спин-орбитального взаимодействия. Для этих молекул величина электронного матричного элемента спин-орбитального взаимодействия, как показали результаты неэмпирических расчетов электронной структуры, сильно зависит от межъядерного расстояния и сопоставима с величиной колебательного кванта вблизи точки положения равновесия (см. Таблицу 4.1).

Прогнозирование радиационных свойств ровибронных уровней электронно - возбужденных состояний требует прецизионной информации и о соответствующих волновых функциях (ВФ). При анализе взаимодействующих электронных состояний в рамках метода СКК, многокомпонентная неадиабатическая колебательная функция не является простой линейной комбинацией адиабатических ВФ. 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. Учитывая это, для возмущенных состояний мы вправе ожидать более сложное поведение многоканальных колебательных ВФ и вероятностей соответствующих переходов.

Цель настоящей работы заключалась в построении спектроскопических моделей, способных как описать, так и предсказать энергетические и радиационные свойства неадиабатически связанных возбужденных состояний исследуемых молекул димеров щелочных металлов на экспериментальном уровне точности в максимально широкой области энергий электронно - колебательного возбуждения. **Фундаментальная на-**

учная проблема, на решение которой направлена работа – поиск оптимальных путей лазерного синтеза и контроля квантовых состояний 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 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 конверсии достигается построением прецизионных спектроскопических моделей, позволяющих воспроизводить всю совокупность энергетических и радиационных свойств спин-орбитальных комплексов димеров щелочных металлов на экспериментальном уровне точности.
- Внутримолекулярные взаимодействия могут приводить к неприменимости одноканальной осцилляционной теоремы [64], что проявляется в перераспределении интенсивностей в колебательной структуре спектров лазерно-индуцированной флуоресценции и подтверждается численными расчетами узловой структуры многоканальных 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 спине) переходов и реализации многоступенчатых (многофотонных) схем лазерного возбуждения и ионизации как синглетных, так и триплетных (в том числе ридберговских) состояний
- экспериментального отнесения (обнаружения) 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:

- Воспроизведением в широкой области энергий возбуждений всей совокупности экспериментальных термов возмущенных ровибронных уровней исследуемых щелочных димеров на суб-доплеровском уровне точности: $0.003-0.02 \text{ см}^{-1}$.
- Экстраполяцией на протяженный энергетический интервал (до 1000 см^{-1}) положений ровибронных уровней спин-орбитальных комплексов исследуемых щелочных димеров с точностью $0.01-0.5 \text{ см}^{-1}$, достаточной для их однозначного колебательного отнесения.
- Расчетом радиационных времен жизни и моделированием распределений относительных интенсивностей в колебательной структуре спектров лазерно-индуцированной флуоресценции, совпадающих с экспериментальными аналогами в пределах точности измерений $5-15\%$.
- Масс-инвариантностью результирующих оптимизационных параметров и воспроизведением на экспериментальном уровне точности энергетических и радиационных свойств различных изотопологов.

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).

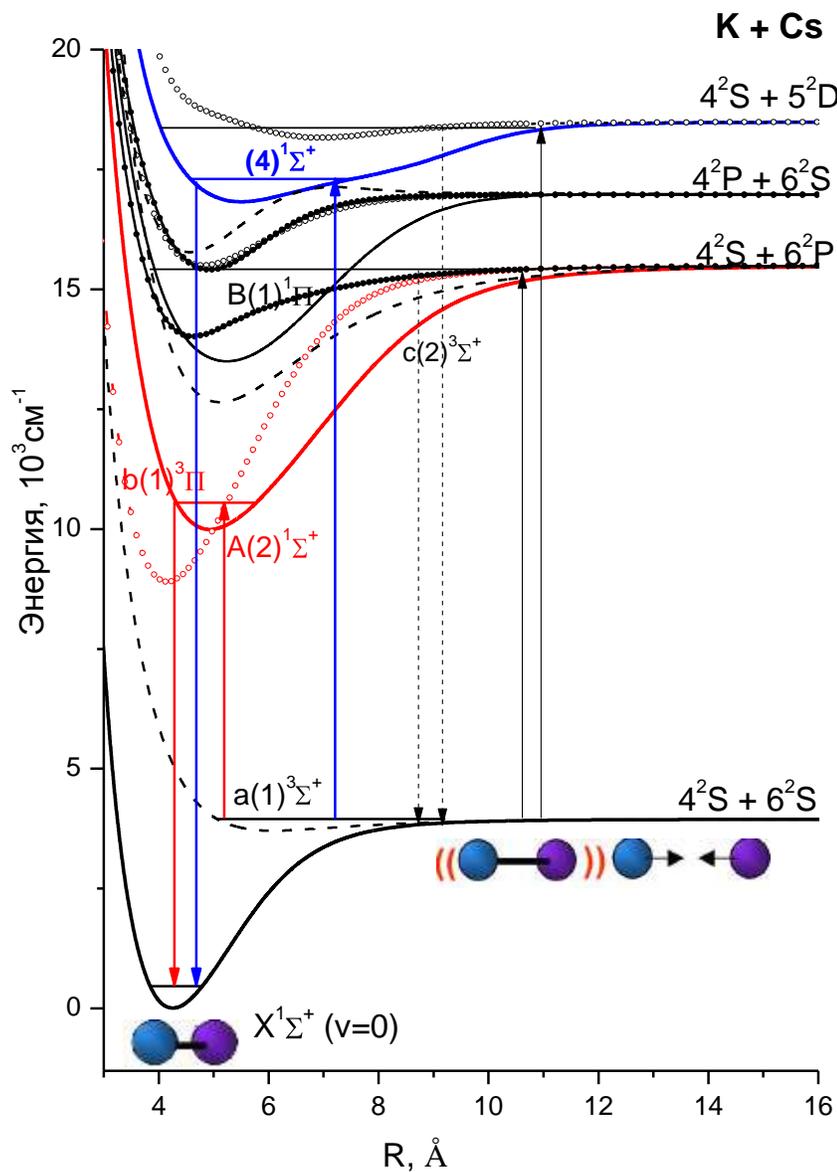


Рис. 1.1: Схема кривых потенциальной энергии молекулы KCs . Черными стрелками показан процесс фотоассоциации холодных атомов с образованием неустойчивых электронно-колебательно-возбужденных молекул. Красными и синими стрелками указаны возможные пути перевода этих молекул на низший ровибронный уровень основного электронного состояния.

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

2.1 Ровибронный гамильтониан и волновые функции

Разбиение полного гамильтониана, которое используется для приближенного решения уравнения Шредингера, определяется, прежде всего, способом разделения отдельных видов энергии, и удобством его дальнейшего использования при решении конкретных задач. Отделение поступательного и вращательного движения молекулы как единого целого реализуется при переходе к так называемой молекулярно-фиксированной системе координат с началом в центре масс молекулы [65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76]. Тогда в отсутствии внешних полей полный электронно-колебательно-вращательный **гамильтониан** для двухатомной молекулы может быть записан как [62, 63, 65, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_e + \mathbf{H}_{so} + \mathbf{H}_v + \mathbf{H}_r \quad (2.1)$$

где \mathbf{H}_e - электронная часть,

$$\mathbf{H}_v = -\hbar^2 \partial^2 / 2\mu \partial R^2 \quad (2.2)$$

- радиальная и \mathbf{H}_r - вращательная часть кинетической энергии ядер, при разделении радиальных и угловых переменных, \mathbf{H}_{so} - спин-орбитальное взаимодействие спина и орбитального момента электронов. Вращательная часть - \mathbf{H}_r может быть выражена через соответствующие угловые моменты [64, 65, 80, 62, 63, 88]:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_r &= B(R)[(J_x - L_x - S_x)^2 + (J_y - L_y - S_y)^2] = \\ &= B(R)[(\mathbf{J}^2 - J_z^2) + (\mathbf{L}^2 - L_z^2) + (\mathbf{S}^2 - S_z^2) \\ &+ (L_+ S_- + L_- S_+) - (J_+ L_- + J_- L_+) - (J_+ S_- + J_- S_+)]. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Здесь $B(R) = \hbar^2 / 2\mu R^2$, μ - приведенная масса молекулы [89], R - межъядерное расстояние. Вращательный угловой момент представляет собой разницу полного углового момента \mathbf{J} и электронного орбитального и спинового угловых моментов \mathbf{L} и \mathbf{S} . $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y, L_{\pm} = L_x \pm iL_y, S_{\pm} = S_x \pm iS_y$, индексы x, y и z соответствуют компонентам координат в молекулярно-фиксированной системе координат (компонента z - межъядерная ось). Для двухатомной молекулы z - компонента полного (вращательно-го) углового момента - Ω остается постоянной в силу её аксиальной симметрии. Кроме того, в отсутствие вращения и спин-орбитальных эффектов сохраняются также проекции орбитального момента - Λ и спинового - Σ , причем $\Omega = \Lambda + \Sigma$.

Для рассматриваемых димеров щелочных металлов, величина спин-орбитального (СО) взаимодействия в электронно-возбужденных состояниях сопоставима с энергией колебательных квантов. Но несмотря на сильное (экспериментально измеряемое) проявление СО взаимодействия, его абсолютная величина существенно меньше величины кулоновской энергии, поэтому СО эффект в данном случае можно рассматривать в рамках теории возмущений. Тогда при решении полной электронной задачи с квази-релятивистским гамильтонианом оператор СО взаимодействия может быть записать как [65, 90, 91, 92]:

$$\mathbf{H}_{so} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_N \sum_i \frac{Z_N}{r_{iN}^3} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i - \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} [\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i] \cdot (\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j), \quad (2.4)$$

где α - константа тонкой структуры. Первый член Ур.(2.4) соответствует одноэлектронному оператору взаимодействия ядра N с зарядом Z с i -электроном на расстоянии r_{iN} между ними, а второй член - соответствует двухэлектронному оператору взаимодействия i и j электронов. Многоэлектронный оператор спин-орбитального взаимодействия \mathbf{H}^{so} (2.4) может быть трансформирован к эффективному одно-электронному оператору [65, 93, 94]:

$$\mathbf{H}_{so} = \sum_{i=1}^N \hat{a}_i \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i; \quad \hat{a}_i \mathbf{l}_i = \frac{\alpha^2}{2} \sum_N \frac{Z_N^{eff}}{r_{iN}^3} \mathbf{l}_{iN}, \quad (2.5)$$

где \mathbf{l}_{iN} - орбитальный угловой момент i -ого электрона относительно ядра N , Z_N^{eff} - эффективный заряд N -ого ядра, который приблизительно на 20-50% меньше, чем Z_N из-за эффекта экранирования, вызванного двухэлектронными операторами \mathbf{r}_{ij} .

В качестве **электронно-вращательных базисных волновых функций** (ВФ) для рассматриваемых молекул удобно использовать произведения функций $|\Lambda\rangle|S\Sigma\rangle|J\Omega\rangle$, которые соответствуют чистому случаю связи (**a**) по Гунду [62, 63, 64, 65, 95]. При этом ВФ, соответствующая вращательной составляющей $|J\Omega\rangle$, выражается аналитически через функции Вигнера [65]. Базисный набор для (**a**) случая связи по Гунду содержит максимальное число *хороших* квантовых чисел ($\Omega, \Lambda, S, \Sigma$), что позволяет рассчитать большинство матричных элементов (МЭ) от операторов \mathbf{H}_r и \mathbf{H}_{so} в явном виде, используя технику угловых моментов [96, 97, 98, 99]. Кроме того, в (**a**) случае связи электронные ВФ точно соответствуют приближению Борна-Оппенгеймера (БО) о разделении ядерного и электронного видов движений и, следовательно, могут быть получены квантово-химическими методами решения стационарной электронной задачи при заданной молекулярной геометрии (при фиксированном положении ядер).

Основная часть *внутримолекулярных возмущений*, которая соответствует взаимодействию между различными БО электронными состояниями, определяется действием оператора СО \mathbf{H}_{so} (2.4 или 2.5) и последними тремя членами оператора \mathbf{H}_r (2.3), связывающими орбитальный, спиновый и полный угловой моменты молекулы. Все внут-

риомолекулярные взаимодействия подчиняются **строгим правилам отбора** [95, 97]:

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0; \quad \Delta \Omega = 0, \pm 1 \\ e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f; \quad u \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g \end{aligned} \quad (2.6)$$

Оператор спин-орбитального взаимодействия, удовлетворяющий правилу отбора $\Delta \Omega = 0$, относится к классу так называемых *гомогенных возмущений* и имеет дополнительные правила отбора

$$\Delta S = 0, \pm 1, \Delta \Lambda = -\Delta \Sigma = 0, \pm 1$$

Причем для одноконфигурационных ВФ, в случае, когда оба взаимодействующих состояния принадлежат одной и той же конфигурации, $\Delta \Lambda = \Delta \Sigma = 0$, а в случае, когда взаимодействующие состояния различаются хотя бы одной спин - орбиталью, $\Delta \Lambda = -\Delta \Sigma = \pm 1$. Разделение внутримолекулярных возмущений на *гомогенные* и *гетерогенные* предполагает их классификацию по единственному квантовому числу Ω , а именно:

при $\Delta \Omega = 0$ - взаимодействия *гомогенные*,

при $\Delta \Omega = \pm 1$ - *гетерогенные*.

При этом важно иметь в виду, что величина *гомогенных* взаимодействий не зависит явным образом от вращательного квантового числа J , тогда как для *гетерогенных* взаимодействий смешение состояний увеличивается приблизительно как $\sqrt{J(J+1)}$.

Оператор $B\mathbf{L}_{\pm}\mathbf{S}_{\mp} = B(L_+S_- + L_-S_+)$ подчиняется правилу отбора

$$\Delta \Omega = 0, \Delta \Lambda = -\Delta \Sigma = \pm 1 \text{ и } \Delta S = 0$$

и связывает состояния с одинаковыми значениями Ω , вызывая *гомогенные* спин-электронные возмущения электронных состояний одинаковой мультиплетности, но различной величиной Λ .

Оператор спин-вращательного взаимодействия $B\mathbf{J}_{\pm}\mathbf{S}_{\mp} = -B(J_+S_- + J_-S_+)$ соответствует правилам отбора

$$\Delta S = 0; \Delta \Omega = \Delta \Sigma = \pm 1; \Delta \Lambda = 0$$

и отвечает за *гетерогенные* возмущения электронных состояний с одинаковыми значениями Λ и S , но с различными Ω и Σ , таким образом смешивая разные компоненты одного и того же мультиплетта.

Оператор $B\mathbf{J}_{\pm}\mathbf{L}_{\mp} = -B(J_+L_- + J_-L_+)$ с правилами отбора

$$\Delta S = 0, \Delta \Omega = \Delta \Lambda = \pm 1 \text{ и } \Delta \Sigma = 0,$$

вызывает *гетерогенные* электронно-вращательные взаимодействия между состояниями с различными Ω и Λ , но одинаковыми значениями Σ .

Симметрия ровибронных уровней энергии и ВФ. Вращательные уровни энергии двухатомных молекул [100, 101, 102] являются *четными* (+), если соответствующие полные ВФ инвариантны относительно инверсии лабораторно - фиксированных координат, либо *нечетными* (-), если соответствующие ВФ при этом меняют знак на противоположный. Геометрический оператор симметрии σ_v представляет собой отражение в плоскости xz , и если эта плоскость используется по отношению ко всем переменным

(электронным, колебательным и вращательным), то это отражение эквивалентно инверсии лабораторно - фиксированных координат [100, 101, 102]. Действие оператора σ_v на базисный набор ВФ проявляется как:

$$\sigma_v|\Lambda\rangle|S\Sigma\rangle|J\Omega\rangle = (-)^{-\Lambda+S-\Sigma+J-\Omega}|\Lambda\rangle|S\Sigma\rangle|J\Omega\rangle, \quad (2.7)$$

Для молекул с четным числом электронов вращательные уровни энергии с четностью $+(-)^J$ называют e - уровнями, а с четностью $-(-)^J$, f -уровнями.

2.2 Взаимодействующие (возмущенные) электронные состояния

Для взаимодействующих электронных состояний полная ВФ может быть представлена в виде линейной комбинации $\Psi_j = \sum_i \phi_i \varphi_i$, где φ_i - базисные электронно - вращательные ВФ, i - число взаимодействующих электронных состояний. Коэффициенты разложения ϕ_i являются зависящими от R компонентами неадиабатической колебательной функции $\Phi_j \equiv \|\phi_i\|$, получаемой при решении системы связанных колебательных уравнений Шредингера [62, 63]:

$$\left(-\mathbf{I} \frac{\hbar^2 d^2}{2\mu dR^2} + \mathbf{V}(R; \mu, J) - \mathbf{I} E_j^{CC} \right) \Phi_j(R) = 0, \quad (2.8)$$

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 (ПЭ), которая является непрерывной функцией межъядерного расстояния R и параметрически (в явной форме) зависит от приведенной массы молекулы μ и вращательного квантового числа J .

В рамках метода связанных колебательных каналов (СКК) поиск неадиабатических энергий и ВФ для взаимодействующих электронных состояний сводится к решению системы (2.8), которая позволяет адекватно учесть подавляющее большинство внутримолекулярных взаимодействий в явном виде. При этом влияние удаленных электронных состояний, не включенных в матрицу $\mathbf{V}(R; \mu, J)$, можно учесть эффективным образом в рамках контактных преобразование Ван-Флека [65, 97].

2.2.1 Матрица потенциальной энергии $\mathbf{V}(R; \mu, J)$

Для построения матрицы ПЭ необходимо определить ее ненулевые МЭ для выбранного **гамильтониана** в используемом базисном наборе ВФ. Возможные электронные конфигурации при объединении двух атомов, находящихся в определенном квантовом состоянии определяются правилами Вигнера-Витмера [78]. Для гетероядерных димеров щелочных металлов низколежащие электронные состояния, возникающие из атомных пар состояний (2S , 2P и 2D), будут следующими [100, 101, 102, 103]:

$$\begin{aligned} &^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+ \text{ для } ^2S + ^2S, \\ &^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+ \text{ для } ^2P + ^2S, \\ &^1\Delta, ^3\Delta, ^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+ \text{ для } ^2D + ^2S. \end{aligned}$$

Тогда, в симметризованном базисе ВФ $|\Lambda\rangle|S\Sigma\rangle|J\Omega\rangle$ соответствующие электронно - вращательные ВФ могут быть представлены как [103]:

$$\begin{aligned}
|{}^1\Sigma^+ J\rangle &= |0^+\rangle|00\rangle, \\
|{}^3\Sigma_0^+ J\rangle &= |0^-\rangle|10\rangle|J0\rangle, \\
|{}^3\Sigma_{1\pm}^+ J\rangle &= 2^{-1/2}(|0^+\rangle|11\rangle|J1\rangle \pm |0^+\rangle|1-1\rangle|J-1\rangle) \\
|{}^1\Pi_{\pm} J\rangle &= 2^{-1/2}(|1\rangle|00\rangle|J1\rangle \pm |-1\rangle|00\rangle|J-1\rangle) \\
|{}^3\Pi_{0\pm} J\rangle &= 2^{-1/2}(|1\rangle|1-1\rangle|J0\rangle \pm |-1\rangle|11\rangle|J0\rangle), \\
|{}^3\Pi_{1\pm} J\rangle &= 2^{-1/2}(|1\rangle|10\rangle|J1\rangle \pm |-1\rangle|10\rangle|J-1\rangle), \\
|{}^3\Pi_{2\pm} J\rangle &= 2^{-1/2}(|1\rangle|11\rangle|J2\rangle \pm |-1\rangle|1-1\rangle|J-2\rangle), \\
|{}^1\Delta_{\pm} J\rangle &= 2^{-1/2}(|2\rangle|00\rangle|J1\rangle \pm |-2\rangle|00\rangle|J-1\rangle), \\
|{}^3\Delta_{1\pm} J\rangle &= 2^{-1/2}(|2\rangle|1-1\rangle|J1\rangle \pm |-2\rangle|11\rangle|J-1\rangle), \\
|{}^3\Delta_{2\pm} J\rangle &= 2^{-1/2}(|2\rangle|10\rangle|J2\rangle \pm |-2\rangle|10\rangle|J-2\rangle), \\
|{}^3\Delta_{3\pm} J\rangle &= 2^{-1/2}(|2\rangle|11\rangle|J3\rangle \pm |-2\rangle|1-1\rangle|J-3\rangle). \tag{2.9}
\end{aligned}$$

2.2.2 Диагональные матричные элементы

Рассмотрим матричные элементы от оператора $\mathbf{H}_e + \mathbf{H}_r + \mathbf{H}_{so}$ в симметризованном базисном наборе ВФ (2.9) для наиболее важных в дальнейшем анализе электронных состояний более подробно, учитывая, что диагональные МЭ в данном базисном наборе имеют только первые три члена оператора \mathbf{H}_r (2.3).

При расчете спин-орбитального расщепления между компонентами мультиплетта используется оператор [91, 93]

$$\mathbf{H}_{so} = \mathbf{A}\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \tag{2.10}$$

который может быть представлен как сумма одноэлектронных операторов - $\sum_i \xi(r_i)\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$, где \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i - операторы электронного орбитального и электронного спинового угловых моментов i - электрона. Матричные элементы оператора (2.10) следующие [65, 103]:

$$\begin{aligned}
\langle S\Sigma|\langle\Lambda|\mathbf{A}\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}|\Lambda\rangle|S\Sigma\rangle &= A\Lambda\Sigma, \\
\langle S\Sigma|\langle\Lambda|\mathbf{A}\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}|\Lambda'\rangle|S'\Sigma'\rangle &= 0, \text{ если } |\Lambda\rangle|S\Sigma\rangle \neq |\Lambda'\rangle|S'\Sigma'\rangle. \tag{2.11}
\end{aligned}$$

Ненулевыми диагональными матричными элементами операторов полного \mathbf{J}^2 , спинового \mathbf{S} и орбитального \mathbf{L} угловых моментов являются:

$$\begin{aligned}
\langle J\Omega|\mathbf{J}^2|J\Omega\rangle &= J(J+1), \\
\langle J\Omega|J_z|J\Omega\rangle &= \Omega, \\
\langle S\Sigma|\mathbf{S}^2|S\Sigma\rangle &= S(S+1), \\
\langle S\Sigma|S_z|S\Sigma\rangle &= \Sigma, \\
\langle L\Lambda|\mathbf{L}^2|L\Lambda\rangle &= L(L+1), \\
\langle L\Lambda|L_z|L\Lambda\rangle &= \Lambda \tag{2.12}
\end{aligned}$$

При этом L является хорошим квантовым числом только для Ридберговских электронов. В общем же случае электронная ВФ не является собственной функцией оператора \mathbf{L}^2 , а L - хорошим квантовым числом.

Для рассматриваемых электронных состояний результирующие МЭ имеют вид:

$^1\Sigma^+$

$$\langle ^1\Sigma^+ J | \mathbf{H} | ^1\Sigma^+ J \rangle = U_{1\Sigma^+} + B[J(J+1) + \langle L_{\perp}^2 \rangle] \quad (2.13)$$

$^1\Pi$

$$\langle ^1\Pi_{\pm} J | \mathbf{H} | ^1\Pi_{\pm} J \rangle = U_{1\Pi} + B[J(J+1) - 1 + \langle L_{\perp}^2 \rangle] \quad (2.14)$$

$^1\Delta$

$$\langle ^1\Delta_{\pm} J | \mathbf{H} | ^1\Delta_{\pm} J \rangle = U_{1\Delta} + B[J(J+1) - 4 + \langle L_{\perp}^2 \rangle]. \quad (2.15)$$

$^3\Sigma^+$

$$\begin{aligned} \langle ^3\Sigma_0^+ J | \mathbf{H} | ^3\Sigma_0^+ J \rangle &= U_{3\Sigma^+} + B[J(J+1) + 2 + \langle L_{\perp}^2 \rangle], \\ \langle ^3\Sigma_{1\pm}^+ J | \mathbf{H} | ^3\Sigma_{1\pm}^+ J \rangle &= U_{3\Sigma^+} + B[J(J+1) + \langle L_{\perp}^2 \rangle]. \end{aligned} \quad (2.16)$$

$^3\Pi$

$$\begin{aligned} \langle ^3\Pi_{0\pm} J | \mathbf{H} | ^3\Pi_{0\pm} J \rangle &= U_{3\Pi} - A + B[J(J+1) + 1 + \langle L_{\perp}^2 \rangle], \\ \langle ^3\Pi_{1\pm} J | \mathbf{H} | ^3\Pi_{1\pm} J \rangle &= U_{3\Pi} + B[J(J+1) + 1 + \langle L_{\perp}^2 \rangle], \\ \langle ^3\Pi_{2\pm} J | \mathbf{H} | ^3\Pi_{2\pm} J \rangle &= U_{3\Pi} + A + B[J(J+1) - 3 + \langle L_{\perp}^2 \rangle], \end{aligned} \quad (2.17)$$

$^3\Delta$

$$\begin{aligned} \langle ^3\Delta_{1\pm} J | \mathbf{H} | ^3\Delta_{1\pm} J \rangle &= U_{3\Delta} - 2A + B[J(J+1) + \langle L_{\perp}^2 \rangle], \\ \langle ^3\Delta_{2\pm} J | \mathbf{H} | ^3\Delta_{2\pm} J \rangle &= U_{3\Delta} + B[J(J+1) - 3 + \langle L_{\perp}^2 \rangle], \\ \langle ^3\Delta_{3\pm} J | \mathbf{H} | ^3\Delta_{3\pm} J \rangle &= U_{3\Delta} + 2A + B[J(J+1) - 8 + \langle L_{\perp}^2 \rangle], \end{aligned} \quad (2.18)$$

где $U_i(R)$ - электронная энергия или межъядерный БО-потенциал данного i состояния, $\langle L_{\perp}^2 \rangle(R)$ - матричный элемент от оператора $(\mathbf{L}^2 - L_z^2)$, $A(R)$ - электронный МЭ оператора спин-орбитального расщепления мультиплета (см. Ур.(2.10)).

2.2.3 Недиагональные матричные элементы

При расчете спин-орбитального взаимодействия между электронными состояниями с разными значениями S или L обычно используется эффективный одно-электронный оператор следующего вида [65, 91, 93]:

$$\mathbf{H}_{\text{so}} = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i = \sum_i \xi(r_i) [(l_{+i}s_{-i} + l_{-i}s_{+i})/2 + l_{zi}s_{zi}], \quad (2.19)$$

для которого существуют ненулевые МЭ между состояниями:

$${}^1\Pi \sim {}^3\Sigma^+$$

$$\langle {}^1\Pi_{1\pm} J | \mathbf{H}_{\text{so}} | {}^3\Sigma_{1\pm}^+ J \rangle = \langle {}^1\Pi_{1\pm} | \mathbf{H}_{\text{so}} | {}^3\Sigma_{1\pm}^+ \rangle \quad (2.20)$$

$${}^1\Pi \sim {}^3\Pi$$

$$\langle {}^1\Pi_{1\pm} J | \mathbf{H}_{\text{so}} | {}^3\Pi_{1\pm} J \rangle = -\langle {}^1\Pi_{1\pm} | \mathbf{H}_{\text{so}} | {}^3\Pi_{1\pm} \rangle \quad (2.21)$$

$${}^1\Sigma^+ \sim {}^3\Pi$$

$$\langle {}^1\Sigma^+ J | \mathbf{H}_{\text{so}} | {}^3\Pi_{0+} J \rangle = -(2)^{1/2} \langle {}^1\Sigma^+ | \mathbf{H}_{\text{so}} | {}^3\Pi_{0+} \rangle. \quad (2.22)$$

$${}^3\Sigma^+ \sim {}^3\Pi$$

$$\begin{aligned} \langle {}^3\Sigma_{0-}^+ J | \mathbf{H}_{\text{so}} | {}^3\Pi_{0-} J \rangle &= (2)^{1/2} \langle {}^3\Sigma_{0-}^+ | \mathbf{H}_{\text{so}} | {}^3\Pi_{0-} \rangle, \\ \langle {}^3\Sigma_{1\pm}^+ J | \mathbf{H}_{\text{so}} | {}^3\Pi_{1\pm} J \rangle &= \langle {}^3\Sigma_{1\pm}^+ | \mathbf{H}_{\text{so}} | {}^3\Pi_{1\pm} \rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

Схема спин-орбитально взаимодействующих уровней представлена на Рис. 2.1.

Оператору гетерогенного спин-вращательного возмущения $B\mathbf{J}_{\pm}\mathbf{S}_{\mp}$ соответствуют следующие ненулевые МЭ:

$$\begin{aligned} \langle J\Omega \pm 1 | \langle S(\Sigma \pm 1) | \langle \Lambda | B\mathbf{J}_{\pm}\mathbf{S}_{\mp} | \Lambda \rangle | S\Sigma \rangle | J\Omega \rangle = \\ B[J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} [S(S+1) - \Sigma(\Sigma \mp 1)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

$B\mathbf{J}_{\pm}\mathbf{S}_{\mp}$ смешивает разные компоненты одного мультиплетного электронного состояния, поэтому недиагональные МЭ в рамках одного электронного состояния есть только для триплетных состояний, и они, соответственно, равны:

$$\begin{aligned} \langle {}^3\Sigma_{0-}^+ J | \mathbf{H} | {}^3\Sigma_{1-}^+ J \rangle &= -2B[J(J+1)]^{1/2}, \\ \langle {}^3\Pi_{0\pm} J | \mathbf{H} | {}^3\Pi_{1\pm} J \rangle &= -B[2J(J+1)]^{1/2}, \\ \langle {}^3\Pi_{1\pm} J | \mathbf{H} | {}^3\Pi_{2\pm} J \rangle &= -B[2(J+2)(J-1)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Учитывая только эти МЭ, из решения соответствующего секулярного уравнения можно найти собственные ВФ и энергии ровибронных уровней *изолированных* мультиплетных состояний соответствующих чистому « \mathbf{b} » случаю связи по Гунду.

Ненулевые МЭ от оператора электронно-вращательного взаимодействия $B\mathbf{J}_\pm\mathbf{L}_\mp$ равны:

$$\begin{aligned} \langle J\Omega + 1 | \langle S\Sigma | \langle \Lambda + 1 | B\mathbf{J}_\pm\mathbf{L}_\mp | \Lambda \rangle | S\Sigma \rangle | J\Omega \rangle = \\ -B[J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} \langle \Lambda \pm 1 | L_\pm | \Lambda \rangle. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Они смешивают следующие пары состояний одинаковой мультиплетности:

(1) ${}^1\Pi \sim {}^1\Sigma^+$

$$\langle {}^1\Pi_\pm J | B\mathbf{J}_\pm\mathbf{L}_\mp | {}^1\Sigma^+ J \rangle = -B[J(J+1)/2]^{1/2} (\langle 1 | L_+ | 0^+ \rangle \pm \langle -1 | L_- | 0^+ \rangle). \quad (2.27)$$

Так как $\langle 1 | L_+ | 0^+ \rangle = \langle -1 | L_- | 0^+ \rangle$, только одна компонента Π состояния будет взаимодействовать с ${}^1\Sigma^+$ состоянием:

$$\begin{aligned} \langle {}^1\Pi_+ J | B\mathbf{J}_\pm\mathbf{L}_\mp | {}^1\Sigma^+ J \rangle = -B[2J(J+1)]^{1/2} \langle 1 | L_+ | 0^+ \rangle \\ \langle {}^1\Pi_- J | B\mathbf{J}_\pm\mathbf{L}_\mp | {}^1\Sigma^+ J \rangle = 0. \end{aligned} \quad (2.28)$$

(2) ${}^3\Pi \sim {}^3\Sigma^+$

$$\begin{aligned} \langle {}^3\Pi_{0^\pm} J | B\mathbf{J}_\pm\mathbf{L}_\mp | {}^3\Sigma_{1^\pm}^+ J \rangle = -B[J(J+1)]^{1/2} \langle 1 | L_+ | 0^+ \rangle \\ \langle {}^3\Pi_{1^\pm} J | B\mathbf{J}_\pm\mathbf{L}_\mp | {}^3\Sigma_0^+ J \rangle = -B[2J(J+1)]^{1/2} \langle 1 | L_+ | 0^+ \rangle \\ \langle {}^3\Pi_{2^\pm} J | B\mathbf{J}_\pm\mathbf{L}_\mp | {}^3\Sigma_{1^\pm}^+ J \rangle = -B[J(J+1) - 2]^{1/2} \langle 1 | L_+ | 0^+ \rangle. \end{aligned} \quad (2.29)$$

В случае, когда два взаимодействующих состояния находятся достаточно далеко друг от друга по энергии, электронно-вращательное взаимодействие вызывает небольшое расщепление между e и f компонентами вырожденного ${}^1\Pi$ -состояния, приводя к, так называемому, эффекту $\Lambda(\Omega)$ -удвоения. Следует отметить, что согласно гипотезе о чистой прецессии Ван-Флека, справедливой для одноконфигурационных Ридберговских состояний, электронные МЭ орбитального момента могут быть вычислены как

$$\langle L\Lambda \pm 1 | L_\pm | L\Lambda \rangle = [L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)]^{1/2}, \quad (2.30)$$

где предполагается, что L является хорошим квантовым числом.

Схема взаимодействующих уровней за счет электронно-вращательного взаимодействия представлена на Рис. 2.2.

Для оператора *гомогенных* возмущений $B\mathbf{L}_\pm\mathbf{S}_\mp$ ненулевые МЭ имеют вид:

$$\begin{aligned} \langle J\Omega | \langle S(\Sigma - 1) | \langle \Lambda + 1 | B\mathbf{L}_\pm\mathbf{S}_\mp | \Lambda \rangle | \Sigma S \rangle | J\Omega \rangle = \\ B \langle \Lambda \pm 1 | L_\pm | \Lambda \rangle [S(S+1) - \Sigma(\Sigma \mp 1)]^{1/2}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

что позволяет смешивать компоненты триплетных состояний

$$\begin{aligned} \langle {}^3\Sigma_0^+ J | B\mathbf{L}_\pm\mathbf{S}_\mp | {}^3\Pi_0^- J \rangle = (2)^{1/2} B \langle 1 | L_+ | 0^+ \rangle, \\ \langle {}^3\Sigma_{1^\pm}^+ J | B\mathbf{L}_\pm\mathbf{S}_\mp | {}^3\Pi_{1^\pm} J \rangle = B \langle 1 | L_+ | 0^+ \rangle \end{aligned} \quad (2.32)$$

Для всех гетероядерных димеров щелочных металлов ко второму диссоциационному пределу ${}^2P + {}^2S$ сходится комплекс четырех электронных состояний различной мультиплетности (2.9): ($A^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $b^3\Pi$ и $c^3\Sigma^+$) (см. Рис. 1.1). Для него в базисе симметризованных ВФ для состояний с e -четностью можно построить матрицу ПЭ $\mathbf{V}(R; \mu, J)$ размером 6×6 со следующими ненулевыми МЭ:

$$\begin{aligned}
V_{1\Sigma^+} &= U_{1\Sigma^+}(R) + B(R)(J(J+1) + 2) \\
V_{3\Pi_0} &= U_{3\Pi}(R) - A(R) + B(R)(J(J+1) + 2) \\
V_{3\Pi_1} &= U_{3\Pi}(R) + B(R)(J(J+1) + 2) \\
V_{3\Pi_2} &= U_{3\Pi}(R) + A(R) + B(R)(J(J+1) - 2) \\
V_{3\Sigma_1^+} &= U_{3\Sigma^+}(R) + B(R)(J(J+1) + 2) \\
V_{1\Pi} &= U_{1\Pi}(R) + B(R)J(J+1) \\
V_{3\Pi_0-3\Pi_1} &= -B(R)\sqrt{2J(J+1)} \\
V_{3\Pi_1-3\Pi_2} &= -B(R)\sqrt{2(J(J+1) - 2)} \\
V_{1\Sigma^+-3\Pi} &= -\sqrt{2}\xi_{Ab}^{so}(R) \\
V_{3\Pi_1-3\Sigma_1^+} &= \xi_{bc}^{so}(R) + L_{bc}(R)B(R) \\
V_{3\Pi-1\Pi} &= -\xi_{Bb}^{so}(R) \\
V_{1\Pi\sim 3\Sigma^+} &= \xi_{Bc}^{so}(R) \\
V_{1\Sigma^+-1\Pi} &= -\sqrt{2}L_{AB}(R)B(R)\sqrt{J(J+1)} \\
V_{3\Pi_0\sim 3\Sigma^+} &= -L_{bc}(R)B(R)\sqrt{J(J+1)} \\
V_{3\Pi_2\sim 3\Sigma^+} &= -L_{bc}(R)B(R)\sqrt{J(J+1) - 2}
\end{aligned} \tag{2.33}$$

Для состояний с f -четностью ненулевыми МЭ будут следующие:

$$\begin{aligned}
V_{3\Pi_0} &= U_{3\Pi}(R) - A(R) + B(R)(J(J+1) + 2) \\
V_{3\Pi_1} &= U_{3\Pi}(R) + B(R)(J(J+1) + 2) \\
V_{3\Pi_2} &= U_{3\Pi}(R) + A(R) + B(R)(J(J+1) - 2) \\
V_{3\Sigma_0^+} &= U_{3\Sigma^+}(R) + B(R)(J(J+1) + 4) \\
V_{3\Sigma_1^+} &= U_{3\Sigma^+}(R) + B(R)(J(J+1) + 2) \\
V_{1\Pi_1} &= U_{1\Pi}(R) + B(R)J(J+1) \\
V_{3\Pi_0-3\Pi_1} &= -B(R)\sqrt{2J(J+1)} \\
V_{3\Pi_1-3\Pi_2} &= -B(R)\sqrt{2(J(J+1) - 2)} \\
V_{3\Sigma_0^+-3\Sigma_1^+} &= -2B(R)\sqrt{J(J+1)} \\
V_{3\Pi_0-3\Sigma_0^+} &= \sqrt{2}[\xi_{bc}^{so}(R) + L_{bc}(R)B(R)] \\
V_{3\Pi_1-3\Sigma_1^+} &= \xi_{bc}^{so}(R) + L_{bc}(R)B(R) \\
V_{3\Pi_1-1\Pi_1} &= -\xi_{Bb}^{so}(R) \\
V_{1\Pi_1-3\Sigma_1^+} &= \xi_{Bc}^{so}(R) \\
V_{3\Pi_1-3\Sigma_0^+} &= -L_{bc}(R)B(R)\sqrt{2J(J+1)} \\
V_{3\Pi_0-3\Sigma_1^+} &= -L_{bc}(R)B(R)\sqrt{J(J+1)} \\
V_{3\Pi_2-3\Sigma_1^+} &= -L_{bc}(R)B(R)\sqrt{J(J+1) - 2}, \tag{2.34}
\end{aligned}$$

где $U_i(R)$ - БО кривые потенциальной энергии рассматриваемых электронных состояний ($i \equiv A^1\Sigma^+, B^1\Pi, b^3\Pi$ или $c^3\Sigma^+$), $\xi_{ij}^{so}(R)$ и $L_{ij}(R)$ - электронные матричные элементы спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия между состояниями i и j , а $A(R)$ - электронный матричный элемент спин-орбитального расщепления Ω - компонент $b^3\Pi$ состояния.

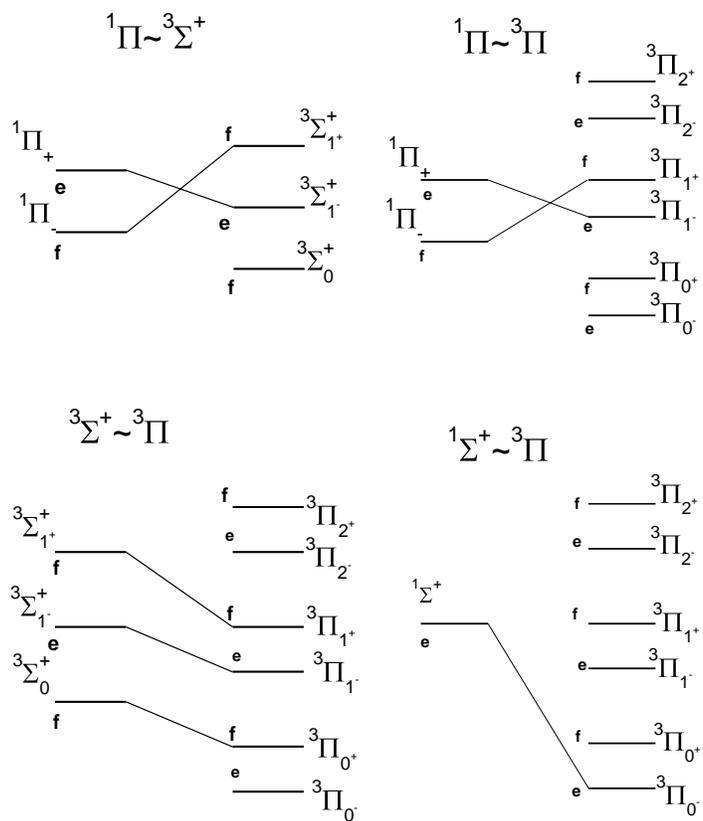


Рис. 2.1: Спин-орбитальные взаимодействия между компонентами $1,3\Sigma$ и $1,3\Pi$ состояний, как пример *гомогенных* возмущений

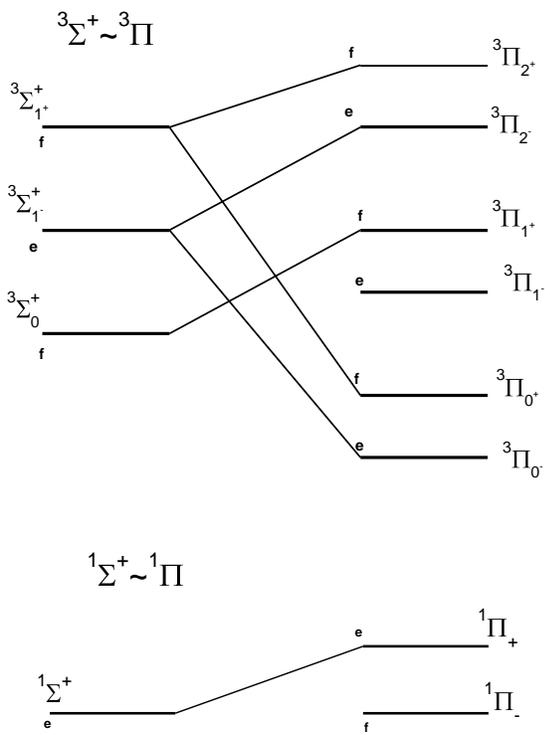


Рис. 2.2: Электронно-вращательные взаимодействия между компонентами ${}^{1,3}\Sigma$ и ${}^{1,3}\Pi$ состояний, как пример *гетерогенных* возмущений

2.3 Радиационные свойства

Вероятность перехода между ровибронными уровнями энергии путем поглощения или испускания электромагнитного излучения определяется радиационными свойствами молекулы. Именно вероятности соответствующих переходов характеризуют интенсивность наблюдаемого спектра, и следовательно, дают возможность экспериментально зарегистрировать изменение квантового состояния молекулы.

2.3.1 Интенсивности, времена жизни и коэффициенты ветвления

Интенсивность поглощения I_{if}^{rad} для радиационного перехода между ровибронными уровнями $i \rightarrow f$ пропорциональна коэффициенту Эйнштейна B_{if} [62, 63, 79, 104, 105]:

$$I_{if}^{rad} = N_i B_{if}, \quad (2.35)$$

$$B_{if} = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{if} \mu_{if}^2, \quad (2.36)$$

где N_i заселенность начального уровня i , $\nu_{if} = E_i - E_f$ частота (волновое число) перехода, а μ_{if} матричный элемент момента перехода:

$$\mu_{if} = \langle \Psi_i | \mathbf{T} | \Psi_f \rangle, \quad (2.37)$$

здесь Ψ_i, Ψ_f - полные ВФ, соответствующие начальному i и конечному j состояниям с энергиями E_i и E_f , а \mathbf{T} - оператор перехода. Мы ограничимся рассмотрением только операторов электрического дипольного момента перехода - \mathbf{d}_{if} , так как в том случае, когда эти переходы разрешены по симметрии, они на несколько порядков более интенсивны, чем электрические квадрупольные и магнитные моменты переходов.

Радиационные свойства возбужденных состояний изолированной молекулы характеризуются вероятностями спонтанных эмиссионных переходов, определяемыми соответствующими коэффициентами Эйнштейна A_{if} [62, 79, 104]:

$$A_{if} = \frac{8\pi^2}{3\hbar\epsilon_0} \nu_{if}^3 \mu_{if}^2, \quad (2.38)$$

которые связаны с интенсивностью I_{if}^{em} спонтанного $i \rightarrow f$ перехода *количеством* квантов испускаемого излучения в единицу времени:

$$I_{if}^{em} = N_i A_{if}, \quad (2.39)$$

где N_i - заселенность начального возбужденного уровня i . В случае измерения *энергии*, излучаемой в единицу времени, интенсивность (I_{if}^{em}) перехода ($i \rightarrow f$) пропорциональна энергии $\hbar\nu_{if}$ испускаемого кванта

$$I_{if}^{em} = \hbar\nu_{if} N_i A_{if}, \quad (2.40)$$

В отсутствии столкновительных и безызлучательных процессов сумма абсолютных величин $A_{i \rightarrow f}^{v'J' \rightarrow v''J''}$ определяет *радиационное время жизни* $\tau_i^{v'J'}$ *ровибронного* $v'J'$ - уровня i -электронного состояния:

$$\frac{1}{\tau_i^{v'J'}} = \sum_f \sum_{v''} \sum_{J''} A_{i \rightarrow f}^{v'J' \rightarrow v''J''}. \quad (2.41)$$

В отличие от коэффициентов Эйнштейна, характеризующих оба комбинирующих состояния, время жизни является свойством возбужденного ровибронного уровня, показывая скорость уменьшения его заселенности.

Интенсивности спектров испускания и поглощения пропорциональны заселенности начального уровня, которая достоверно известна лишь в редких случаях, например, в случае *локального термодинамического равновесия*.

Абсолютная концентрация молекул в возбужденном состоянии, как правило, неизвестна, поэтому для них обычно рассматривают, так называемые, *относительные распределения интенсивностей* или *коэффициенты ветвления*, которые, по определению, есть отношение вероятностей спонтанных переходов с одного и того же начального уровня:

$$I_i^{rel} = \frac{I_{if}^{em}}{I_{ik}^{em}} = \frac{\nu_{if}^A \mu_{if}^2}{\nu_{ik}^A \mu_{ik}^2}. \quad (2.42)$$

Именно относительное распределение интенсивностей в колебательной структуре использовалось нами при анализе спектров лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ), когда с единственного (i) ровибронного уровня возбужденного состояния наблюдаются переходы на все возможные уровни низколежащих состояний.

Электронно-колебательные коэффициенты ветвления являются полезной характеристикой в том случае, когда с возбужденного ровибронного уровня возможно несколько каналов распада на ниже лежащие электронные состояния и нужно оценить относительную интенсивность перехода на интересующий нас уровень. Тогда коэффициенты ветвления удобно выразить, как:

$$R_{if}^{v'J'} = (\tau_i^{v'J'}) \left[\sum_{v''} \sum_{J''} A_{i \rightarrow f}^{v'J' \rightarrow v''J''} \right] \quad (2.43)$$

Расчет значений радиационных времен жизни и коэффициентов ветвления на практике часто осложняется из-за проблемы суммирования в выражениях (2.41,2.43), удовлетворяющих условию полноты используемого базисного набора:

$$\sum_{v=0}^{v_{max}} |\langle v_i^J | v_k^J \rangle|^2 + \int_0^\infty |\langle v_i^J | \varepsilon_k^J \rangle|^2 d\varepsilon_k^J \approx 1, \quad (2.44)$$

где $|v_k^J\rangle$ соответствует дискретной, а $|\varepsilon_k^J\rangle$ - континуальной части спектра. Очевидно, что основная трудность связана с необходимостью решения полной задачи на собственные значения для каждого k -электронного состояния, что становится особенно актуальным

в случае сильно недиагональных систем, когда для выполнения условия (2.44) необходим учет большого числа как связанных, так и континуальных состояний. Кроме того, в этих случаях существенно увеличивается интервал межъядерных расстояний, в котором необходимо решать радиальную задачу. Для преодоления этих трудностей удобно использовать, так называемое правило сумм [106, 107, 108, 109], и приближенное выражение:

$$\frac{1}{\tau_i^{v'J'}} \approx \frac{8\pi^2}{3\hbar\epsilon_0} \langle v_i^J | \sum_f \Delta U_{if}^3 d_{if}^2 | v_i^J \rangle \quad (2.45)$$

и

$$R_{if}^{v'J'} \approx \frac{\langle v' | \Delta U_{if}^3 d_{if}^2 | v' \rangle}{\langle v' | \sum_f \Delta U_{if}^3 d_{if}^2 | v' \rangle}, \quad (2.46)$$

где $\Delta U_{if} = U_i - U_f$ - разность соответствующих потенциалов. Эффективность и надежность использования такого подхода была показана на примере расчета радиационных времен жизни и констант Λ - удвоения ряда электронно возбужденных состояний смешанных димеров щелочных металлов [110, 111, 112], которые показали, что различие между результатами прямого суммирования и приближенными оценками (2.45) не превышает нескольких долей процента.

2.3.2 Вероятности электрических дипольных переходов

Вероятности электрических дипольных моментов переходов пропорциональны квадратам соответствующих матричных элементов - $\langle \Psi_i | \mathbf{d}_{if} | \Psi_f^t \rangle$ от оператора дипольного момента перехода, являющегося тензором 1-ого ранга. Для их вычисления необходимо выразить пространственно-сферические компоненты вектора \mathbf{d}_{if} через компоненты, заданные в молекулярно-фиксированной системе координат [64, 96, 97]. Необходимая трансформация реализуется через известные матрицы вращения Вигнера-Эккарта [96, 97, 103], и искомые МЭ будут определяться как:

$$\mu_{if} = d_{if} S_{\Lambda'\Lambda''}^{J'J''}; \quad d_{if} = \langle v_i^{J'} | d_{if}^{el}(R) | v_f^{J''} \rangle, \quad (2.47)$$

где d_{if} - вибранный момент перехода, $d_{if}^{el}(R)$ - электронный МЭ дипольного момента перехода. Вращательный фактор перехода $S_{\Omega'\Omega''}^{J'J''}$, квадрат которого носит название *факторов Хенля-Лондона*, может быть вычислен аналитически [80, 90]. Учитывая относительную гладкость функций $d_{if}^{el}(R)$ по сравнению с осцилляционной структурой колебательных ВФ, часто бывает удобным аппроксимировать электронно-колебательный момент перехода как:

$$d_{if} \approx d_{if}^{el}(R_c) \langle v_i^{J'} | v_f^{J''} \rangle_R, \quad (2.48)$$

где $\langle v_i^{J'} | v_f^{J''} \rangle_R^2$ - фактор Франка-Кондона [96, 97, 105].

Угловые части ровибронных матричных элементов (2.47) не равны нулю при

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1, \Delta\Sigma = 0 \text{ и } \Delta S = 0.$$

Кроме того, \mathbf{d}_{if} меняет знак при изменении знака всех пространственных координат электронов, поэтому ненулевые матричные элементы возможны только между состояниями, имеющими разную четность [62, 63]:

$$+ \leftrightarrow - \text{ и } u \leftrightarrow g,$$

т.е. правила отбора для операторов электрических дипольных моментов переходов противоположны правилам отбора для внутримолекулярных взаимодействий (см. раздел 2.1). Такие строгие правила отбора для операторов электрических дипольных моментов переходов справедливы только для *изолированных* электронных состояний, и верны только для случая **a** связи по Гунду.

В случае как регулярных, так и локальных спин-орбитальных взаимодействий возможен запрещенный по спину синглет-триплетный (так называемый интеркомбинационный) переход [63]. При регулярном спин-орбитальном взаимодействии эффективную функцию дипольного момента перехода $d_{s \rightarrow t}$ можно представить как линейную комбинацию дипольных моментов $d_{t \rightarrow t}^{el}$, разрешенных по спину триплет - триплетных переходов:

$$d_{s \rightarrow t}^{el}(R) \approx \sum_i C_i(R) d_{t \rightarrow t}^{el}(R), \quad (2.49)$$

где C_i - коэффициенты смешения между взаимодействующими синглет - триплетными состояниями, которые могут быть получены при диагонализации матрицы квазирелятивистского гамильтониана $\mathbf{H}_e + \mathbf{H}_{so}$, в которой в явном виде учтены спин-орбитальные взаимодействия. Фактически эта процедура соответствует переходу от **a** к **c** случаю связи по Гунду, когда квантовые числа S и Λ перестают оставаться «хорошими» квантовыми числами и строгим остается только правило отбора $\Delta\Omega = 0, \pm 1$.

В случае сильного локального СО взаимодействия полная ВФ, $\Psi_j = \sum_i \phi_i \varphi_i$, где ϕ_i являются компонентами неадиабатической колебательной функции (см. Ур.2.8), содержит как «синглетную», так и «триплетную» составляющие. В этом случае с одного ровибронного уровня становятся возможными и синглет - синглетные, и триплет - триплетные переходы, вероятность каждого из которых можно рассчитать по Ур.(2.47) с соответствующими МЭ разрешенных по спину электронных моментов переходов:

$$d_{s \rightarrow s} = \langle \phi_s^{J'} | d_{ss}^{el}(R) | v_s^{J''} \rangle \quad (2.50)$$

$$d_{t \rightarrow t} = \langle \phi_t^{J'} | d_{tt}^{el}(R) | v_t^{J''} \rangle, \quad (2.51)$$

где $|\phi_{s,t}\rangle$ - неадиабатические ВФ возмущенного электронного состояния, а $|v_{s,t}\rangle$ - адиабатические ВФ изолированных электронных состояний.

Таким образом, для расчета интенсивности ровибронного спектра запрещенных по спину переходов в рамках электрического дипольного приближения необходимы не только функции электрических дипольных моментов переходов, но и МЭ неадиабатического взаимодействия в широком интервале межъядерных расстояний R (в идеале от 0 до ∞). Наиболее полную и прецизионную информацию о них можно получить

из высокоточных расчетов *ab initio*, так как экспериментальные методы имеют существенное ограничение по области межъядерных расстояний из-за величин интегралов Франка-Кондона [96, 97] и значительно уступают по точности измерений по сравнению с энергетическими данными [62, 63].

Расчет вероятностей переходов между возмущенными состояниями может быть осложнен за счет появления, так называемых, интерференционных слагаемых типа $d_{if}d_{jf}$, когда важным становится не только величина, но и знак соответствующих МЭ. Однако в случае, когда нижнее f электронное состояние описывается в рамках стандартного изолированного (адиабатического / диабатического) приближения, интерференционными эффектами можно пренебречь.

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

Моделирование структурно-динамических характеристик взаимодействующих электронно - возбужденных состояний на экспериментальном уровне точности, очевидно, требует не только построения спектроскопической модели, максимально полно и точно учитывающей внутримолекулярные взаимодействия, но и эффективного решения как прямой, так и обратной спектральных задач.

Прямая спектральная задача заключается в предсказании экспериментально наблюдаемых свойств - положений ровибронных уровней энергии и распределений относительных интенсивностей в колебательной структуре спектров лазерно- индуцированной флуоресценции (ЛИФ) в рамках выбранной спектроскопической модели при фиксированных значениях параметров. Цель обратной спектральной задачи – уточнение параметров модели по экспериментальным данным (в данном случае по прецизионным значениям энергий возмущенных ровибронных состояний). Последовательное решение обеих задач обеспечивается итерационной процедурой, основными этапами которой являются:

- Расчеты *ab initio* (решение электронной задачи при фиксированном значении межъядерного расстояния). Основная цель - получить начальные приближения функций потенциальной энергии (ПЭ), электронных матричных элементов неадиабатического взаимодействия (МЭНВ) и дипольных моментов электронных переходов (ДМЭП) для всех рассматриваемых электронных состояний в максимально широком интервале межъядерных расстояний R .
- Построение (параметризация) матрицы потенциальной энергии $V(R; \mu, J)$ как непрерывной функции межъядерного расстояния и параметрически (в явном виде) зависящей от приведенной массы изотополога μ и вращательного квантового числа J .
- Решение системы связанных радиальных уравнений (2.8), в результате которого определяются полные энергии и колебательные волновые функции ровибронных уровней с учетом рассмотренных в данной модели внутримолекулярных взаимодействий.
- Уточнение параметров функций ПЭ и МЭНВ по экспериментальным значениям энергий ровибронных термов одного или нескольких изотопологов.
- Тестирование предложенной модели путем расчета (предсказания) энергии изотопологов, а также радиационных характеристик (распределение относительных

интенсивностей в спектрах ЛИФ, коэффициенты ветвления спонтанных переходов, радиационные времена жизни) и сопоставления их с имеющимися экспериментальными данными.

Таким образом, основными параметрами неадиабатических моделей являются:

- (1) функции потенциальной энергии (ПЭ) изолированных электронных состояний;
- (2) электронные матричные элементы неадиабатического взаимодействия (МЭНВ), прежде всего, спин-орбитального и углового связывания;
- (3) функции дипольных моментов электронных переходов (ДМЭП).

В принципе, искомые функции могут быть получены как из расчетов *ab initio*, так и из обработки экспериментальных данных, и заданы либо поточечно, либо в виде аналитической функциональной зависимости. Выбор между этими возможностями определяется:

- (1) надежностью и точностью используемых расчетных и экспериментальных данных;
- (2) необходимостью и/или возможностью варьирования параметров модели в процессе оптимизации целевой функции.

Следует отметить, что качество начального приближения в значительной степени определяет успех итерационной процедуры нелинейной оптимизации, так как, хорошо известно, что решение обратной спектральной задачи не гарантирует нахождение глобального минимума целевой функции [113, 114].

Блок-схема этой процедуры может быть представлена следующим образом:



3.1 Межатомные потенциалы

Межатомные потенциалы (функции потенциальной энергии молекул) - это и наиболее важные и наиболее чувствительные параметры моделей [115, 116], так как они напрямую связаны с прецизионной экспериментальной информацией о положении ро-вибронных уровней энергии.

Большинство существующих методов построения межатомных потенциалов можно условно разделить на аналитические [117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125] и численные (поточечные), например, квазиклассический метод построения поворотных точек потенциала Ридберга-Клейна-Риса (RKR) [126] и/или метод обратной теории возмущений (IRA) [127, 128, 129]. Для решения рассматриваемой нами задачи аналитически заданные потенциалы, безусловно, являются более предпочтительными, так как это позволяет вычислить аналитические производные по параметрам модели, необходимые в эффективных (градиентных) численных процедурах нелинейной оптимизации. Выбираемые при этом функции ПЭ должны обладать следующими свойствами [130, 131, 132, 133, 134, 135]:

- быть достаточно гибкими, чтобы на экспериментальном уровне точности воспроизводить широкий набор прецизионных экспериментальных данных;
- обладать надежными экстраполяционными возможностями, чтобы разумно воспроизводить свойства молекулы вне области их экспериментального определения;
- иметь правильное (физически обоснованное) асимптотическое поведение при малых и больших межъядерных расстояниях;
- иметь высокую степень гладкости (непрерывности) на всей области определения;
- иметь достаточно компактный и переносимый набор варьируемых параметров.

Нахождение оптимальной аналитической зависимости, удовлетворяющей перечисленным выше критериям, является нетривиальной задачей, и разработка более совершенных форм до сих пор остается одним из актуальных вопросов теоретической спектроскопии [120, 125, 136].

Существует большое многообразие модельных потенциалов [137], в большей или меньшей степени удовлетворяющих необходимым условиям и успешно использовавшихся при решении конкретных задач. Однако, часто требования, предъявляемые к функциям ПЭ, оказываются противоречивыми в разных областях межъядерных расстояний. В этих ситуациях попытки использования преимуществ различных функциональных зависимостей были реализованы в так называемых гибридных потенциалах [129], представляющих собой сочетание нескольких функциональных зависимостей. Но возникающие в этом случае проблемы нахождения точек (области) «сшивки» и получения достаточно гладкой функции часто сводят на нет достоинство гибридного подхода.

В конечном итоге, выбор оптимальной функции ПЭ определяется, прежде всего, поставленной задачей и используемыми математическими приемами для ее решения.

В самой общей форме функцию ПЭ для связанных электронных состояний можно представить в виде, предложенном Груэблем [121]:

$$U_G(R) = D_e[1 - f(R)]^2, \quad (3.1)$$

где $f(R)$ - аппроксимирующая функция. Требование минимума ПЭ при равновесном межъядерном расстоянии R_e , обеспечивается условием $f(R_e) = 1$. Кроме того, при отсутствии второго минимума, функция ПЭ имеет ряд очевидных свойств, которые необходимо учесть при выборе $f(R)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(U_G)}{\partial(R)} &< 0 & (R < R_e) \\ \frac{\partial(U_G)}{\partial(R)} &\geq 0 & (R \geq R_e) \\ U_G(R \rightarrow \infty) &= D_e - \frac{C_n}{R^n} \\ U_G(R \rightarrow 0) &= \frac{Z_1 Z_2}{R} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Далее рассмотрим только те аналитические потенциалы, которые были реализованы в настоящей работе.

Расширенный осциллятор Морзе (ЕМО)

Основываясь на хорошо известном 3-х параметрическом потенциале Морзе, Коксон [122] предложил модифицированную форму потенциала, с зависящим от межъядерного расстояния показателем экспоненты:

$$U_{EMO}(R) = D_e[1 - e^{-\alpha(R)(R-R_e)}]^2, \quad (3.3)$$

где

$$\alpha(R) = \sum_i a_i (y_p^{ref}(R))^i, \quad (3.4)$$

$$y_p^{ref}(R) = \frac{R^p - (R_{ref})^p}{R^p + (R_{ref})^p}. \quad (3.5)$$

Сохранение формы потенциала Морзе позволяет физически правильно описать поведение сильно-связанных (с глубиной потенциальной ямы $\sim 10^3 - 10^5 \text{ см}^{-1}$) состояний. Использование полиномиального разложения показателя экспоненты $\alpha(R)$ делает ЕМО- функцию достаточно гибкой, но главное достоинство этой формы - введение приведенных координат $y_p^{ref}(R)$ вместо межъядерного расстояния R . Это в первую очередь избавляет потенциал от возможных сингулярностей при $R \rightarrow \infty$. Нефизические осцилляции резко уменьшаются при увеличении значения параметра p , хотя с другой стороны это требует введения дополнительно числа варьируемых параметров a_i . Эмпирически было установлено, что оптимальными являются значения параметра $p \geq 3$.

Следующая задача - выбор R_{ref} . В самом простом варианте R_{ref} берут равным R_e , но это соответствует смещенному (сильно несимметричному) интервалу разложения потенциала. Очевидно, что смещение точки разложения вправо $R_{ref} = (1.3 - 1.5) \cdot R_e$ позволяет симметризовать интервал. Выбор значений параметров p и R_{ref} является чисто эмпирической процедурой, что несколько снижает универсальность этой функции.

Основным недостатком этой формы ПЭ является экспоненциальный характер сходимости к энергии диссоциации, что не соответствует физически правильному поведению функции потенциальной энергии в области больших межъядерных расстояний как обратному степенному ряду - C_n/R^n . За исключением этого, эта компактная и гибкая функция удовлетворяет всем отмеченным выше требованиям и хорошо зарекомендовала себя при проведении процедуры прямого фитования экспериментальных данных, особенно когда они достаточно далеки от диссоциационного предела, а достоверные оценки коэффициентов C_n неизвестны.

На диссоциационном пределе взаимодействие удаленных атомов определяется, прежде всего, дальнедействующими дисперсионными и обменными силами [115, 130, 131, 132, 133, 134, 138]:

$$U(R \rightarrow \infty) = D_e - U_{disp} + U_{ex} \quad U_{disp} = \sum_n \frac{C_n}{R^n} \quad U_{ex} = AR^\alpha e^{-\beta R}, \quad (3.6)$$

где коэффициенты дисперсионного взаимодействия C_n и параметры обменного взаимодействия α, β могут быть рассчитаны неэмпирическими методами на основе только атомных данных [131, 132, 135, 139]. В том случае, когда оценки дисперсионных коэффициентов хорошо известны, можно использовать другую модифицированную форму потенциала Морзе.

Дальнедействующий потенциал Морзе (MLR)

$$U_{MLR}(R) = D_e \left[1 - \frac{u_{LR}(R)}{u_{LR}(R_e)} e^{-\beta(R) \cdot y_p^{eq}(R)} \right]^2, \quad (3.7)$$

Этот потенциал, сохраняя алгебраическую структуру потенциала ЕМО (3.3), имеет два существенных отличия: (1) - показатель степени экспоненты $(R - R_e)$ заменен на приведенную координату:

$$y_p^{eq}(R) \equiv \frac{R^p - R_e^p}{R^p + R_e^p} \quad (3.8)$$

и (2)- введен предэкспоненциальный множитель для обеспечения правильного асимптотического поведения при больших межъядерных расстояниях:

$$u_{LR} = \frac{C_{m_1}}{R^{m_1}} + \frac{C_{m_2}}{R^{m_2}} + \dots \quad (3.9)$$

Функцию в показателе степени можно представить как полином конечной степени с предельным значением β_∞ при $R \rightarrow \infty$:

$$\beta_\infty \equiv \lim_{R \rightarrow \infty} \{\beta(R) \cdot y_p^{eq}(R)\} = \lim_{R \rightarrow \infty} \{\beta(R)\} = \ln\left(\frac{2D_e}{u_{LR}(R_e)}\right), \quad (3.10)$$

что обеспечивает поведение функции ПЭ, соответствующее обратному степенному ряду. Самый простой способ построения полинома $\beta(R)$ с учетом предельного значения β_∞ это:

$$\beta(R) = \beta_{MLR}(R) = y_p^{ref}(R) \cdot \beta_\infty + [1 - y_p^{ref}(R)] \sum_{i=0} \beta_i [y_q^{ref}(R)]^i. \quad (3.11)$$

Для того, чтобы не допустить вкладов в асимптотическое разложение (3.9) от экспоненциального члена Ур.(3.7) значение показателя степени p в Ур.(3.8,3.11) должно удовлетворять условию $p > m_l - m_1$, где m_1 и m_l - показатели степени первого и последнего членов разложения (3.9). Для молекулярных состояний, для которых главные вклады в потенциал соответствуют значениям $m = 6, 8, 10$, поэтому необходимо принять $p > 4$. Однако, на величину q никаких ограничений не накладывается, и выбирая q даже меньше p можно получить хорошие результаты с полиномами невысоких порядков [133]. Отметим еще одно преимущество этой функциональной формы ПЭ: физически значимые величины R_e, D_e, C_n являются явными параметрами этого модельного потенциала и могут напрямую варьироваться при процедуре минимизации.

Следующая задача - выбор начального приближения. Результаты расчетов *ab initio* наиболее точно соответствуют выбранному БО приближению, и позволяют использовать адиабатические функции потенциальной энергии во всем требуемом диапазоне межъядерных расстояний. Однако, в случае двухатомных молекул очень часто имеющиеся прецизионные экспериментальные данные превосходят возможности даже высокоточных расчетов *ab initio*. Главным образом, это относится к основным электронным состояниям. Кроме того, эти состояния с большой степенью точности можно рассматривать как изолированные состояния, то есть экспериментальные данные с высокой степенью достоверности соответствуют адиабатическому приближению.

Основной прогресс в исследовании основных электронных состояний димеров щелочных металлов связан с использованием метода лазерно-индуцированной флуоресценции в сочетании с фурье-спектроскопией высокого разрешения. Спектры ЛИФ, соответствующие переходам с ровибронных уровней возбужденных электронных состояний $A^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$ и $B^1\Pi$ в основное $X^1\Sigma^+$, позволили получить прецизионные данные об уровнях энергии, перекрывающих диапазон вплоть до 99.3 -99.9% глубины потенциальной ямы основного электронного состояния [58, 59, 60, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 61, 146].

Так нами в работе [144] были проанализированы $C^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ спектры ЛИФ молекулы NaRb, в которых были зарегистрированы переходы вплоть до высоковозбужденного колебательного уровня $v'' = 76$, что составляет 99.85% глубины потенциальной ямы. Ровибронные термы, соответствующие изотопологам $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$ и $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$ использовались одновременно в процедуре минимизации взвешенного нелинейного метода наи-

меньших квадратов [62, 63, 113]:

$$\chi_f^2 = \min \left[\frac{1}{N - M} \sum_{v''J''}^N \left(\frac{T_{v''J''}^{exp} - T_{v''J''}^{cal}}{\sigma_{v''J''}^{exp}} \right)^2 \right], \quad (3.12)$$

где N - число экспериментальных термов, M - число варьируемых параметров в функции ПЭ, экспериментальная ошибка - $\sigma_{v''J''}^{exp} \approx 0.003 \text{ см}^{-1}$. Рассчитанные значения $T_{v''J''}^{cal}$ были получены прямым решением радиального уравнения Шредингера с потенциалом, заданным в форме модифицированного потенциала Ленарда-Джонса, очень близкой к упрощенной форме дальнедействующего потенциала Морзе (3.7):

$$U_{MLJ}(R) = D_e [1 - (R_e/R)^6 e^{-\beta(y) \cdot z}]^2, \quad (3.13)$$

где приведенная координата $y = (R^p - R_e^p)/(R^p + R_e^p)$. Всего 16 варьируемых параметров оказалось достаточным для описания эмпирических данных об энергии ровибронных термов на экспериментальном уровне точности.

Для всех исследуемых в данной работе димеров щелочных металлов потенциальные кривые основных синглетных и триплетных электронных состояний известны вплоть до энергии диссоциации с очень высокой точностью из анализа соответствующих спектров ЛИФ, снятых на фурье-спектрометре высокого разрешения. В предложенных моделях эмпирические адиабатические потенциалы основных состояний не являлись варьируемыми параметрами и поэтому были заданы в фиксированной форме (как аналитической, так и поточечной). Энергии основных состояний, рассчитанные с этими потенциалами, использовались, прежде всего, для вращательного отнесения наблюдаемых в спектрах ЛИФ переходов и получения эмпирических значений энергий соответствующих ровибронных термов возбужденных состояний с очень высоким (фактически экспериментальным) уровнем точности. Кроме того, рассчитанные с данными потенциалами собственные колебательные ВФ использовались в дальнейшем при вычислении соответствующих вероятностей ровибронных переходов (см. Ур.(2.47)). Во всех рассматриваемых моделях мы пренебрегли слабым сверхтонким (Ферми контактным) взаимодействием между высоковозбужденными колебательными уровнями основного синглетного и триплетного состояния $X^1\Sigma^+ \sim a^3\Sigma^+$, предполагая для них справедливость традиционного адиабатического приближения вплоть до порога диссоциации.

Для функций потенциальной энергии возбужденных электронных состояний в качестве начального приближения были использованы результаты высокоточных неэмпирических расчетов. Это вызвано прежде всего, двумя обстоятельствами: во-первых, экспериментальная информация для возбужденных состояний хоть и достаточно обширная [148, 149, 150, 151, 152], но фрагментарная и, во-вторых, все возбужденные состояния подвержены, в той или иной степени, внутримолекулярным (прежде всего, спин-орбитальным) взаимодействиям.

Несмотря на кажущуюся простоту рассматриваемых молекулярных систем всего с двумя валентными электронами, прецизионные расчеты *ab initio* возбужденных элект-

тронных состояний димеров щелочных металлов представляют собой достаточно сложную задачу из-за высокой степени влияния электронных корреляций [153, 154], и их резких изменений с ростом межъядерного расстояния. В подавляющем большинстве работ, эти эффекты рассматривались в рамках метода конфигурационного взаимодействия (*MRCI*) [155, 156], реализованного при различных вариантах выбора активного пространства, начиная с ограниченного [157, 158, 159, 160] и кончая полным [161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169], выполненного, соответственно, для всех или только для двух валентных электронов. В ряде работ использовалась многочастичная теория возмущений с множественным разбиением гамильтониана (*MPPT*) [148, 170, 171], в которой эффекты электронной корреляции учитывались посредством включения в явное рассмотрение 2 валентных и 16 субвалентных электронов обоих атомов. Совсем недавно, потенциальные кривые возбужденных состояний димера рубидия удалось получить с высокой точностью в рамках модифицированного метода связанных кластеров [172, 173].

В большинстве расчетов возбужденных электронных состояний атомы щелочных металлов рассматривались как одно- [162, 164, 165, 169, 177] или девяти электронные [166, 176, 178, 179] системы, взаимодействие которых с оставшимися электронами описывалось эффективными потенциалами остова (псевдопотенциалами *ECP*) [180, 181]. Только в ряде работ [174, 175, 176] явно учитывалась зависимость волновых функций от координат всех электронов. Следует особо отметить цикл работ, в которых полный релятивистский (четырёхкомпонентный) расчет был выполнен методом конфигурационного взаимодействия с использованием атомных дирак-фоковских и штурмовских функций в качестве одночастичного базиса [159, 160].

Использование указанных выше приемов обеспечивает высокую точность описания энергетических характеристик рассматриваемых димеров щелочных металлов: результирующие потенциальные кривые низколежащих электронных состояний соответствующие различным вариантам расчетов совпадают, как правило, с относительной точностью 1-2%. Этот результат является вполне приемлемым, однако, в абсолютной мере величина ошибки расчета электронной энергии достигает нескольких сот обратных сантиметров, что эквивалентно нескольким колебательным квантам (для молекул, содержащих атомы Rb и/или Cs) и поэтому недостаточно для однозначного колебательного отнесения и гарантии правильности решения поставленной обратной спектральной задачи.

Хорошо известно, что в большинстве неэмпирических расчетов ошибка в определении энергии гораздо в большей степени зависит от величины межъядерного расстояния R , чем от степени электронного возбуждения. Другими словами, при фиксированном значении R разность рассчитанных *ab initio* термов оказывается существенно точнее их абсолютных значений за счет вычета (компенсации) R -зависимой составляющей, которая вызвана, в частности, систематической ошибкой суперпозиции базисного набора. В этой ситуации для уточнения потенциальной энергии возбужденных электронных

состояний, полученных расчетами *ab initio*, могут быть использованы прецизионные потенциалы основного электронного состояния. Применение простой «разностной» процедуры:

$$U_i^{dif}(R) = U_X^{exp}(R) + [U_i^{ab}(R) - U_X^{ab}(R)] \quad (3.14)$$

позволяет уточнить потенциалы возбужденных электронных состояний. Результаты, приведенные в Таблице 3.1, показывают насколько близкими становятся параметры «разностных» потенциалов по сравнению с их исходными аналогами, полученными различными неэмпирическими методами.

Таблица 3.1: Сравнение величин электронной энергии T_e (см^{-1}) и равновесного межъядерного расстояния R_e (Å), полученных для $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi$ состояний молекулы NaRb из оригинальных *ab initio* потенциалов U^{ab} и их «разностных» аналогов U^{dif} (см. Ур.(3.14))

Метод	$A^1\Sigma^+$		$b^3\Pi$	
	T_e	R_e	T_e	R_e
<i>Ab initio</i>				
ЕСР-СРР-FCI[165]	11396	4.47	11303	3.70
ЕСР-СРР-FCI[182]	11680	4.38	11308	3.61
ЕСР-МРРТ[148]	11708	4.25	11060	3.65
ЕСР-МРСИ[183]	12109	4.24	11012	3.63
«разностные»				
ЕСР-СРР-FCI[165]	11630	4.38	11300	3.63
ЕСР-СРР-FCI[182]	11619	4.39	11309	3.64
ЕСР-МРРТ[148]	11596	4.40	11288	3.65
ЕСР-МРСИ[183]	11769	4.43	11242	3.65

3.2 Электронные матричные элементы неадиабатических взаимодействий (МЭНВ) и дипольных моментов электронных переходов (ДМЭП)

Как и для межатомных потенциалов начальные оценки функций матричных элементов неадиабатических взаимодействий (МЭНВ) и дипольных моментов электронных переходов (ДМЭП) в широком диапазоне межъядерных расстояний могут быть получены из расчетов *ab initio*. Обработка экспериментальных данных (положений ровибронных уровней энергии и/или интенсивностей ровибронных переходов) в рамках полуэмпирических феноменологических моделей может дать информацию о МЭНВ и ДМЭП только в ограниченном интервале межъядерных расстояний R .

Для всех рассматриваемых в данной работе димеров абсолютная величина спин-орбитального (СО) взаимодействия оказывается существенно меньше величины разности энергий электронных термов, поэтому СО эффект можно рассматривать как возмущение. По этой же причине, практически во всех расчетах *ab initio* электронной структуры димеров щелочных металлов изначально использовался случай связи **a** по Гунду, для которого энергии и соответствующие электронные матричные элементы рассчитывались на скалярных (спин - усредненных) квазирелятивистских ВФ, а учет влияния спин - орбитального взаимодействия на энергию термов осуществлялся путем численной диагонализации матрицы гамильтонина [184]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_e + \mathbf{H}_{so}. \quad (3.15)$$

Следует отметить, что подавляющее число теоретических работ, имеющих в литературе направлено прежде всего на прецизионный расчет потенциальных кривых димеров щелочных металлов, тогда как анализу соответствующих дипольных моментов электронных переходов уделяется существенно меньше внимания. Особенно скудно выглядят данные по неадиабатическим матричным элементам спин - орбитального и электронно - вращательного взаимодействия, поэтому мы в своей работе сфокусировались на расчете именно этих величин, без которых корректное выполнение неадиабатического анализа принципиально невозможно в рамках предлагаемого метода СКК.

3.2.1 Схема расчета электронной структуры

Для проведения расчетов *ab initio* матричных элементов спин-орбитального и электронно-вращательного связывания, а также функций дипольных моментов спин-разрешенных переходов в максимально широком диапазоне межъядерных расстояний особенно актуальным становится вопрос о корректном рассмотрении остовно-валентных корреляций. Учет этих эффектов введением зависящих от поля одноэлектронных псевдопотенциалов (модель «два электрона в поле остова») часто обеспечивает высокую точность

расчета энергии, но не всегда может гарантировать такую же точность относительно соответствующих волновых функций [112, 185].

В настоящей работе при расчете функций МЭНВ и ДМЭП применялась следующая вычислительная схема. Внутренние электронные оболочки атомов щелочных металлов имитировались спин-усредненным неэмпирическим эффективным остовным потенциалом (ЕСР), в котором 9 электронов (1 валентный и 8 субвалентных) каждого атома рассматривались явно. Для контроля независимости решения от выбора конкретной модели ЕСР использовались две различные модели: согласованный по форме (shape consistent) [178, 179] и согласованный по энергии (energy consistent) [161, 166, 176] ЕСР. Стандартные (библиотечные [181]) базисные наборы гаусового типа были дополнены диффузными и поляризационными функциями [153, 174, 186, 187].

Начальный набор хартри-фоковских молекулярных орбиталей (МО) был получен из решения уравнений самосогласованного поля (SCF), построенных для нейтральной молекулы или ее дважды заряженного катиона. Оптимизированные МО были получены многоконфигурационным методом самосогласованного поля (MCSCF) в полном активном пространстве с равновесным усреднением по низколежащим электронным состояниям $1,3\Sigma^+$ и $1,3\Pi$ (SA-CASSCF) [154].

Эффекты динамической корреляции учитывались методом конфигурационного взаимодействия только для двух валентных электронов [155], что фактически соответствовало проведению процедуры полного конфигурационного взаимодействия. При этом результирующее активное пространство состояло из максимального (в рамках используемого вычислительного ресурса) числа активных орбиталей. Взаимодействия двух валентных электронов с 16-ю субвалентными электронами учитывалось неявным образом путем введения для каждого атома остова-поляризационного потенциала (CPR), не зависящего от углового момента электрона [181, 188]. Для воспроизведения экспериментальных констант спин - орбитального расщепления атомов в $n^2P_{1/2,3/2}$ состоянии [189] масштабировалась спин - орбитальная часть ЕСР и подбирался соответствующий «cut-off» радиус CPR потенциала. Данная схема расчета была полностью реализованная с помощью программного пакета MOLPRO [181, 184].

В качестве альтернативного метода прямого учета корреляции всех 18 электронов (2 валентных + 16 субвалентных) использовалась многочастичная теория возмущений с множественным разбиением гамильтониана (MPPT) [170, 171].

Результаты тестовых расчетов, выполненных MPPT и MRCI методами, совпадают друг с другом с точностью до нескольких процентов (см., например, Рис. 4.5), что подтверждает надежность использования *ab initio* неadiaбатических матричных элементов в качестве начальных приближений при решении прямой и обратной спектральных задач.

На рисунках 3.1,3.2,3.3 представлены примеры результирующих спин-орбитальных и электронно-вращательных матричных элементов. Наблюдаемый сложный вид R - зависимости МЭ спин-орбитального взаимодействия вызван, главным образом, двумя

причинами. Прежде всего, это резкое изменение композиции электронных ВФ комбинирующих состояний с уменьшением R , что приводит к соответствующим изменением относительной доли p атомных орбиталей тяжелого атома, который, в основном, и определяет величину спин-орбитального эффекта. Как показал качественный анализ структуры электронных ВФ, при уменьшении R сначала на величине функции СО взаимодействия сказывается уменьшение доли p -орбитали тяжелого атома за счет перекрывания с s -орбиталью более легкого атома. А увеличение СО матричного элемента при малых значениях R можно быть связано с нарушением сферической симметрии остова за счет «проникновения» p -орбитали тяжелого атома в его орбитали и индукционирования, тем самым, ненулевого углового момента. Вторая причина увеличения СО эффекта с уменьшением межъядерного расстояния - это быстрое убывание спин-орбитального взаимодействия при удалении от ядра, что отражается, естественно, и на R -зависимости.

Для комплекса взаимодействующих $A^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $b^3\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояний молекулы NaCs (см. Рис. 3.2) характерна наиболее резкая (из всех рассматриваемых димеров) зависимость спин-орбитальных МЭ от межъядерного расстояния. Это объясняется существенной разницей в соответствующих величинах параметров спин-орбитального расщепления атомов Cs и Na, которые составляют: $\xi_{Cs}^{so} = |E_{3/2}^{6P} - E_{1/2}^{6P}|/3 = 184.68$ и $\xi_{Na}^{so} = |E_{3/2}^{3P} - E_{1/2}^{3P}|/3 = 5.73 \text{ см}^{-1}$. А зависимость функции СО взаимодействия от R определяется, в основном, изменением степени смешения занятых $p\pi$ и $p\sigma$ молекулярных орбиталей, построенных из атомных орбиталей атомов Cs и Na в своих низших 2P состояниях. Резкое изменение СО МЭ $B^1\Pi \sim c^3\Sigma^+$ и $c^3\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ наблюдаемое при малых межъядерных расстояниях ($R < 4 \text{ \AA}$) вызвано интерференцией с радиальным неадиабатическим взаимодействием (2) $c^3\Sigma^+$ состояния с более высоколежащим (3) $e^3\Sigma^+$ состоянием, которое проявляется в эффекте пересечения соответствующих адиабатических кривых потенциальной энергии.

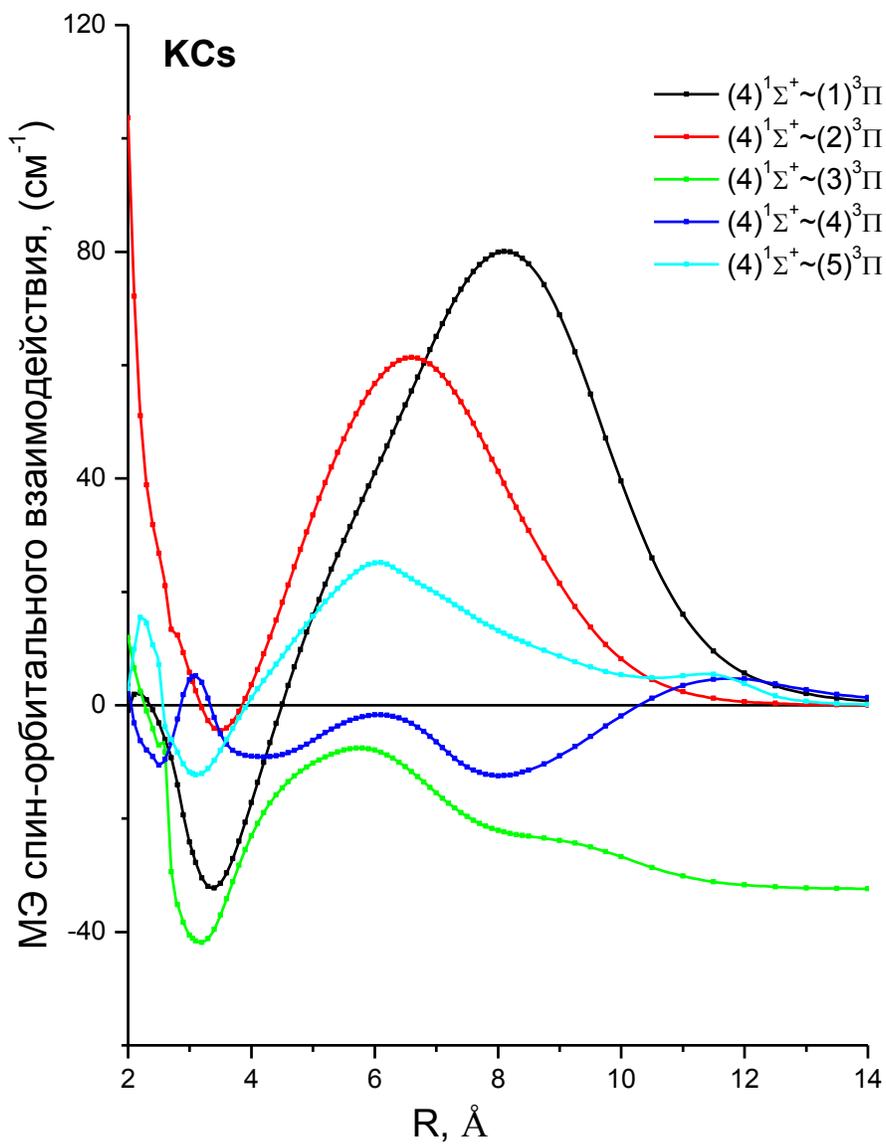


Рис. 3.1: Неэмпирические матричные элементы спин-орбитального взаимодействия между $(4)^1\Sigma^+$ состоянием и триплетными $(1 - 5)^3\Pi$ состояниями молекулы KCs.

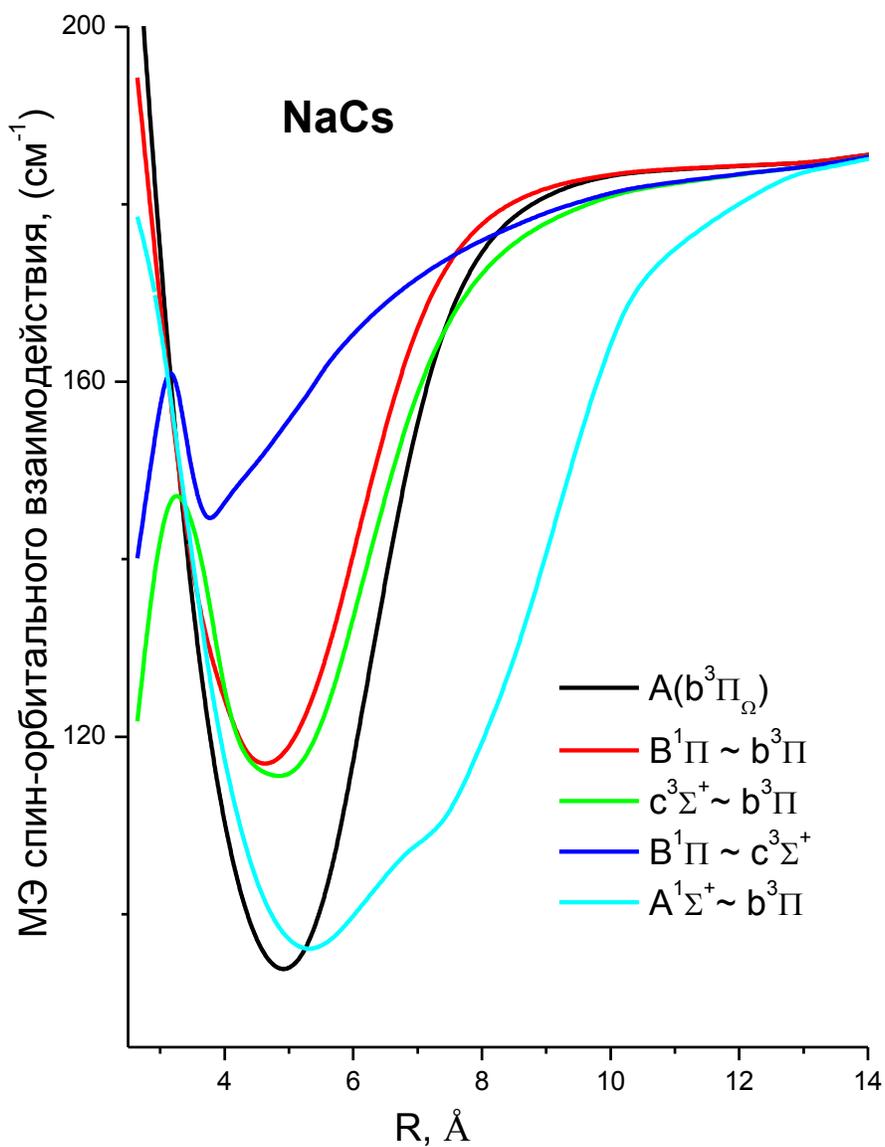


Рис. 3.2: Неэмпирические матричные элементы спин-орбитального взаимодействия между мультиплетными состояниями молекулы NaCs, сходящимися ко второму диссоциационному пределу. СО расщепление для атома цезия в 6^2P состоянии [190]: $\xi_{Cs}^{so} = |E_{3/2}^{6P} - E_{1/2}^{6P}|/3 = 184.68 \text{ см}^{-1}$.

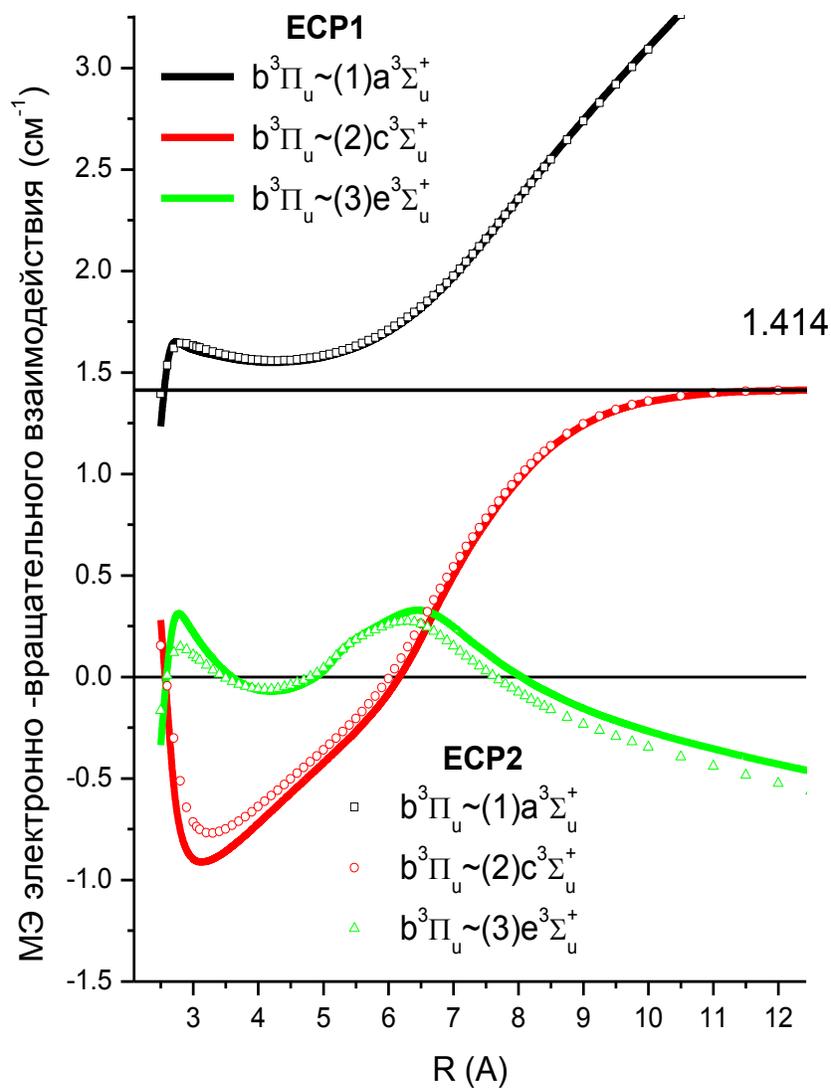


Рис. 3.3: Неэмпирические матричные элементы электронно-вращательного взаимодействия между $b^3\Pi_u$ и $(1-3)^3\Sigma_u^+$ состояниями молекулы Cs_2 , рассчитанные с различными ECP потенциалами: ECP1 согласованный по форме (shape consistent) [179], ECP2 согласованный по энергии (energy consistent) [176]

3.2.2 Асимптотическое поведение МЭНВ и ДМЭП при $R \rightarrow +\infty$

Конкретный вид зависимости электронных МЭ от межъядерного расстояния R очень трудно предсказать заранее, но можно оценить их асимптотическое поведение при $R \rightarrow 0$ и на диссоциационном пределе на основании свойств атомов.

Так как эффективный оператор спин-орбитального взаимодействия (2.5) центрирован на атомах, то на диссоциационном пределе величины как диагональных, так и недиагональных СО матричных элементов могут быть оценены исходя из предположения, что спиновые \mathbf{s}_i и орбитальные \mathbf{l}_i моменты атомов сохраняются, и следовательно

$$\mathbf{H}_{so} \rightarrow \xi_A \mathbf{l}_A \mathbf{s}_A + \xi_B \mathbf{l}_B \mathbf{s}_B \quad (3.16)$$

$$\xi(nl) = \frac{|E_{j_{max}}^{nl} - E_{j_{min}}^{nl}|}{2l + 1}; \quad l > 0 \quad (3.17)$$

где $\xi(nl)$ - параметр спин-орбитального расщепления атома, находящегося в nl состоянии, и который для атомов щелочных металлов известен с высокой точностью на основании прецизионных экспериментальных данных о тонкой структуре [189, 190, 191].

Таким образом, все ненулевые матричные элементы спин - орбитального взаимодействия между состояниями сходящимися к одному и тому же диссоциационному пределу должны асимптотически стремиться к соответствующей константе СО взаимодействия атома (см., например, Рис. 3.2).

В пределе $R \rightarrow 0$, где сохраняется электронный угловой момента объединенного атома, соответствующий ему электронный угловой момент молекулы L становятся хорошим квантовым числом [72]

$$L^\pm \rightarrow \sqrt{L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)}; \quad L^2 \rightarrow L(L+1), \quad (3.18)$$

где $L \equiv L_{AB}$ - угловой момент объединенного атома. Приближение (3.18), которое справедливо, как правило, только для высоковозбужденных ридберговских электронных состояний, получило название *гипотезы Ван-Флека о чистой прецессии* [62, 63].

На диссоциационном пределе, где начинают сохраняться электронные угловые моменты соответствующих атомов, недиагональные матричные элементы углового момента молекулы L^\pm ведут себя следующим образом [65, 74, 75, 76]

•

$$L^\pm(R \rightarrow \infty) = \sqrt{l_A(l_A + 1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)}, \quad (3.19)$$

если взаимодействующие состояния сходятся к одному и тому же диссоциационному пределу, причем только один из атомов имеет нулевой орбитальный момент $l_A > 0$ и $l_B = 0$.

Таблица 3.2: Асимптотические значения матричных элементов электронно-вращательного взаимодействия, вычисленные по уравнению (3.19), между молекулярными состояниями одинаковой мультиплетности, сходящимися к $S - P$ и $P - D$ атомным пределам

Тип перехода	$\Sigma - \Pi$	$\Pi - \Delta$
$P - D$	$\sqrt{6}$	2
$S - P$	$\sqrt{2}$	

•

$$L^{\pm}(R \rightarrow \infty) = R \times \left[\frac{M_B}{M_A + M_B} (E_{n'l'}^A - E_{n''l''}^A) d_{l'l''}^{\Lambda'\Lambda''} \right], \quad (3.20)$$

если существует ненулевой электрический дипольный момент перехода $d_{l'l''}^{\Lambda'\Lambda''}$ одного из атомов, а именно: $l'' = l' \pm 1$.

•

$$L^{\pm}(R \rightarrow \infty) = 0, \quad (3.21)$$

во всех остальных случаях

Таким образом, для состояний, сходящихся к $S - P$ и $P - D$ атомным пределам, неадиабатические матричные элементы углового момента сходятся к отличной от нуля постоянной величине (см. таблицу 3.2). Отметим также, что, согласно формуле (3.20), массинвариантные электронные матричные элементы дипольного момента перехода $d_{l'l''}^{\Lambda'\Lambda''}$ связаны с зависящими от изотопического замещения неадиабатическими электронными матричными элементами электронно-вращательного взаимодействия [74, 75, 76].

Большинство дипольных моментов электронных переходов (ДМЭП) (см. Главу 6, Рис. 6.12, 6.17) стремятся к нулю на диссоциационном пределе. Однако в случае, когда меняются квантовые числа только одного из атомов, а для него дипольный момент перехода разрешен: $l'' = l' \pm 1$, функция дипольного момента молекулярного перехода стремится на бесконечности к определенному (ненулевому) значению:

$$d_{l'l''}^{\Lambda'\Lambda''} = |S_{l'l''}^{\Lambda'\Lambda''} R_{l'l''}|, \quad (3.22)$$

который может быть вычислен согласно формуле (см. Таблица 3.3):

$$S_{l'l''}^{\Lambda'\Lambda''} = (-1)^{\Lambda'} \sqrt{(2l' + 1)(2l'' + 1)} \times \begin{pmatrix} l' & 1 & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & 1 & l'' \\ \Lambda' & k & \Lambda'' \end{pmatrix}, \quad (3.23)$$

Таблица 3.3: Матричные элементы углового момента, вычисленные по уравнению (3.23), для разрешенных по спину дипольных электронных переходов между молекулярными состояниями, сходящимися к $S - P$ и $P - D$ атомным пределам

Тип перехода	$\Sigma - \Sigma$	$\Sigma - \Pi$	$\Pi - \Sigma$	$\Pi - \Pi$	$\Pi - \Delta$
$P - D$	$\frac{2}{\sqrt{15}}$	$-\frac{1}{\sqrt{5}}$	$-\frac{1}{\sqrt{15}}$	$\frac{1}{\sqrt{5}}$	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$
$S - P$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$			

где угловой матричный элемент подчиняется строгому правилу отбора $k = \Lambda'' - \Lambda' = 0; \pm 1$. Радиальный матричный элемент

$$R_{l'l''} = \langle P_{l'} | r | P_{l''} \rangle, \quad (3.24)$$

в случае щелочных металлов, может быть оценен, с высокой степени точности, в рамках одноканальной теории квантового дефекта [192]. Для гомоядерных молекул полученные оценки должны быть умножены на фактор $\sqrt{2}$ для получения корректных (правильно нормированных) величин вероятностей $S - P$ переходов.

3.2.3 Аналитические аппроксимации МЭНВ функций

В отличие от межатомных потенциалов, для аппроксимации большинства неадиабатических матричных элементов часто трудно подобрать простую аналитическую функцию, так как зависимость этих параметров от межъядерного расстояния носит нетривиальный характер (см., например, Рис. 3.1). В этом случае удобно использовать, так называемый, метод «морфирования» неэмпирических поточечных данных [193, 194], основанный на линейном масштабировании искомой функции и(или) радиальной координаты. В случае применения указанной процедуры к матричным элементам спин-орбитального взаимодействия соответствующая «морфированная» СО функция принимает вид:

$$\xi_{so}^{emp}(R) = \xi_{At}^{so} + \tilde{a} \left[\xi_{so}^{ab}(\tilde{b}R) - \xi_{At}^{so} \right], \quad (3.25)$$

где

$$\tilde{a} = \sum_{i=0}^n a_i [y_q^{\text{ref}}]^i; \quad \tilde{b} = \sum_{i=0}^m b_i [y_q^{\text{ref}}]^i$$

- искомые коэффициенты масштабирования, которые, в свою очередь, также могут быть (полиномиальной) функцией межъядерного расстояния. Здесь ξ_{At} – известный из эксперимента фиксированный параметр атомного спин-орбитального взаимодействия.

Следует также заметить, что для спин-орбитальных $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплексов димеров щелочных металлов соответствующие функции СО взаимодействия имеют форму, близкую к виду функции потенциальной энергии (см. Рис. 3.2), поэтому в этом случае наряду с процедурой «морфирования» можно также применять аналитические зависимости типа потенциала Морзе, ЕМО и/или потенциала Гильберта - Гиршфельдера [118]:

$$\xi^{so}(R) = \xi_{At}^{so} - D_e^{so} [2e^{-x} - e^{-2x}[1 + cx^3(1 + bx)]]; x = a(R/R_e^{so} - 1) \quad (3.26)$$

в зависимости от требуемой точности описания и объема имеющихся экспериментальных данных.

3.3 Процедура оптимизации молекулярных параметров

Решение обратной спектральной задачи выполнялось в рамках взвешенного нелинейного метода наименьших квадратов (МНК) путем минимизации функционала [62, 63, 113]

$$\min [\chi_{expt}^2 + \chi_{ab}^2]. \quad (3.27)$$

Первое слагаемое традиционно учитывает отклонение положений рассчитанных уровней энергии от их экспериментальных аналогов:

$$\chi_{expt}^2 = \sum_{j=1}^{N^{expt}} \frac{(E_j^{CC} - E_j^{expt})^2}{w_j^2}, \quad (3.28)$$

здесь N^{expt} – число экспериментальных уровней с энергиями E^{expt} , включенных в процедуру минимизации, E^{CC} – рассчитанное в рамках модели связанных колебательных каналов (СКК) значение энергии ровибронного уровня. Вес каждого уровня, задаваемый в модифицированном виде [114]:

$$w_j^2 = [\sigma_j^{expt}]^2 + \beta(E_j^{CC} - E_j^{expt})^2; \quad \beta \in [0, 1/3], \quad (3.29)$$

позволил не только учесть различную статистическую точность определения экспериментальных данных σ_j^{expt} , но и повысить устойчивость минимизационной процедуры за счет введения весового множителя β к резкому влиянию уровней с возможно неоднозначным отнесением. Вторая часть функционала, связанная с привлечением высокоточных неэмпирических данных,

$$\chi_{ab}^2 = \sum_{j=1}^{N_U^{ab}} \left(\frac{(U^{ab}(R_j) - U^{emp}(R_j))}{\sigma_U^{ab}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{N_{so}^{ab}} \left(\frac{(\xi_{so}^{ab}(R_j) - \xi_{so}^{emp}(R_j))}{\sigma_{so}^{ab}} \right)^2 \quad (3.30)$$

использовалась для контроля экстраполяционных свойств модели в области энергий, выходящей за рамки эксперимента, а также для обеспечения правильного асимптотического поведения матрицы потенциальной энергии при больших и малых межъядерных расстояниях. Привлечение неэмпирических данных позволило устранить не физическое поведение (наклон с положительной производной) отталкивательной ветви эмпирического потенциала слабо чувствительной к используемому набору экспериментальных данных.

Поиск (как правило локального) минимума квадратичного функционала (3.27) осуществлялся модифицированным алгоритмом Левенберга-Марквардта [113], реализованном в пакете программ MINPACK [195]. Для необходимого расчета матрицы Якоби наиболее часто использовался метод численного дифференцирования. Однако, с целью значительного повышения эффективности расчета частных производных энергии уровней по варьируемым параметрам модели также использовались результаты диагональной теоремы Гельмана-Феймана [65], полученные на многокомпонентных (неадиабатических) волновых функциях:

$$\frac{\partial E_j^{CC}}{\partial a_i} = \langle \Phi_j \left| \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial a_i} \right| \Phi_j \rangle. \quad (3.31)$$

Следует отметить, что «типичная» задача оптимизации базировалась на экспериментальном наборе из несколько тысяч ровибронных термов $N^{expt} \sim 10^3$ и содержала несколько десятков варьируемых параметров модели. Очевидная трудоемкость решаемой задачи предъявила весьма «жесткие» требования к степени эффективности процедуры оптимизации в целом. Основные усилия были направлены на повышение эффективности многократного решения системы радиальных уравнений (2.8), которая оказалась наиболее затратной частью вычислений.

Заметное повышение скорости численного решения системы связанных радиальных уравнений (2.8), решающее при его многократном использовании в процессе нелинейной минимизации, удалось достичь с помощью аналитической замены радиальной переменной на ее приведенные аналоги [196, 197]. В частности, использовалась двухпараметрическая \bar{R} , β замена переменной

$$y(R; \bar{R}, \beta) = [1 + (\bar{R}/R)^\beta]^{-1}; \quad \bar{R} > 0, \beta > 1 \quad (3.32)$$

где приведенная координата y определена аналитически на конечном интервале $y \in]0, 1[$.

В новых координатах исходная система R -зависимых уравнений трансформируется к эрмитовой форме:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \mathbf{G} \left(\frac{d^2 \Psi}{dy^2} \right) \mathbf{G} = [\mathbf{I}E^{CC} - \mathbf{V} + \mathbf{I}f] \Psi, \quad (3.33)$$

где $\mathbf{G} = \mathbf{I}g$ диагональная матрица, $\Psi = \frac{\Phi}{\sqrt{g}}$ и

$$g \equiv \frac{dy}{dR} = \frac{\beta}{\bar{R}} y^{1-\frac{1}{\beta}} (1-y)^{1+\frac{1}{\beta}} > 0 \quad (3.34)$$

$$f = \frac{1-\beta^2}{4\bar{r}^2} \left(\frac{1-y}{y} \right)^{\frac{2}{\beta}}, \quad (3.35)$$

причем система модифицированных уравнений оказывается тождественно равна исходной (2.8).

В соответствии с хорошо известной квазиклассической аппроксимацией [64] оптимальная замена $y(R)$ должна иметь первую производную dy/dR близкую к минимуму функции классического момента

$$k(R) = \sqrt{2\mu|E - U|}/\hbar \quad (3.36)$$

в классически разрешенной области движения. Следовательно, оптимальные параметры замены \bar{r} и β для низших колебательных уровней энергии могут быть оценены из условий

$$\frac{d^i g}{dR^i} = \frac{d^i k}{dR^i} \Big|_{R=R_e} \quad i = 0, 1, 2 \quad (3.37)$$

ведущих, в рамках модели гармонического осциллятора к:

$$\beta \approx \sqrt{1 + \frac{\omega_e}{B_e(2v+1)}}; \quad \bar{R} \approx R_e \left(\frac{\beta+1}{\beta-1} \right)^{\frac{1}{\beta}}. \quad (3.38)$$

Начальные параметры замены уточнялись затем путем минимизации суммарной ошибки дискретизации

$$\min \sum_{j=1}^{N_{expt}} \frac{|\Delta E_j^{CC}|^2}{N_{obs} - 2} \quad (3.39)$$

Результирующая система модифицированных радиальных уравнений решалась затем на конечном отрезке в рамках центральной пяти точечной конечно-разностной схемы (FD5) с постоянным шагом разбиения интервала интегрирования h [198]. Для итерационного поиска собственных значений и собственных векторов результирующей симметричной ленточной матрицы использовался метод Ланцоша, реализованный в пакете программ ARPACK в рамках так называемой «сдвиг + обращение» спектральной моде [199]. Экстраполяция Ричардсона получаемых энергий к бесконечному числу точек сетки осуществлялась в настоящей работе двумя альтернативными путями. Это, прежде всего традиционный путь через вычисление энергий с двумя различными шагами интегрирования $E_{j,1}^{CC}$ и $E_{j,2}^{CC}$, с последующей экстраполяцией к нулевому шагу

$$E_j^{CC}(h \rightarrow 0) \approx E_{j,2}^{CC} + \Delta E_j^{CC}; \quad \Delta E_j^{CC} = \frac{E_{j,2}^{CC} - E_{j,1}^{CC}}{(N_1/N_2)^4 - 1} \quad (3.40)$$

предполагая h^4 -зависимость ошибки дискретизации.

Кроме того, поправка к энергии, справедливая для 5-ти точечной конечно-разностной схемы - $\Delta E_{FD5}(h)$, была выражена явным образом через определенный интеграл [206]:

$$\Delta E_{FD5}(h) = \frac{h^2}{2\mu} \left(\frac{h^4}{90} \right) \times \sum_{i=1}^M \int_0^1 \left[\frac{d^3[\sqrt{dy/dr}\phi_i(y)]}{dy^3} \right]^2 dy \quad (3.41)$$

Используемая в работе численная процедура позволила достичь требуемой точности поиска собственных значений энергии E_j^{CC} порядка 0.001 см^{-1} ограничиваясь только $N = 1500 - 2000$ равномерно распределенными точками интегрирования. Кроме того, такая замена переменных, в силу ее аналитичности, не вносит никаких численных погрешностей в решение модифицированной системы уравнений (3.33). Для достижения аналогичной точности расчета энергий требуется приблизительно в 3.5 раза больше число точек при использовании традиционной радиальной координаты $R \in]0, +\infty[$.

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

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

Итерационный характер решения прямой и обратной спектральных задач оказался необходим не только для получения прецизионных параметров, но и для однозначного отнесения экспериментальных данных. Смешение электронных состояний проявляется в сильных нерегулярностях колебательно-вращательной структуры спектров, вызывая серьезные проблемы в их 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 выполнения процедур решения прямой и обратной задач. Предсказанные на i -итерации частоты и интенсивности ровибронных переходов использовались сначала для отождествления новых линий в экспериментальном спектре, а затем уже полученные энергии новых ровибронных термов включались в решение обратной задачи на $(i + 1)$ -стадии.

Внутримолекулярные взаимодействия проявляются в той или иной степени во всех экспериментально наблюдаемых молекулярных характеристиках [37, 38] и их совместное описание в рамках единой модели является задачей моделирования структурно - динамических характеристик возбужденных электронных состояний. При проведении «глобального» неадиабатического анализа [37] конкретных систем кроме разработки наиболее полной, физически обоснованной, модели, всегда необходимо решить еще два вопроса: (1) какие МЭ гамильтониана и в какой функциональной форме надо включить в анализ и (2) какие экспериментальные и/или расчетные данные надо использовать для получения параметров модели, позволяющих достичь необходимого уровня точности описания и прогнозирования рассматриваемых свойств системы.

В данной работе в оптимизационной процедуре использовалась прецизионная экспериментальная информация о положениях ровибронных уровней энергий. Экспериментальные распределения относительных интенсивностей в колебательной структуре спектров ЛИФ не использовались, так как точность их измерений не превышала 5-15%, что не сопоставимо с суб-доплеровской точностью измерений частот ровибронных переходов и определению соответствующих энергий. Однако сравнение рассчитанных относительных интенсивностей с экспериментальными данными представляет

собой независимый (и весьма чувствительный) тест на адекватность 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, прежде всего *ab initio* функций дипольных моментов переходов. Следует также подчеркнуть, что детальный анализ распределений интенсивностей в спектрах ЛИФ подтверждает однозначное колебательное отнесение взаимно возмущенных состояний. Это является необходимым условием физически корректного проведения процедуры минимизации, поскольку абсолютная точность определения электронно-колебательной энергии с помощью неэмпирических функций ПЭ возбужденных состояний, являющихся начальными параметрами модели, не превышает, как правило, нескольких колебательных квантов.

4 Анализ низколежащих синглет - триплетных комплексов молекул NaRb, NaCs, KCs и Cs₂

В данной главе представлены результаты прецизионного неадиабатического анализа возмущенных ровибронных уровней низколежащих синглетных и триплетных состояний, сходящихся ко второму диссоциационному пределу n^2S+m^2P гетероядерных молекул NaRb, NaCs, KCs, а также гомоядерного димера Cs₂. 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 димеров щелочных металлов 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 [9, 35, 5, 30].

Основная идея их использования для индуцированных лазерным излучением (вынужденных) переходов на низший ровибронный уровень основного синглетного $X^1\Sigma^+$ состояния $v''_X = 0; J''_X = 0$ заключается в следующем. В процессе столкновения холодных атомов образуются поступательно - вращательно холодные атомные пары со средним межъядерным расстоянием $\sim 15 - 20 \text{ \AA}$. Для этих слабосвязанных квазимолекул возможны эффективные процессы накачки (PUMP), которые соответствуют разрешенным по спину, вертикальным триплет - триплетным переходам с высоковозбужденных колебательных уровней основного триплетного $a^3\Sigma^+(N''_a = 0)$ состояния, лежащих вблизи основного диссоциационного предела (см. например, $K(4^2S)+Cs(6^2S)$ на Рис. 1.1 и $Na(3^2S)+Rb(5^2S)$ на Рис. 4.2), на возбужденные колебательные уровни триплетных состояний $b^3\Pi; c^3\Sigma^+(v'; J' = 1)$ в области их правой поворотной точки. Промежуточные уровни триплетных $b^3\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояний смешаны с ближайшими синглетными $A^1\Sigma^+$ и $B^1\Pi$ состояниями за счет сильного спин - орбитального взаимодействия. Таким образом, становятся возможными (разрешенными по спину) синглет - синглетные переходы в области левой поворотной точки $A^1\Sigma^+; B^1\Pi(v'; J' = 1)$ состояний на основной $X^1\Sigma^+(v''_X = 0; J''_X = 0)$ ровибронный уровень в результате процесса спонтанного или вынужденного (рамановского) испускания (DUMP). Как было показано в работах [14, 15, 5, 30] при правильно организованной временной последовательности лазерных импульсов накачки - испускания (PUMP-DUMP) эффективность такой двухуровневой схемы вынужденного рамановского адиабатического перехода (STIRAP) может достигать ста процентов.

4.1 Модельный гамильтониан

Детальный анализ всех 4-х электронных состояний, принадлежащих к $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \sim c^3\Sigma^+ \sim B^1\Pi$ комплексам, рассматриваемых димеров в максимально широкой области электронно - колебательного возбуждения требует решения системы связанных радиальных уравнений (2.8) с матрицей потенциальной энергии, соответствующей шести связанным состояниям (см. Ур. 2.33, 2.34). Напомним, что два дополнительных канала возникают за счет спин - орбитального расщепления триплетного $b^3\Pi$ состояния на $\Omega = 0, 1, 2$ компоненты. Для решения этой задачи, прежде всего, необходима прецизионные данные об энергии ровибронных уровней, относящихся ко всем электронным состояниям. В настоящее время такая информация для $B^1\Pi$ состояния весьма фрагментарна [148, 151, 186], а для $c^3\Sigma^+$ состояния практически отсутствует. Однако легко заметить, что $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояния лежат в более высокой области энергий возбуждения, чем $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi$ (см., например, Рис. 1.1 и 4.2), которые пересекаются между собой вблизи дна $A^1\Sigma^+$ состояния. Более того, согласно строгому правилу отбора $\Delta\Omega = 0$, $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояния оказывают влияние на синглетное $A^1\Sigma^+$ состояние только косвенным образом, а именно через уровни $\Omega = 1$ компоненты триплетного $b^3\Pi$ состояния (см. Ур.2.33). В этой ситуации, взаимодействия низколежащих уровней $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса с высоколежащими уровнями $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояний можно рассматривать как слабое возмущение.

Таким образом, доминирующим внутримолекулярным эффектом, вызывающим сильное (часто практически полное) смещение уровней синглетного $A^1\Sigma^+$ и триплетного $b^3\Pi$ 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» (Таблица 4.1):

$$\gamma_{so} = \frac{\sqrt{2}\xi_{Ab}^{so}(R_c) [\omega_e^A + \omega_e^b]}{2\omega_e^A\omega_e^b}, \quad (4.1)$$

где ω_e^A и ω_e^b - частоты гармонических колебаний диабатических $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояний, а ξ_{Ab}^{so} - величина спин - орбитального взаимодействия в точке их пересечения R_c . Очевидно, что чем больше величина параметра γ_{so} , тем больше величина смещения уровней, а его близость к единице указывает на строго промежуточный **а-с** характер случая связи по Гунду.

Таблица 4.1: Частоты гармонических колебаний ω_e^A и ω_e^b для $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояний, рассчитанные через вторые производные *ab initio* функций ПЭ в точке равновесия $R = R_e$; неэмпирический МЭ спин - орбитального взаимодействия ξ_{Ab0}^{so} в точке пересечения R_c адиабатических потенциальных кривых; параметр спин-орбитальной «неадиабатичности» γ_{so} (см. Ур. 4.1). Значения ω_e^A , ω_e^b и ξ_{Ab0}^{so} в см^{-1} , R_c в Å , γ - безразмерная величина.

Молекула	ω_e^A	ω_e^b	$\xi_{Ab}^{so}(R_c)$	γ_{so}
NaRb	64.9	106.0	40 (4.1)	0.70
NaCs	60.1	100.3	95 (4.5)	1.78
KCs	51.8	71.6	80 (5.1)	1.88
Cs ₂	33.0	42.6	113(5.7)	4.23

Учитывая это обстоятельство и пренебрегая спин - вращательным взаимодействием между различными $\Omega = 0, 1$ и 2 компонентами триплета $b^3\Pi$, матрицу ПЭ $\mathbf{V}(R; \mu, J)$ для $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi$ состояний можно ограничить размером 2×2 . При этом диагональные матричные элементы (МЭ) усеченной матрицы имеют вид:

$$\begin{aligned} V_{1\Sigma^+} &= U_{1\Sigma^+}(R) + B(R)(X + 2) \\ V_{3\Pi_0} &= U_{3\Pi_0}(R) + B(R)(X + 2), \end{aligned} \quad (4.2)$$

где $X \equiv J(J + 1)$, $U_i(R)$ - адиабатические кривые потенциальной энергии синглета и $\Omega = 0$ компоненты триплета, соответственно. Недиагональный МЭ спин-орбитального взаимодействия равен

$$V_{1\Sigma^+-3\Pi_0} = -\sqrt{2}\xi_{Ab}^{so}(R) \quad (4.3)$$

Дальнейший учет более слабого электронно - вращательного взаимодействия с $\Omega = 1$ и $\Omega = 2$ компонентами $b^3\Pi$ состояния приводит к матрицам ПЭ размером 3×3 и 4×4 , соответственно, с дополнительными диагональными МЭ вида

$$\begin{aligned} V_{3\Pi_1} &= U_{3\Pi_0}(R) + A^{so}(R) + B(R)(X + 2) \\ V_{3\Pi_2} &= U_{3\Pi_0}(R) + 2A^{so}(R) + B(R)(X - 2), \end{aligned} \quad (4.4)$$

где $A^{so}(R)$ - электронный матричный элемент спин - орбитального взаимодействия, вызывающий, в первом приближении, эквидистантное расщепление между различными $\Omega = 0, 1, 2$ компонентами триплетного $b^3\Pi$ состояния. В этом случае недиагональные МЭ зависят от вращательного квантового числа J в явном виде

$$\begin{aligned} V_{3\Pi_0-3\Pi_1} &= -B(R)\sqrt{2X} \\ V_{3\Pi_1-3\Pi_2} &= -B(R)\sqrt{2(X - 2)} \end{aligned} \quad (4.5)$$

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

Расширение матрицы ПЭ приводит к необходимости рассмотрения взаимодействия всех Ω компонент $b^3\Pi$ состояния с удаленными $^3\Pi_1$, $^3\Sigma^+$ и $^1\Pi$ состояниями (см. Ур.2.33). Регулярное спин-орбитальное взаимодействие между ними можно учесть феноменологически, заданием неэквидистантного расщепления между различными $\Omega = 0, 1, 2$ компонентами триплетного $b^3\Pi$ состояния $A^{so} \neq A_{01}^{so} \neq A_{12}^{so}$:

$$\begin{aligned} V_{3\Pi_1} &= U_{b_0}(R) + A_{01}^{so}(R) + B(R)[X + 2], \\ V_{3\Pi_2} &= U_{b_0}(R) + A_{01}^{so}(R) + A_{12}^{so}(R) + B(R)[X - 2]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

4.2 Экспериментальные уровни энергии

Анализ энергетических свойств $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплексов рассматриваемых димеров щелочных металлов базировался, прежде всего, на прецизионной экспериментальной информации о значениях энергий ровибронных уровней, полученной из анализа спектров лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ), зарегистрированных на фурье-спектрометре высокого разрешения в ближней инфракрасной и видимой части спектра. Эти эксперименты были выполнены в *международном лазерном центре Латвийского Университета* (директор проф. Р.С.Фербер)

Для получения спектров ЛИФ с участием ровибронных уровней $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплексов использовались две схемы лазерного возбуждения (см. Рис. 1.1, 4.2), реализованных с помощью перестраиваемых диодных лазеров и кольцевых лазеров на красителях.

- **Схема I.** Прямое возбуждение ровибронных уровней исследуемых комплексов с низколежащих уровней основного электронного состояния: $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$. Реализация данной схемы дает преимущественно информацию о фиксированных колебательных уровнях энергии $A \sim b$ комплекса в широком диапазоне вращательных состояний, заселяемых за счет процессов столкновительной релаксации.
- **Схема II.** Возбуждение ровибронных уровней более высоколежащих электронных состояний $X^1\Sigma^+ \rightarrow (3, 4)^1\Sigma^+; (2, 3)^1\Pi; (1)^3\Delta$ с последующей флуоресценцией на ровибронные уровни $A \sim b$ комплекса. Анализ спектров ЛИФ, полученных по второй схеме возбуждения, дает, в основном, информацию о наборе колебательных состояний $A \sim b$ комплекса с фиксированными значениями вращательного квантового числа.

Для выполнения однозначного вращательного отнесения уровней $A \sim b$ комплекса в обеих схемах сначала анализировалась колебательно - вращательная структура соответствующих спектров ЛИФ в основное $X^1\Sigma^+$ электронное состояние. Необходимая прецизионная информация об энергии ровибронных термов $X^1\Sigma^+$ состояния всех обсуждаемых димеров была получена либо из набора молекулярных постоянных заданных в виде рядов Данхема [143], либо из численного решения одноканального радиального уравнения Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar^2 d^2}{2\mu d R^2} + U_X(R) + \frac{J''(J'' + 1)}{2\mu R^2} \right) \chi_{v''}^{J''}(R) = 0, \quad (4.7)$$

с соответствующим высокоточным эмпирическим потенциалом $U_X(R)$ заданным в аналитической и/или табличной форме [58, 61, 144, 146].

Прецизионные наборы эмпирических значений ровибронных термов $A \sim b$ комплекса в широком диапазоне энергий колебательного возбуждения и вращательных квантовых чисел были определены путем тривиального сложения или вычитания измеренных

волновых чисел переходов с рассчитанными значениями ровибронных термов основного или высоковозбужденных состояний. На Рис. 4.1 представлен пример такой экспериментальной информации, полученной для молекулы KCS, которая состоит из 6341 значений энергий ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса в области энергий $E \in [10040, 13250]$ см^{-1} и вращательных квантовых чисел $J \in [7, 225]$.

Погрешность в определении значений энергий ровибронных термов $A \sim b$ комплекса, используемых при решении обратной спектральной задачи, определяется тремя факторами:

- точностью измерения волновых чисел переходов на фурье-спектрометре высокого разрешения, которая составляла $0.003\text{-}0.005 \text{ см}^{-1}$;
- точностью величин энергий ровибронных термов, рассчитанных для основного $X^1\Sigma^+$ и возбужденных $(3, 4)^1\Sigma^+$ состояний. Она определяется, в свою очередь, систематической погрешностью в потенциале и составляет порядка $0.003\text{-}0.01 \text{ см}^{-1}$;
- эффектом Доплера, верхняя граница которого составляет для данных молекул и эксплуатируемых температур приблизительно $0.01\text{-}0.02 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, абсолютная точность определения энергий ровибронных уровней для рассматриваемых комплексов лимитируется сверху эффектом Доплера, а снизу разрешающей силой фурье-спектрометра.

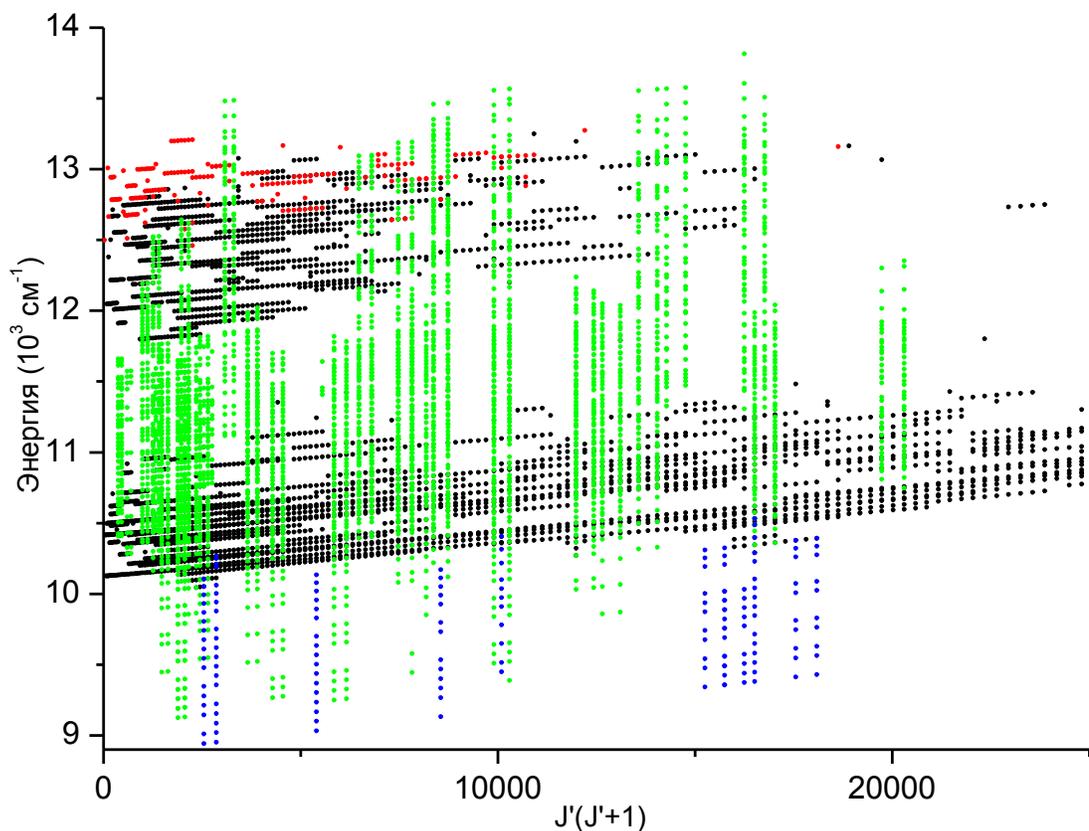


Рис. 4.1: Массив экспериментальных данных энергий ровибронных уровней $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса молекулы $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$, полученный в международном лазерном центре Латвийского Университета [213, 220]. Черные и красные точки соответствуют эксперименту по прямому возбуждению $X \rightarrow A \sim b$. 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.

4.3 $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекс NaRb

Для димера NaRb величина спин - орбитального взаимодействия в синглет-триплетном $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплексе определяется прежде всего константой СО расщепления атома Rb в 5^2P состоянии ξ_{Rb}^{so} , которая составляет, согласно экспериментальным данным, величину 79.20 см^{-1} [190]. Величина параметра «неадиабатичности» γ_{so} оказывается, таким образом, чуть меньше единицы (см. Таблицу 4.1), так как значение функции ξ_{Ab}^{so} вблизи точки пересечения адиабатических кривых R_c сопоставимо по величине с колебательными квантами изолированных A и b состояний:

$$\xi_{Ab}^{so}(R_c) \cong \sqrt{\omega_e^A \omega_e^b}. \quad (4.8)$$

Величина спин - орбитального расщепления между компонентами триплетного состояния сопоставима (вблизи равновесного межъядерного расстояния триплетного состояния R_e) с электронно - вращательными матричными элементами (см. Ур.(4.5))

$$A^{so}(R_e) \cong B_b(R_e) \sqrt{2J(J+1)} \quad (4.9)$$

при $J \approx 45$ (см. Рис. 4.5b).

В первых экспериментальных исследованиях $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса молекулы NaRb, выполненных при анализе спектров возбуждения титан-сапфировым лазером, были получены энергии колебательных уровней в ограниченном интервале $A^1\Sigma^+(6 \leq v_A^* \leq 21)$ с низкими значениями вращательных квантовых чисел $J \in [8, 23]$. Учитывая этот диапазон квантовых чисел, анализ полученных ровибронных термов был выполнен нами [183] в рамках простейшей 2-х канальной модели (Ур. (4.2) и (4.3)), рассматривающей только прямое СО взаимодействие $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояний. Для обоих состояний были использованы эмпирические функции потенциальной энергии, заданные в виде поточечных потенциалов, генерируемых на основе наборов варьируемых молекулярных постоянных методом Ридберга-Клейна-Риса (так называемые РКР-потенциалы). Несмотря на то, что результирующие молекулярные параметры позволили воспроизвести нерегулярную колебательно-вращательную структуру спектров, погрешность описания отдельных ровибронных уровней энергии достигала $0.3\text{-}0.5 \text{ см}^{-1}$, что было явно хуже экспериментальной точности измерений 0.003 см^{-1} .

В результате дальнейших исследований фурье-спектров лазерно-индуцированной флуоресценции (см. Рис. 4.2), 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 в диапазоне вращательных $J \in [4, 163]$ и колебательных $v_A \in [0, 49]$ квантовых чисел димеров NaRb наиболее распространенного изотопного состава $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$ и $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$.

Принципиальное расширение области наблюдаемых колебательных энергий и регистрация основного (низшего по энергии) колебательного уровня $v_A = 0$ стало возможным, в основном, благодаря спектрам ЛИФ с высоковозбужденных уровней на ровибронные уровни $A \sim b$ комплекса (так называемая схема II). Однако, локальные

взаимодействия в исследуемых состояниях, приводящие к нерегулярному характеру изменений энергий колебательно - вращательных термов (см. детали на Рис. 4.3), вызвали определенные трудности в однозначном колебательном отнесении наблюдаемых переходов. Более 400 оригинальных значений ровибронных энергий в окончательном массиве экспериментальных данных удалось получить только благодаря предварительным оценкам, полученным в рамках метода СКК при итерационном решении прямой спектральной задачи (Глава 3).

При прямом возбуждении ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса их смешанный (возмущенный) характер приводит к тому, что в спектрах ЛИФ появляются две группы P и R вращательных линий, соответствующих переходам с компонент, имеющих преимущественно синглетный или триплетный характер, соответственно (см. Рис. 4.4). Такая экспериментальная информация оказалась очень полезной для однозначного спектроскопического анализа возмущенных состояний, так как энергии именно возмущенных термов наиболее чувствительны как к функции СО взаимодействия ξ_{Ab}^{so} , так и к функции потенциальной энергии «темнового» триплетного $b^3\Pi$ состояния.

Область исследованных энергий колебательного возбуждения и вращательных квантовых чисел позволила ограничиться 4-х канальной схемой задаваемой уравнениями (4.4) и (4.5), где в качестве начальных приближений были взяты литературные данные об *ab initio* функциях потенциальной энергии [165] и рассчитанные нами функции спин-орбитального взаимодействия [183]. Так как в эксперименте наблюдались преимущественно переходы с участием только $b^3\Pi_0$ компоненты в процедуре нелинейного МНК удобнее использовать эффективный квазирелятивистский потенциал $U_{b0}(R)$ принадлежащий $\Omega = 0$ -компоненте триплетного $b^3\Pi$ состояния, полученный как

$$U_{3\Pi_0} = U_{3\Pi}(R) - A^{so}(R). \quad (4.10)$$

Масс-инвариантные функции потенциальной энергии для взаимодействующих $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ электронных состояний были аппроксимированы гибридным потенциалом с кусочно - гладкими зависимостями в различных от областях межъядерных расстояний, а именно:

$$U_l(0 < R < R_l) = \frac{A_l}{R^{\alpha_l}} + B_l \quad (4.11)$$

$$U_r(R > R_r) = T^{dis} - U_{ex} - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} \quad (4.12)$$

$$U_{ex} = A_r R^{\alpha_r} e^{-\beta_r R}$$

$$U_G(R_l \leq R \leq R_r) = T^{dis} - D_e y [2 - y] \quad (4.13)$$

$$y = \left(\frac{R_e}{R} \right)^p \left(1 + \sum_{i=1}^N a_i x_p^i \right),$$

где приведенная координата x_p

$$x_p = \frac{(R/R_e)^p - 1}{(R/R_e)^p + 1}; \quad x_p \in] - 1, 1[\quad (4.14)$$

Здесь D_e - глубина потенциальной ямы, R_e - равновесное межъядерное расстояние, U_{ex} - обменный потенциал, T^{dis} - диссоциационный предел относительно минимума основного электронного состояния. Для обоих состояний величины T^{dis} были рассчитаны следующим образом:

$$\begin{aligned} T_{b0}^{dis} &= D_e^X + \Delta E_{Rb} + \xi_{Rb}^{so} \\ T_A^{dis} &= T_{b0}^{dis} + \xi_{Rb}^{so}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

где использованы хорошо определенные из эксперимента величины: энергии диссоциации основного электронного $X^1\Sigma^+$ состояния $D_e^X = 5030.502 \text{ см}^{-1}$ [59], энергии атомного перехода $5^2P_{1/2} - 5^2S_{1/2}$ для атома рубидия $\Delta E_{Rb} = 12578.8741 \text{ см}^{-1}$ [200] и величины спин-орбитального (дублетного) расщепления атома Rb в 5^2P состоянии $\xi_{Rb}^{so} = [E_{2P_{3/2}} - E_{2P_{1/2}}]/3$ [200]. Такой выбор фиксированных параметров гарантирует правильное поведение варьируемых функций ПЭ на диссоциационном пределе.

Показатель степени $p > 1$ приведенной координаты x_p рассматривается здесь также как варьируемый параметр, который не связан с фиксированными значениями показателя степени $n = 6, 8$ дальнедействующей части потенциала. Только функция U_G , представляющая собой модифицированный потенциал Груэбля (3.1), может быть определена непосредственно из имеющихся экспериментальных данных, так как правая и левая точки сшивания R_r, R_l были выбраны вне области экспериментально наблюдаемых энергий (см. Рис. 4.5). По этой причине величины дисперсионных коэффициентов C_6, C_8 для обоих электронных состояний были фиксированы на значениях, определенных из нерелятивистских расчетов *ab initio* [135, 138].

Обменная функция $U_{ex}(R)$ для обоих потенциалов служила исключительно для гладкой сшивки дальнедействующей части потенциала и аналитической функции U_G . Для этого использовались по три варьируемых параметра для каждой функции U_{ex} и U_l , определяемые из граничных условий:

$$\frac{d^i U_{l,r}}{dR^i} = \frac{d^i U_G}{dR^i} \Big|_{R=R_{l,r}}; \quad i = 0, 1, 2 \quad (4.16)$$

Для аналитической аппроксимации функций СО взаимодействия A^{so} и ξ_{Ab}^{so} использовалась простая трехпараметрическая зависимость:

$$V(R) = \xi_{Rb}^{so} - D^{so} e^{-\beta^{so}(R-R^{so})^2/2R}, \quad (4.17)$$

обеспечивающая правильное асимптотическое поведение спин-орбитальных функций на диссоциационном пределе.

В минимизационной процедуре одновременно использовались экспериментальные данные о ровибронных энергиях обоих изотопологов Na^{85}Rb и Na^{87}Rb [197]. В Таблицах 10.1 и 10.2 приложения приведены результирующие значения масс-инвариантных параметров функций потенциальной энергии для $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ электронных состояний и функций СО взаимодействия A^{so} и ξ_{Ab}^{so} , которые в рамках предложенной модели описывают 2311 значений ровибронных уровней энергии $A \sim b$ комплекса со стандартным квадратичным отклонением (SD) 0.012 см^{-1} , что близко к верхней оценки эффекта Доплера 0.01 см^{-1} . Соответствующие функции ПЭ и СО взаимодействия представлены на Рис. 4.5. Полная численная информация об экспериментальных и рассчитанных энергиях ровибронных термов $A \sim b$ комплекса, а также поточечное представление полученных функций $U_A(R)$, $U_{b0}(R)$, A^{so} и ξ_{Ab}^{so} дана в электронном приложении (EPAPS) к работе [197].

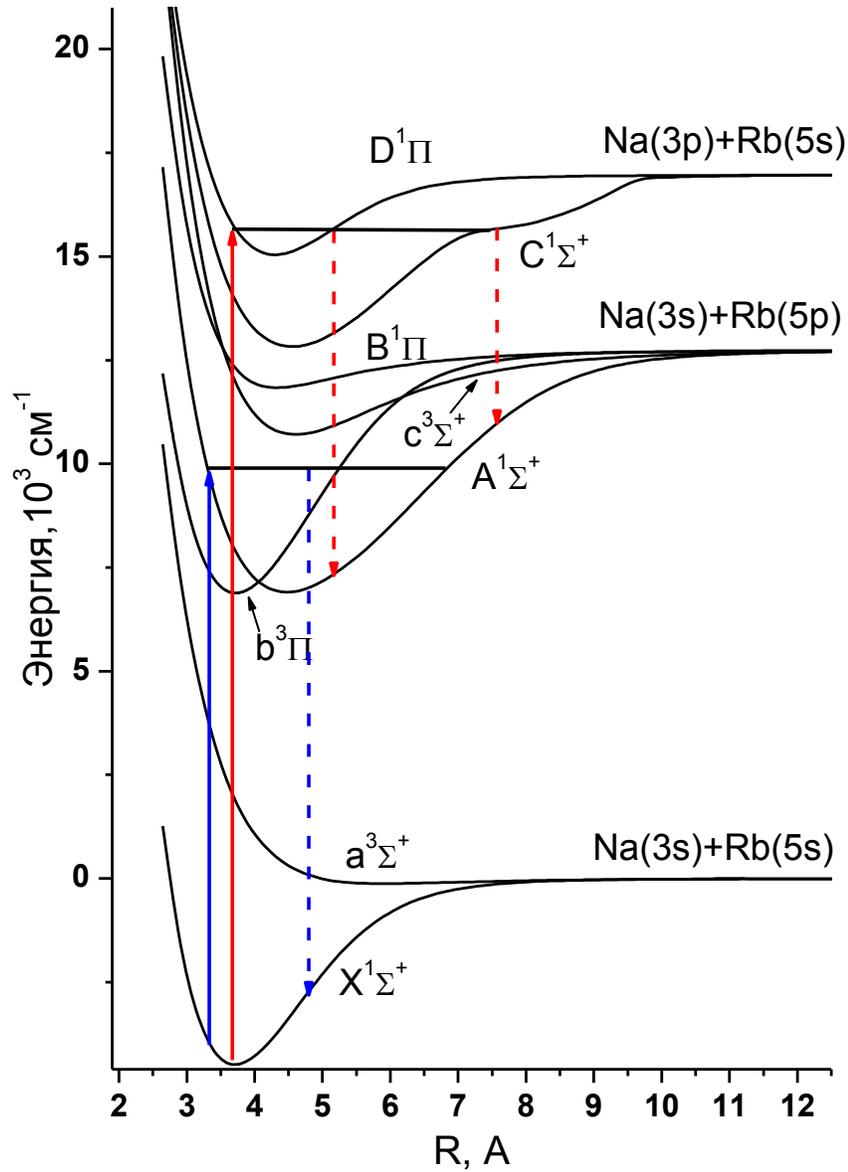


Рис. 4.2: Схема электронных состояний молекулы NaRb по данным расчетов *ab initio* [165]. Синие стрелки показывают схему прямого лазерного возбуждения ровибронных уровней $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса, красные- спектры ЛИФ с высоковозбужденных электронных состояний $C^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$ и $D^1\Pi \rightarrow A \sim b$.

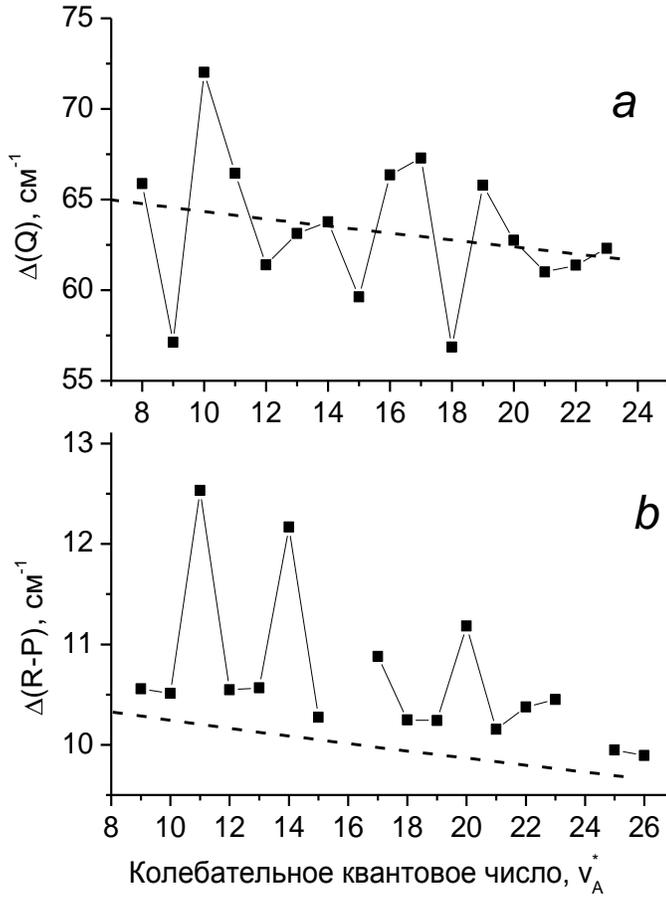


Рис. 4.3: Локальные возмущения (нерегулярности) в колебательно - вращательной структуре спектра ЛИФ молекулы Na^{85}Rb . (а) Колебательный интервал $\Delta(Q) = \nu(v_A^*, J'' = 25) - \nu(v_A^* + 1, J'' = 25)$ в прогрессии $D^1\Pi(v' = 12, J' = 25 \rightarrow A^1\Sigma^+(v_A^*, J'' = 25))$. (б) Вращательный интервал $\Delta(R - P) \approx B_{v_A^*}(4J'' + 2)$ в прогрессии $D^1\Pi(v' = 13, J' = 56 \rightarrow A^1\Sigma^+(v_A^*, J'' = 57, 58))$. Пунктирные линии соответствуют адиабатическому поведению соответствующих зависимостей.

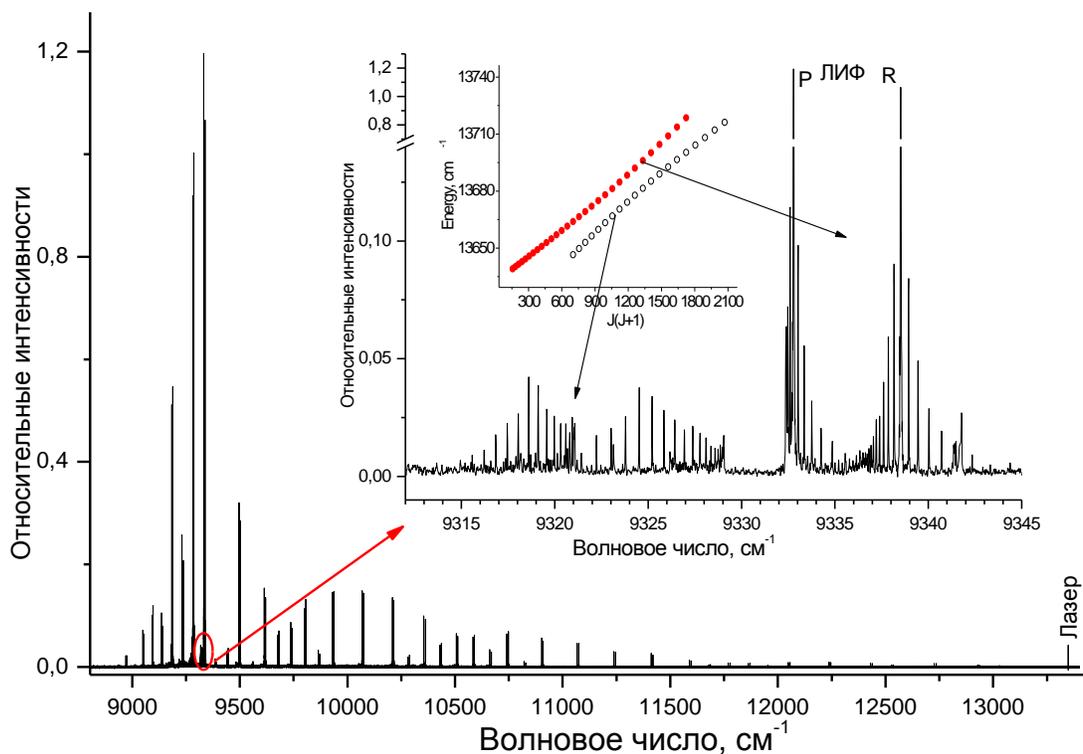


Рис. 4.4: Спектр ЛИФ изотополога Na^{85}Rb , полученный при возбуждении $X^1\Sigma^+(v_X'' = 2, J_X'' = 30) \rightarrow A^1\Sigma^+(v_A^* = 30, J_A' = 31)$ перехода. Детально показаны P и R сателлитные линии (вызванные столкновительной релаксацией), соответствующие «материнским» переходам $(v_A^* = 30, J_A' = 31) \rightarrow (v_X'' = 51, J_X'' = 30, 32)$ (вызванные прямым лазерным возбуждением). Красные точки (правая группа линий) соответствуют ровибронным уровням, имеющим преимущественно синглетный характер, прозрачные (левая группа линий) – уровням с триплетным характером [197].

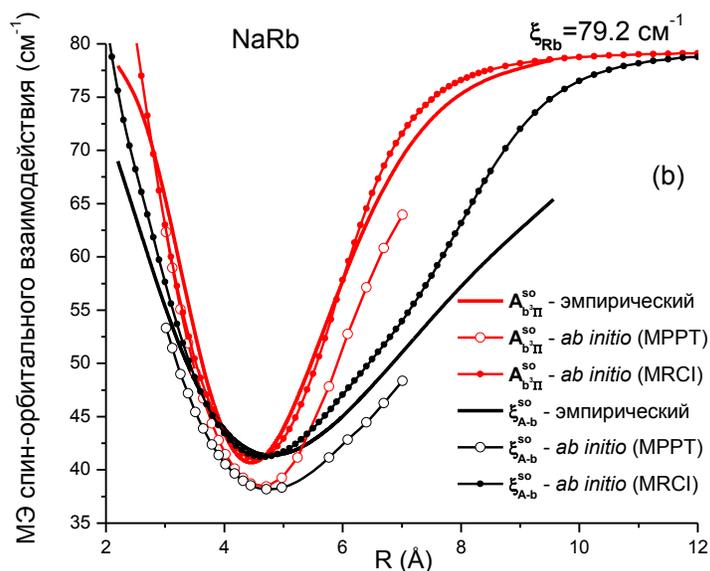
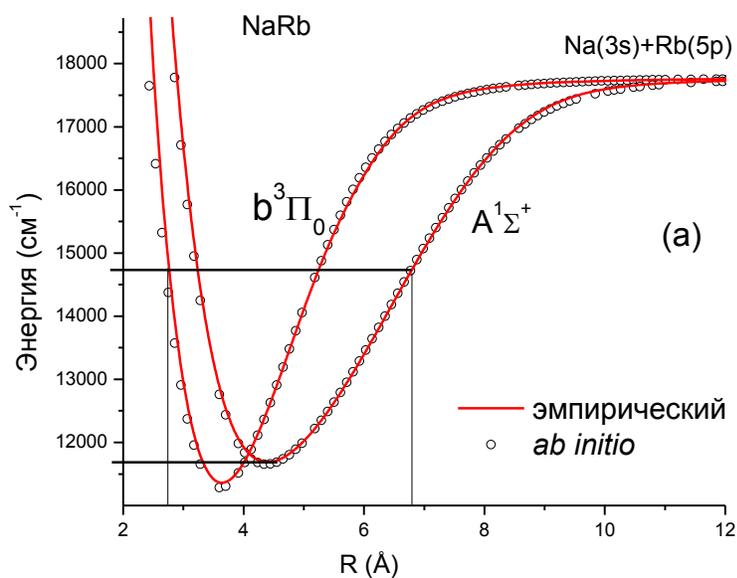


Рис. 4.5: (а) Эмпирические [197] и *ab initio* [165] функции потенциальной энергии для $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ электронных состояний состояний NaRb. Горизонтальные линии показывают экспериментально исследованную область энергий. (б) Функции спин-орбитального взаимодействия для $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса NaRb [183, 197].

4.4 $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекс NaCs

Для молекулы NaCs функция спин - орбитального взаимодействия $\xi_{Ab}^{so}(R)$ между $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояниями в 2.5 раза больше, чем в аналогичном комплексе NaRb (см. Рис. 4.5 и 4.8), так как определяется СО расщеплением атома Cs в 6^2P состоянии (184.68 см^{-1} [139]). В области пересечения адиабатических кривых взаимодействующих состояний значение СО функции составляет $\xi_{Ab}^{so} \approx 95 \text{ см}^{-1}$, что сравнимо по величине с оценками частот гармонических колебаний изолированных A и b состояний: $\omega_e^A \approx 60 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_e^b \approx 100 \text{ см}^{-1}$ (см. Таблицу 4.1). Соответствующий параметр спин - орбитальной связи γ_{so} больше единицы, что свидетельствует о почти полном «смещении» 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 установления однозначной колебательной нумерации.

Экспериментальные данные для димера NaCs были получены с использованием обеих схем возбуждения (см. Рис. 4.6). Несмотря на осложненную $A \sim b$ «смещением» структуру ровибронных термов (см. Рис. 4.7), их вращательное отнесение было выполнено однозначно на основе прецизионного знания эмпирического потенциала для основного $X^1\Sigma^+$ состояния [142]. Из вращательно отождествленных 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 вращательных квантовых чисел $J' \in [5, 151]$, лежащих в области энергий электронно-колебательного возбуждения $E_{A \sim b} \in [10577, 13688] \text{ см}^{-1}$. Важно отметить, что экспериментальные данные включали информацию об основном колебательном уровне $v_A = 0$ синглетного A -состояния. Для упрощения проведения колебательного отнесения на предварительных этапах в процедуру минимизации включались только энергии низколежащих уровней $A \sim b$ комплекса, полученные из анализа $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+$ спектров ЛИФ. Затем, уточненные параметры модели использовались для предсказания высоколежащих колебательных уровней $A \sim b$ комплекса и однозначного отнесения прогрессий ЛИФ, начинающихся с возбужденного состояния $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$. Полученные таким образом дополнительные ровибронные термы были включены в заключительную процедуру решения обратной спектральной задачи.

Из-за доминирующего влияния атома Cs для димера NaCs величины СО взаимодействий между всеми 4-мя электронными состояниями $A^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $b^3\Pi$ и $c^3\Sigma^+$, сходящимися ко второму диссоциационному пределу, достаточно велики (см. Рис. 3.2), поэтому при анализе $A \sim b$ комплекса, в отличие от молекулы NaRb, нельзя пренебречь влиянием удаленных $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояний. В предложенной усеченной 4x4 модели это было сделано феноменологическим образом, так как включение этих состояний в явном виде в систему радиальных уравнений (2.8) не имело смысла из-за отсутствия прецизионной экспериментальной информации об энергии ровибронных уровней $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояний.

Эмпирический учет достаточно слабых регулярных спин-орбитальных взаимодей-

ствий ($V_{3\Pi_1-3\Sigma_1^+}$, $V_{3\Pi_1-1\Pi}$) осуществлялся заданием неэквидистантного расщепления между $\Omega = 0, 1, 2$ компонентами триплетного b -состояния в соответствии с уравнением (4.6). 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 ($\xi_{Ab}^{so}, A_{01}^{so}, A_{12}^{so}$).

В качестве аналитической аппроксимации эмпирических потенциалов взаимодействующих состояний использовалась ЕМО - функциональные зависимости (см. Ур.3.3):

$$U(R) = [T_{dis} - D_e] + D_e [1 - e^{-\alpha(R)(R-R_e)}]^2. \quad (4.18)$$

Для МЭ спин-орбитального взаимодействия использовалась аналогичная зависимость:

$$V^{so}(R) = [\xi_{so}^{Cs} - V_e] + V_e [1 - e^{-\alpha(r)(R-R_e)}]^2. \quad (4.19)$$

Введение в явном виде D_e - глубины потенциальной ямы, T^{dis} - диссоциационного предела относительно минимума основного электронного состояния, и параметра атомного СО расщепления ξ_{so}^{Cs} , обеспечили правильное асимптотическое поведение всех функций на диссоциационном пределе $R \rightarrow \infty$. Начальные оценки параметров ЕМО - функций были получены при аппроксимации *ab initio* потенциальных кривых, рассчитанных в **а** случае связи [163, 182, 206], и *ab initio* функций СО взаимодействия [206]. Окончательные результаты процедуры нелинейной минимизации приведены в Таблицах 10.3 и 10.4.

Следует отметить, что итерационная процедура неадиабатического анализа включала в себя не только постепенное увеличение массива экспериментальных данных, но и последовательное усложнение модели описания. Так предварительный расчет был выполнен в рамках самой простой 2-х канальной схемы, при этом только 70% данных были воспроизведены на экспериментальном уровне точности. Применение 4x4 матрицы ПЭ (Ур. 4.4 и 4.5) с использованием в качестве нулевых приближений данных предыдущей 2-х уровневой модели позволило существенно улучшить этот результат. Но в рамках даже такой «продвинутой» модели плохо (с погрешностью 0.1-0.05 см⁻¹) описываются уровни с заметной долей $b^3\Pi_{\Omega=1}$ компоненты, на которых в наибольшей степени сказывается влияние удаленных $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояний. Окончательный анализ с использованием модели неэквидистантного расщепления $\Omega = 0, 1, 2$ компонент $b^3\Pi$ состояния (Ур. 4.6) позволили описать 98% экспериментально полученных ровибронных термов со стандартным среднеквадратичным отклонением (SD) 0.006 см⁻¹. Полная информация об экспериментальных и рассчитанных термах, а также результаты расчетов фракционного состава P_i неадиабатических ВФ приведены в электронном приложении (EPAPS) к работе [206].

На Рис. 4.8 представлены результирующие эмпирические функции ПЭ и СО взаимодействия вместе с их *ab initio* аналогами. В области равновесных межъядерных расстояний разница между эмпирическими и *ab initio* функциями потенциальной энергии составляет около одного ($U_b^{emp} - U_b^{ab} = 80 - 120 \text{ см}^{-1} \approx \omega_e^b$) или двух ($U_A^{emp} - U_A^{ab} = 100 - 130 \text{ см}^{-1} \approx 2 \times \omega_e^A$) колебательных квантов (см. вставку на Рис. 4.8 а).

Полученные в рамках случая связи **a** по Гунду [63] адиабатические потенциалы связаны с адиабатическими аналогами, соответствующими случаю связи **c**, двухуровневой трансформацией (см. Рис. 4.8 b):

$$U_{(2,3)0^+}^{ad} = [(U_A + U_{b0}) \pm \sqrt{(U_A - U_{b0})^2 + 8(\xi_{Ab}^{so})^2}]/2 \quad (4.20)$$

Рассчитанное расщепление между компонентами $b^3\Pi$ -состояния $U_{b1} - U_{b0} = 109$ и $U_{b2} - U_{b1} = 99 \text{ см}^{-1}$ в области равновесного межъядерного расстояния $R_e = 3.78 \text{ \AA}$ хорошо согласуется с их *ab initio* аналогами (103 и 91 см^{-1} , соответственно), полученными при расчете в рамках случая связи **c** в работе [207].

Очевидно, что экспериментальные данные существенно влияют на спин - орбитальные функции ξ_{Ab}^{so} , A_{01}^{so} , A_{12}^{so} в достаточно узком интервале R . В частности, функция спин - орбитального смешения ξ_{Ab}^{so} чувствительна к ним только в непосредственной близости от точки пересечения взаимодействующих состояний, а величина СО расщепления A_{01}^{so} - вблизи области квазипересечения с $\Omega = 1$ компонентой триплетного состояния. В силу этих обстоятельств, соответствующие эмпирические функции содержали только три варьируемых параметра (см. Таблицу 10.4), фиксирование остальных параметров, полученных при аппроксимации *ab initio* кривых, позволило сохранить «правильную» форму (R -зависимость) в результирующих эмпирических функциях.

Пример результатов спектроскопического анализа взаимно возмущенных состояний, соответствующих фрагменту спектра ЛИФ $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ (см. Рис. 4.7), приведен на Рис. 4.9. Экспериментальные уровни, соответствующие (в адиабатическом приближении) колебательному уровню $v_A = 1$ синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния, локально возмущены 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 8-12 см^{-1} от их адиабатических значений даже тогда, когда степень смешения с триплетным состоянием не превышает 5-10%, на что указывают результаты расчета фракционного состава соответствующих ВФ (см. Рис. 4.9с).

Большая величина недиагонального СО матричного элемента $\xi_{Ab}^{so} \approx 95 \text{ см}^{-1}$ вблизи точки пересечения $R_e \approx 4.5 \text{ \AA}$ адиабатических потенциалов $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_{\Omega=0}$ состояний приводит к заметному сдвигу энергий практически всех уровней $A \sim b$ комплекса, даже когда «примесь» возмущающего состояния пренебрежимо мала. Так, например, вклад только 2% $b^3\Pi_{\Omega=0}$ компоненты в ВФ нижнего колебательного уровня синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния вызывает сдвиги энергий $v_A = 0$; J уровней на 12-15 см^{-1} .

Следует отметить, что прецизионная информация об электронной структуре $A \sim b$ комплекса необходима не только для эффективного проведения фотоассоциации и стабилизации ультрахолодных молекул, но и для контролирования этих процессов [2, 6]. Для детектирования распределения заселенности синтезированных молекул по колебательным уровням основного электронного состояния используют резонансно - усиленную многофотонную ионизационную спектроскопию (REMPI) [2, 14, 6] или альтер-

нативную методику ослабления сигнала (depletion spectroscopy - DP)[210], но в обоих методах эксплуатируются ровибронные уровни $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса. Так, при получении ультрахолодных молекул NaCs в фиксированных колебательных состояниях $v_X = 4, 5, 6, 11, 19$ [210] для интерпретации соответствующих DP-спектров успешно были использованы результаты настоящего анализа $A \sim b$ комплекса [206].

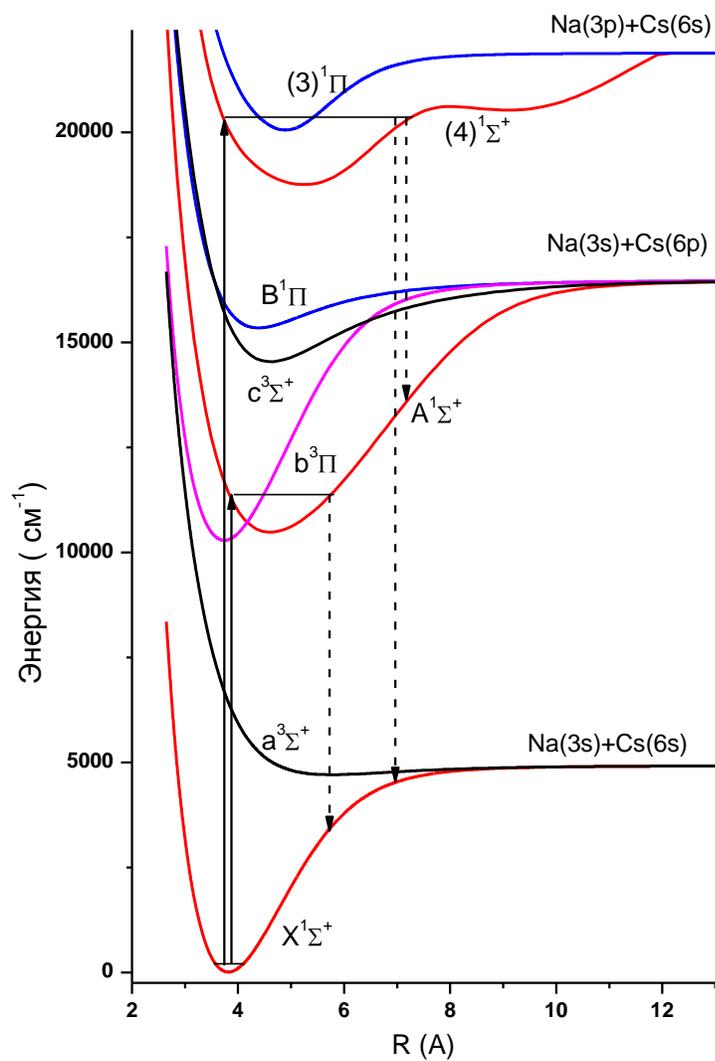


Рис. 4.6: Схема электронных состояний молекулы NaCs по данным расчетов *ab initio* [163]. Стрелки (сплошные линии) показывают схему лазерного возбуждения ровибронных уровней $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса и более высоколежащего $(4)^1\Sigma^+$ состояния, а также регистрируемые спектры лазерно-индуцированной флуоресценции (пунктирные линии) $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ и $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b; X^1\Sigma^+$

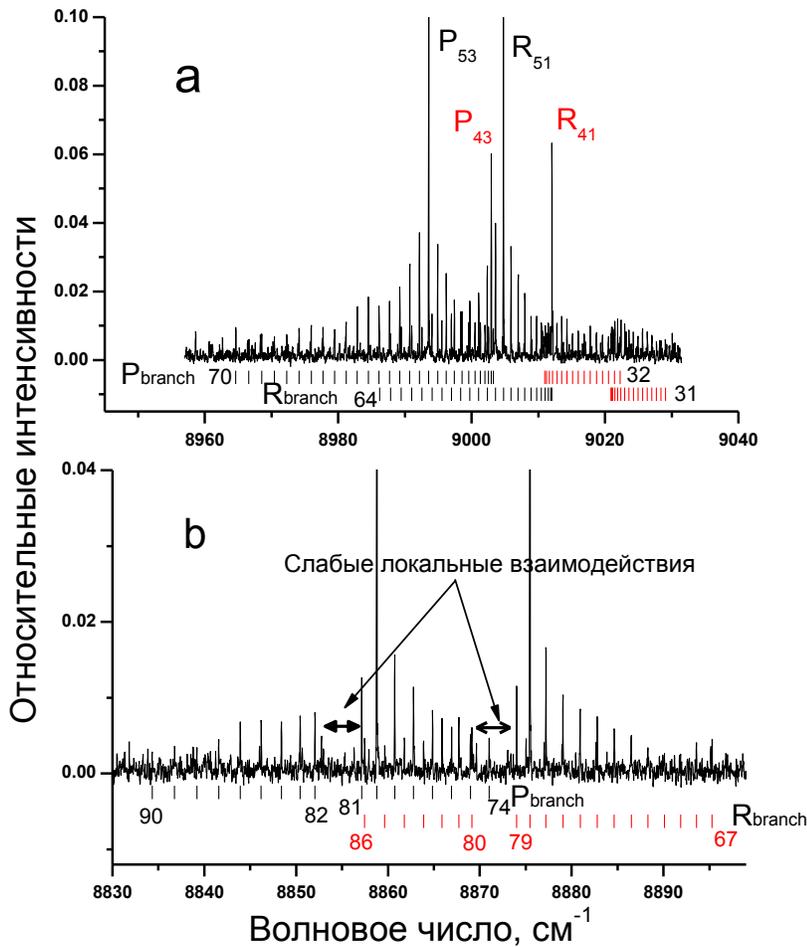


Рис. 4.7: Для димера NaCs(a) фрагмент спектра ЛИФ $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ на колебательный уровень $v_X = 16$ при возбуждении переходов $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(v_A = 1, J' = 52) \leftarrow X^1\Sigma^+(v_X = 7, J'' = 51)$ и $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(v_A = 1, J' = 42) \leftarrow X^1\Sigma^+(v_X = 7, J_X = 43)$. Короткие вертикальные линии показывают отнесение P и R переходов с соседних вращательных уровней $A \sim b$ комплекса, заселяемых за счет процессов столкновительной релаксации; (b) фрагмент спектра ЛИФ $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ на колебательный уровень $v_X = 17$ при возбуждении перехода $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(v_A = 1, J' = 79) \leftarrow X^1\Sigma^+(v_X = 6, J_X = 78)$ [206].

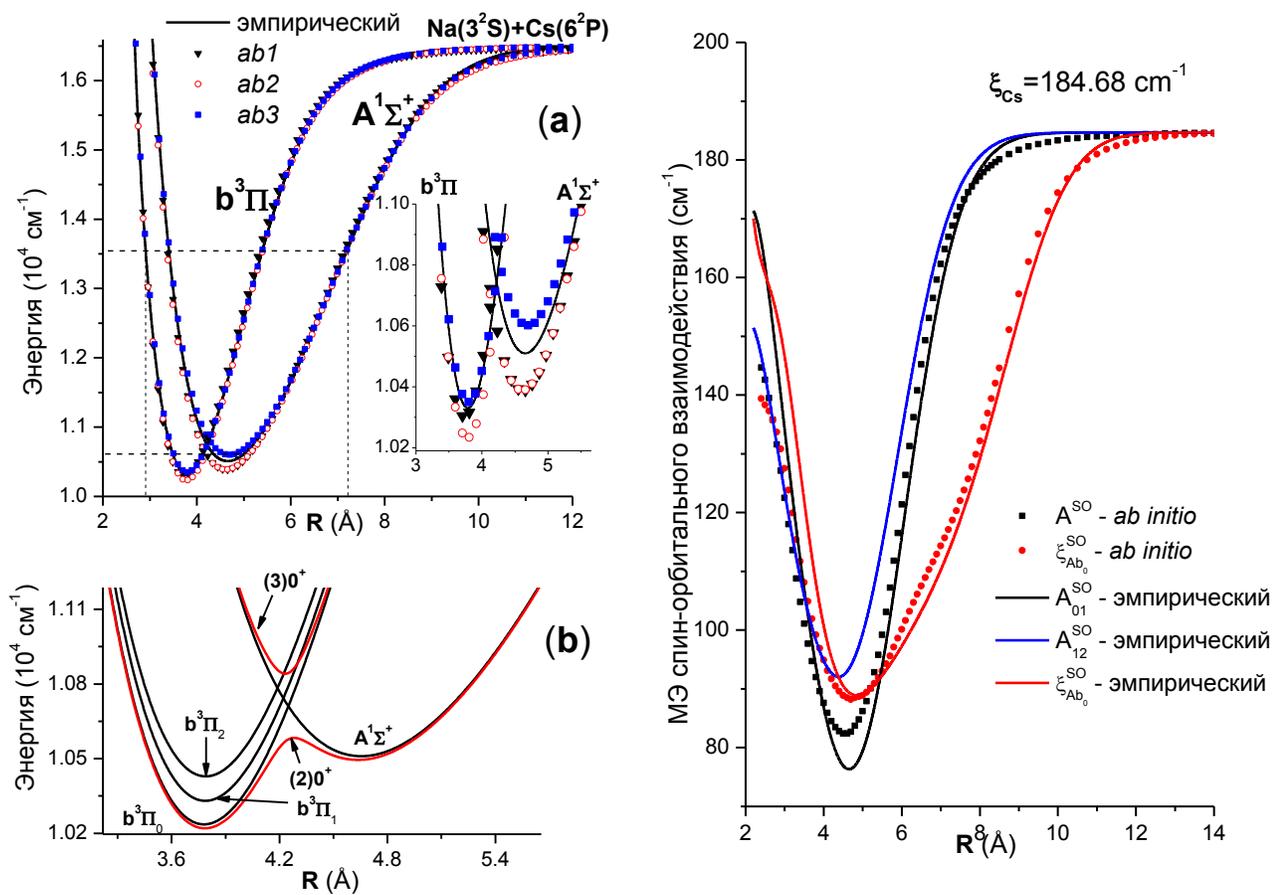


Рис. 4.8: Сравнение *ab initio* (*ab1* - [163], *ab2* - [182], *ab3* - [206]) и эмпирических [206] функций потенциальной энергии, а также электронных матричных элементов спин-орбитального взаимодействия [206] для $A \sim b$ комплекса молекулы NaCs .

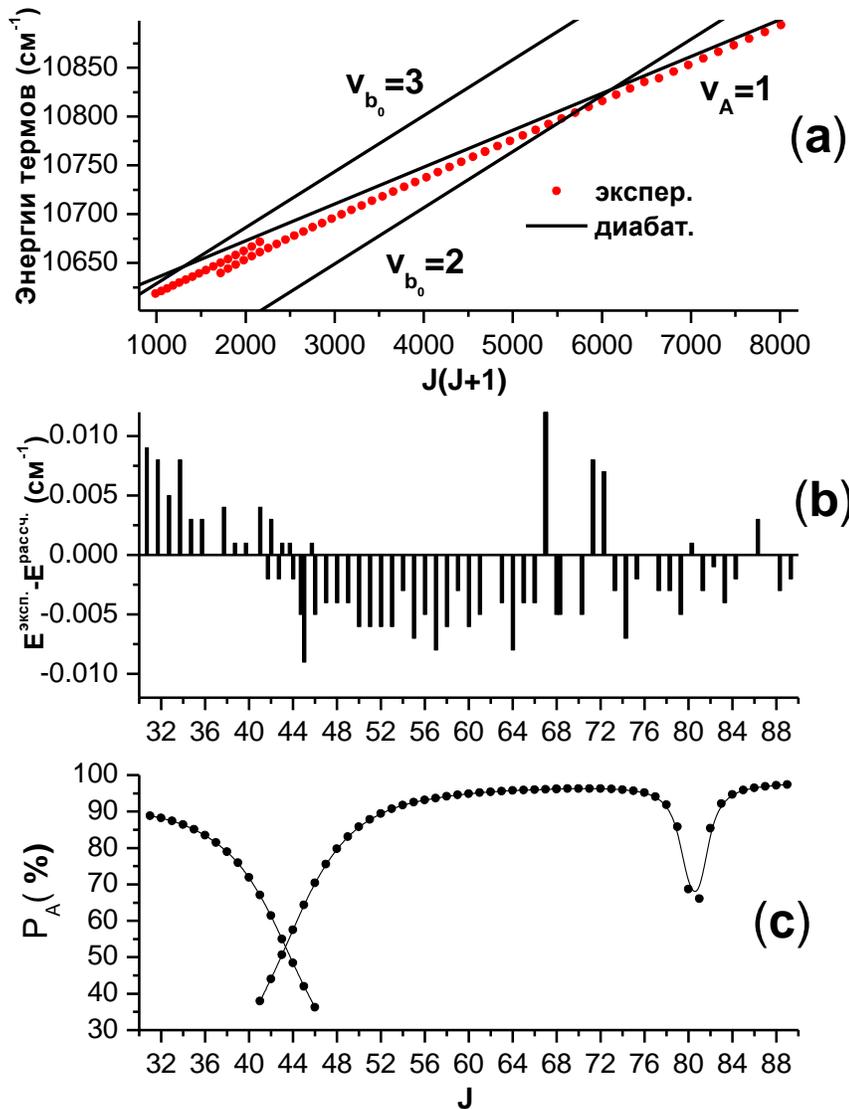


Рис. 4.9: Для димера NaCs: (а) экспериментальные энергии ровибронных термов, полученные из спектров ЛИФ, представленных на Рис. 4.7, и рассчитанные в диабатическом приближении; (б) отклонения рассчитанных в неadiaбатическом приближении значений энергий от экспериментальных аналогов; (с) доля синглетного состояния в ВФ анализируемых уровней.

4.5 $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекс KCs

Первичный анализ $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+$ спектров ЛИФ прямого диодно - лазерного возбуждения из основного электронного состояния дал информацию о значениях энергий для почти 3400 ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса двух изотопологов $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ и $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$ с $J' \in [7, 225]$ в интервале энергий $E_{A \sim b} \in [10040, 13250]$ см^{-1} . В силу малой природной распространенности изотопа ^{41}K экспериментально удалось зарегистрировать только 31 уровень изотополога $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$, поэтому эти данные, в отличие от анализа изотопологов $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$ и $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$, не включались в решение обратной спектроскопической задачи, а были использованы как независимый тест для подтверждения масс-инвариантности полученных эмпирических параметров.

Относительное расположение потенциальных кривых $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояний (см. Рис. 1.1) и большая величина спин-орбитального взаимодействия между ними (ситуация, аналогичная $A \sim b$ комплексу NaCs, так как определяется спин - орбитальным расщеплением атома Cs) приводит к величине параметра неадиабатичности $\gamma_{so} = 1.88$ (см. Таблицу 4.1), что однозначно означает полное «смешение» взаимодействующих состояний.

Столкновительная релаксация в сочетании с сильным неадиабатическим взаимодействием уровней, приводит к перераспределению вращательной заселенности практически всех лазерно-возбужденных ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса KCs. Эти особенности, естественно, существенно усложняют структуры наблюдаемых спектров ЛИФ, но делают их при этом гораздо более информативными. На Рис. 4.10 показан в качестве характерного примера фрагмент прогрессии спектра ЛИФ, полученный при возбуждении ровибронного уровня с $E_{A \sim b} = 10255.413$ см^{-1} , $J' = 49$, в области переходов на $v_X = 20$ основного электронного состояния. Помимо сателлитных - «дополнительных» переходов (группа линий I), появляющихся за счет столкновительной релаксации, наблюдается еще три группы линий (II-IV), смещенных относительно линий основного дублета $P_{50}; R_{48}$ и соответствующих ситуации, когда при непосредственном возбуждении ровибронного уровня с $J' = 49$ происходит столкновительное заселение соседних $J^* = J' \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ вращательных уровней $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояний. В результате мы имеем более 130 дополнительных значений энергий ровибронных термов (см. вставку на Рис. 4.10).

Пример проявления локальных взаимодействий ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса показан на Рис. 4.11. Во вращательной структуре перехода, соответствующего полосе прогрессии $A \sim b(E' = 10861.046$ см^{-1} , $J' = 158) \rightarrow X(v_X = 12, J_X = 157, 158)$ среди обычных сателлитных линий P и R ветвей с монотонно увеличивающимся с ростом J' интервалом четко видны два «провала» (окна) вблизи P_{159}/P_{158} и R_{157}/R_{156} . Более того, в этих областях появляются «дополнительные» линии с теми же значением J' : $P' = 158; P' = 159; R' = 156$ и $R' = 157$.

Помимо обсуждаемых особенностей, локальные возмущения приводят к многочис-

ленным нерегулярностям в колебательно - вращательной структуре спектров ЛИФ. Приведенные примеры показывают, что применение метода столкновительной релаксации оказывается очень эффективным для систематического изучения ровибронной структуры $A \sim b$ комплекса. Но с другой стороны, однозначная идентификация таких спектров требует предварительного моделирования структуры спектров ЛИФ.

При анализе ровибронной структуры $A \sim b$ комплекса КСs использовалась модель, аналогичная разработанной при анализе $A \sim b$ комплекса NaCs (см. раздел 4.1), которая учитывает, в явном виде, 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 $b^3\Pi_{\Omega=0,1,2}$ состояния, а более слабое влияние удаленных $B^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+$ состояний учитывает путем введения двух различных функций спин- орбитального расщепления триплетного состояния (Ур.4.6):

$$A_{01}^{so}(R) \neq A_{12}^{so}(R) \quad (4.21)$$

Кроме того в случае димера КСs, для учета слабых гетерогенных взаимодействий уровней $A^1\Sigma^+$ состояния с уровнями $b^3\Pi_{\Omega=1}$ комплекса в матрицу ПЭ был дополнительно включен ненулевой недиагональный МЭ:

$$V_{1\Sigma^+ - 3\Pi_1} = -\zeta_{Ab1}(R)B(R)\sqrt{2J(J+1)}, \quad (4.22)$$

возникающий во втором порядке теории возмущений. Начальное значение феноменологического электронного параметра ζ_{Ab1} было оценено методом контактных преобразований

$$\zeta_{Ab1} \approx \frac{L_{A-B}^{\pm} \xi_{B-b}^{so}}{(U_A + U_b)/2 - U_B}, \quad (4.23)$$

где $L_{A-B}^{\pm}(R)$ и $\xi_{B-b}^{so}(R)$ электронные матричные элементы электронно-вращательного и спин - орбитального взаимодействия между $A^1\Sigma^+ \sim B^1\Pi$ и $B^1\Pi \sim b^3\Pi$ состояниями, соответственно. $U_A(R)$, $U_b(R)$ и $U_B(R)$ - адиабатические потенциалы $A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi$ и $B^1\Pi$ состояний. Необходимость введения этого дополнительного МЭ, обусловлена тем, что в данном случае в экспериментальных термах присутствует большое число уровней с заметной долей $b^3\Pi_1$ компоненты триплетного состояния.

Для оценки начальных параметров ЕМО-функций ПЭ и СО взаимодействия (см. Ур. 4.18) использовались данные квазирелятивистских расчетов *ab initio* [212, 211]. Полученные в результате нелинейного МНК анализа параметры представлены в Таблицах 10.5 и 10.6. В рамках этой модели 95% экспериментально наблюдаемых ровибронных уровней изотополога $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ воспроизводятся со средним квадратичным отклонением (SD) 0.004 см^{-1} . Масс-инвариантность полученных параметров подтверждается расчетами энергий ровибронных термов молекулы $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$ (см. Таблицу 4.2)

Таблица 4.2: E^{expt} (в см^{-1}) - экспериментальные уровни энергии $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$ изотополога. $\Delta = E^{expt} - E^{CC}$ (в см^{-1})- разность между экспериментальными и предсказанными значениями энергии. P_i (в %) - фракционный состав ВФ рассматриваемых уровней.

J'	E^{expt}	Δ	P_A	P_{b_0}	P_{b_1}
59	10205.767	0.003	44.9	55.1	0.0
75	10250.792	-0.001	85.2	12.7	2.1
58	10424.388	0.001	65.8	34.2	0.0
52	10547.339	-0.008	66.3	33.5	0.2
53	10549.850	-0.008	66.8	32.9	0.3
54	10552.405	-0.007	67.2	32.3	0.5
55	10555.010	0.000	67.5	31.6	0.9
56	10557.639	-0.014	67.5	30.7	1.8
62	10555.967	-0.003	51.1	48.8	0.1
63	10559.120	0.001	50.4	49.5	0.1
64	10562.317	-0.007	49.7	50.2	0.1
65	10565.579	-0.007	49.0	50.9	0.1
66	10568.900	-0.006	48.3	51.6	0.1
67	10572.278	-0.005	47.6	52.4	0.1
68	10575.711	-0.006	46.8	53.1	0.1
69	10579.199	-0.010	46.1	53.8	0.1
70	10582.754	-0.007	45.3	54.6	0.1
71	10586.355	-0.014	44.6	55.3	0.1
72	10590.031	-0.006	43.9	56.1	0.1
69	10595.554	-0.006	75.6	24.3	0.1
62	10713.205	-0.006	61.5	38.4	0.1

25	10496.360	-0.011	55.7	44.3	0.0
73	10608.598	0.005	77.4	22.6	0.1
34	10575.252	0.002	83.9	16.0	0.0
87	10294.767	0.004	86.3	13.6	0.1
20	10352.114	0.004	61.3	38.6	0.0
119	10662.753	-0.001	77.3	22.5	0.1
143	10801.142	-0.001	70.9	27.4	1.8
134	10968.075	0.005	80.2	19.5	0.3
49	12053.926	-0.001	82.7	17.3	0.0
71	12511.108	0.009	81.7	18.3	0.0

Как уже упоминалось, взаимодействующие состояния «пересекаются» в области близкой к равновесному значению синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния (см. Рис. 1.1), поэтому спин - орбитальное взаимодействие отражается практически на всех колебательных уровнях $A^1\Sigma^+$ состояния. Такое полное $A \sim b$ смешение приводит не только к существенному сдвигу положений ровибронных уровней относительно их адиабатических аналогов (см. Рис. 4.12), но и к заметным трудностям при проведении их однозначного колебательного отнесения. Экспериментальные уровни (см. Рис. 4.12а, кривая III), при небольших значениях J' , условно отнесенные к $v_A^* = 3$, сдвинуты на 75 см^{-1} ($\approx 1.5\omega_e^A$) в область больших энергий относительно их невозмущенных аналогов. Уровни, условно отнесенные к $v_{b_0}^* = 20$ (см. Рис. 4.12а, кривая II) и $v_{b_0}^* = 21$ (см. Рис. 4.12а, кривая I), существенно сдвинуты в область более низких энергий.

Для всех трех групп уровней характерно поведение (J - зависимость) сильно отличающееся от адиабатического. Достаточно резкое изменение наклонов кривых в области $J' = 80$ и $J' = 130$ свидетельствуют о наличии квазипересечения, вызванном локальным СО взаимодействием, и, соответственно, о существенном изменении композиционного состава ВФ. Фракционный анализ рассчитанных неадиабатических ВФ (см. Рис. 4.12с) полностью согласуется с экспериментом и позволяет интерпретировать даже небольшие особенности в поведении термов (вставка на Рис. 4.12а), вызванные непрямым взаимодействием с $b^3\Pi_1$ компонентой триплетного состояния через удаленные промежуточные состояния. Более детально эта ситуация рассмотрена на примере анализа фрагмента ЛИФ спектра (см. Рис. 4.11), результаты которого представлены на Рис. 4.13. Наблюдение близлежащих двух пар уровней с одинаковыми значениями J' вызвано локальным электронно-вращательным взаимодействием ($A - b_{\Omega=0}$) $\sim b^3\Pi_{\Omega=1}$. В результате в каждой паре присутствует один уровень, имеющий преимущественно синглетный характер (s), и второй уровень (t), принадлежащий к триплетному $b^3\Pi_{\Omega=1}$ состоянию. Это подтверждается резким изменением фракционного состава неадиабатических ВФ

(см. Рис. 4.13с) на фоне гладкого изменения доли синглетной ВФ в полной неадиабатической ВФ, соответствующего плавному изменению значений ровибронных энергий. Как видно (см. Рис. 4.12b и 4.13b), предложенная модель описывает всю совокупность рассматриваемых уровней на экспериментальном уровне точности вне зависимости от силы и вида внутримолекулярных взаимодействий.

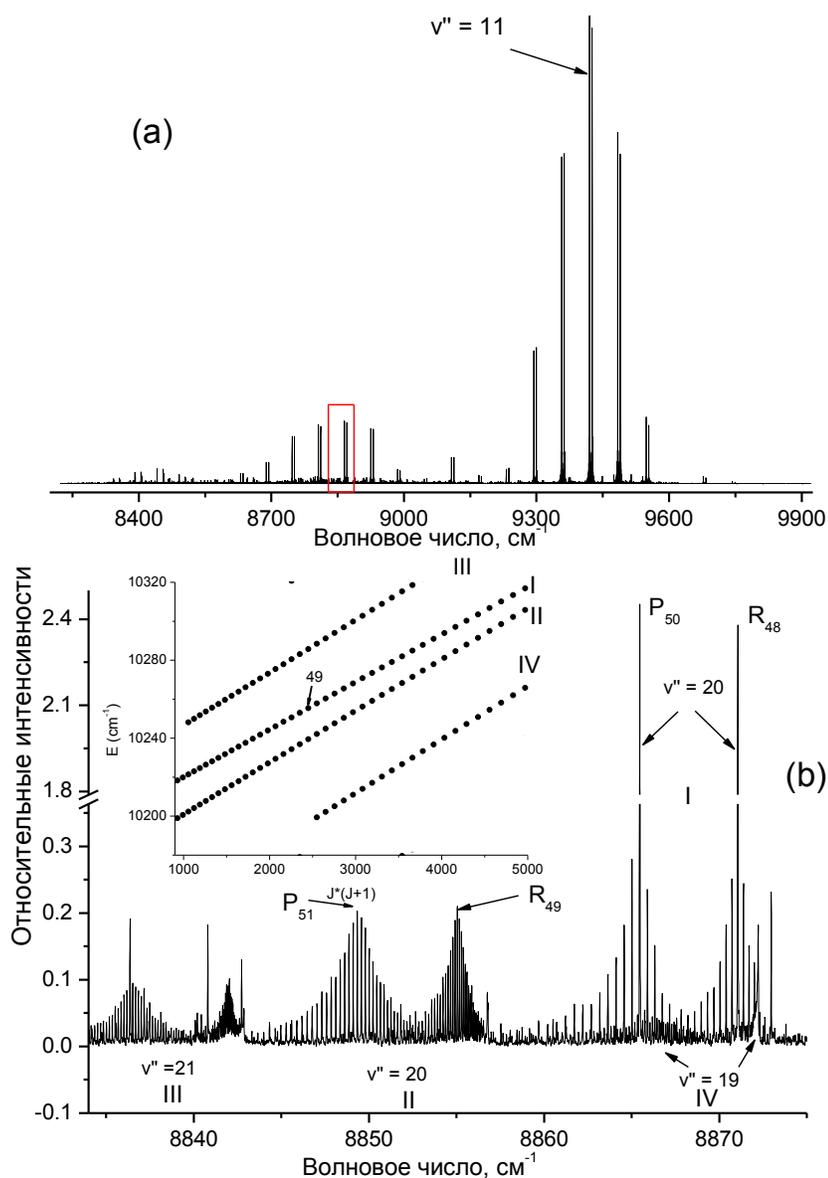


Рис. 4.10: (а) Спектр ЛИФ $A \sim b \rightarrow X$ изотополога $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$, зарегистрированный при возбуждении $(v^*, 49) \leftarrow (6, 50)$; $(v^*, 81) \leftarrow (17, 82)$; $(v^*, 25) \leftarrow (13, 26)$; $(v^*, 135) \leftarrow (12, 134)$; $(v^*, 150) \leftarrow (11, 149)$ ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса. (б) Фрагмент наиболее интенсивной ЛИФ прогрессии с $J' = 49$ в области перехода на колебательный уровень $v_X = 20$ основного электронного состояния. Идентифицированы три группы (II-IV) сателлитных дублетных P, R прогрессий, сдвинутых относительно основных вращательных релаксационных линий (группа I). На вставке представлены зависимости полученных ровибронных энергий от параметра $J(J+1)$ [213].

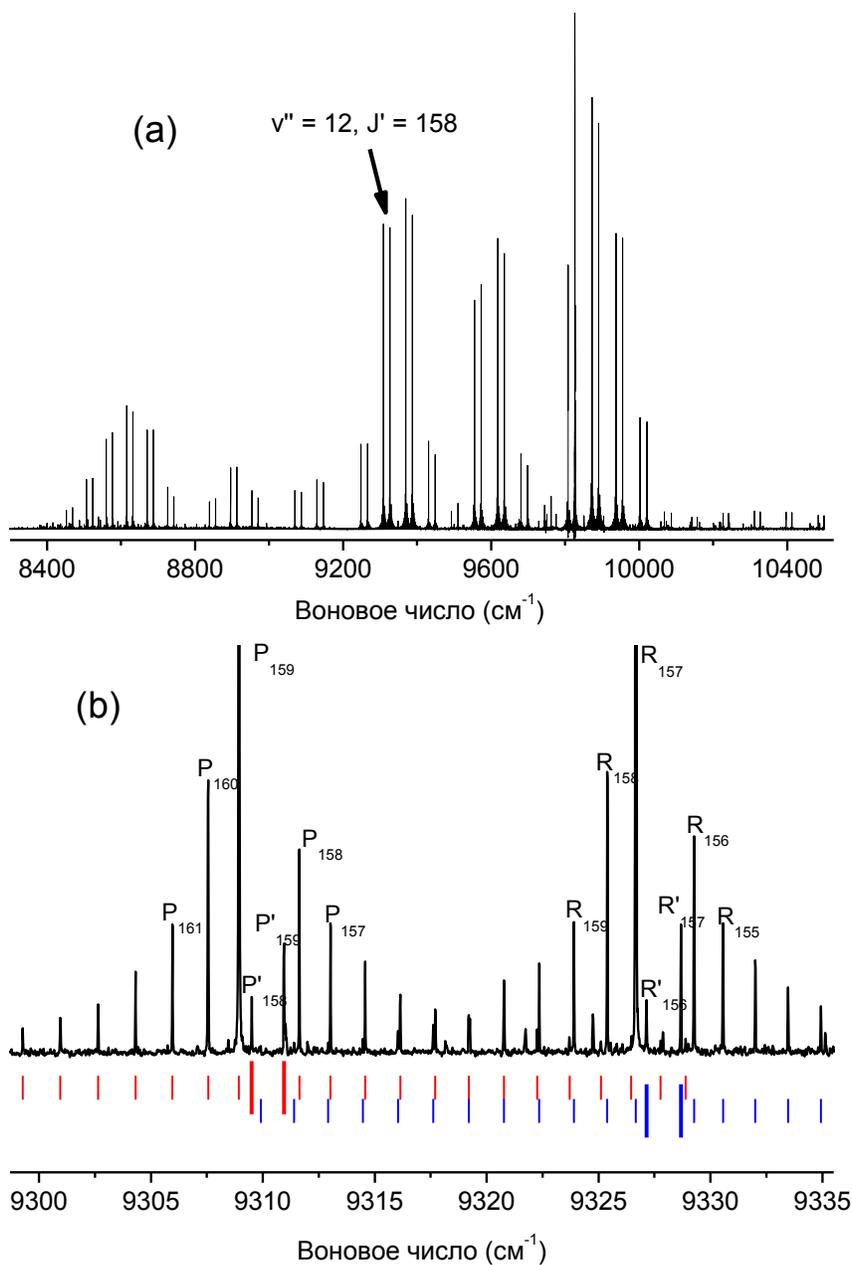


Рис. 4.11: (а) Спектр ЛИФ прогрессии, полученной при лазерно-диодном возбуждении $(v^*, 158) \leftarrow (4, 157)$ перехода изотополога $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$. (б) Фрагмент спектра в области перехода на $v_X = 12$. Красные и синие линии показывают отнесение спутниковых вращательных ветвей. Более длинными линиями отмечены переходы с триплетного ровибронного уровня [213].

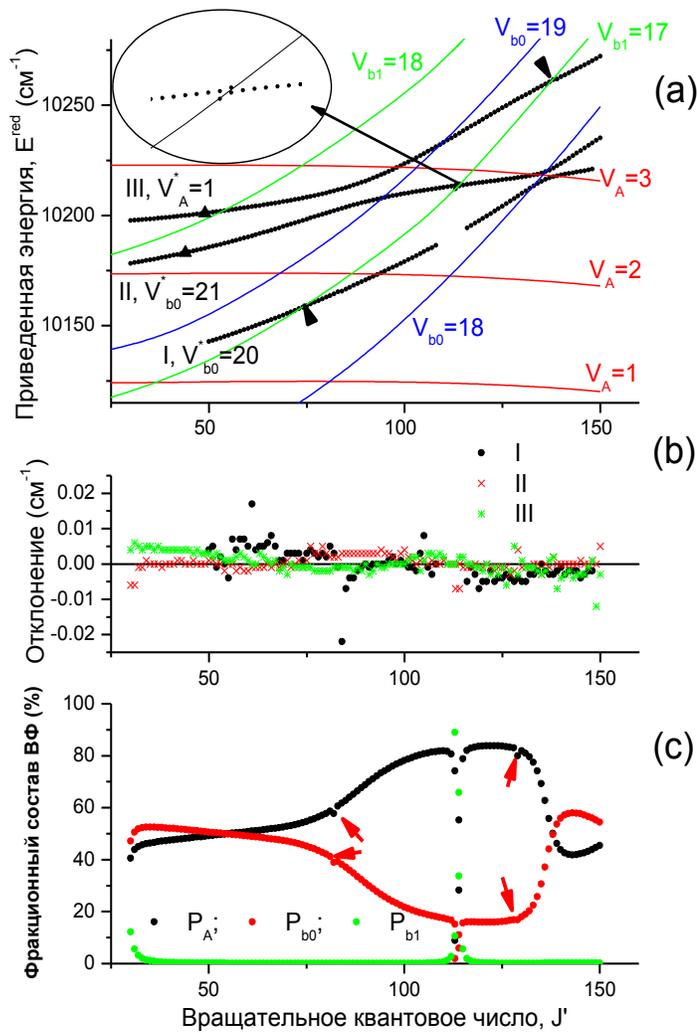


Рис. 4.12: (а) Фрагмент J' -зависимости экспериментальных (кривые I, II и III; см. Рис. 4.10) и рассчитанных диабатических (цветные линии) энергий ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса изотополога $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$. Приведенная шкала энергий: $E^{\text{red}} = E - 0.0222 \times J'(J'+1)$. 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. 4.28). (б) Отклонения между экспериментальными и рассчитанными в СКК приближении энергиями рассматриваемых уровней. (с) Фракционный состав ВФ ровибронных уровней (кривая II). Стрелками отмечены области взаимодействия с $b^3\Pi_2$ компонентой.

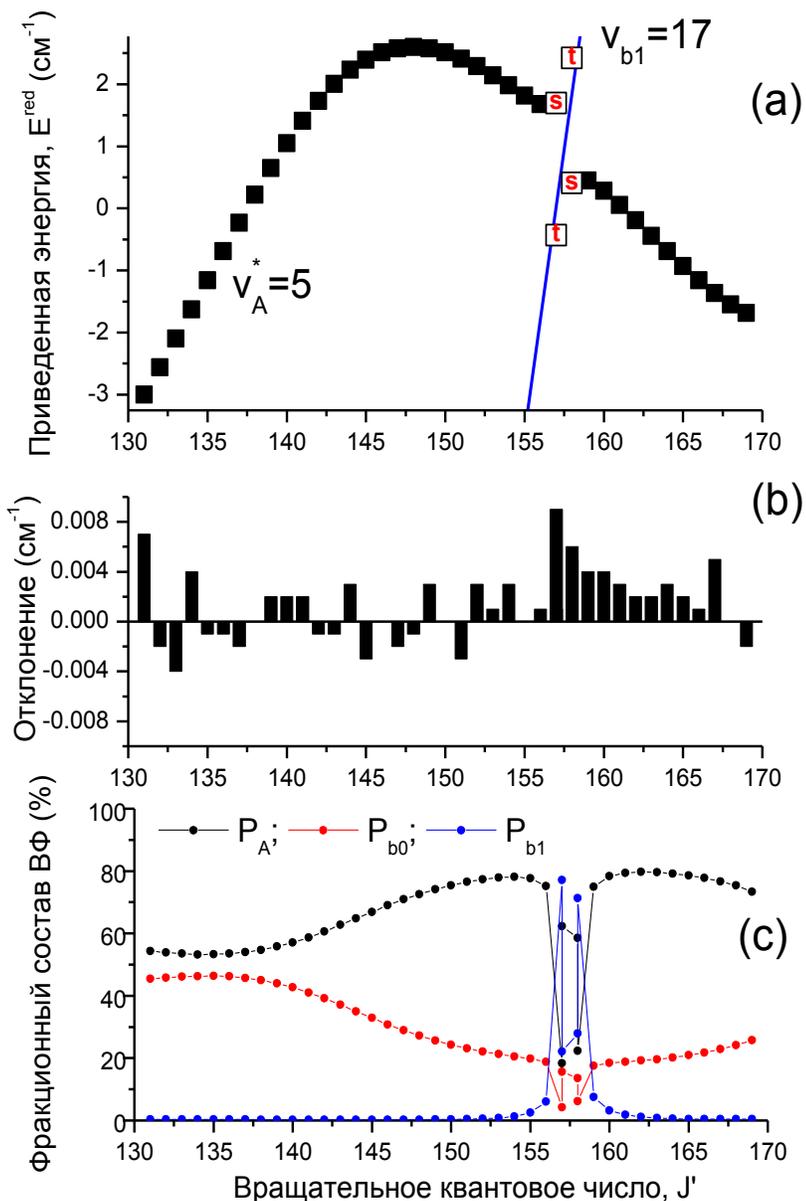


Рис. 4.13: (а) Экспериментальные значения ровибронных уровней энергий $A \sim b$ комплекса молекулы $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ в области локального $J' = 157/158$ взаимодействия (см. Рис. 4.11), вызванного $v_{b1} = 17$ уровнем (сплошная линия) $b^3\Pi_{\Omega=1}$ состояния. Приведенная шкала энергий: $E^{red} = E - 10266 - 0.0237 \times J'(J' + 1)$. (б) Отклонения между экспериментальными и рассчитанными в СКК приближении энергиями рассматриваемых уровней. (с) Фракционный состав ВФ ровибронных уровней.

4.5.1 Низколежащие ровибронные уровни «темнового» $b^3\Pi$ состояния

В анализе рассмотренных ровибронных уровней $A \sim b$ комплексов потенциал «темнового» триплетного $b^3\Pi$ состояния экспериментально определен, начиная с достаточно высоких колебательных уровней, локализованных вблизи дна синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния. Только для димера Cs_2 , до сих пор, удалось получить данные о более низколежащих уровнях [223], хотя и измеренных с относительно невысокой точностью 1 см^{-1} на спектрометре с низким пространственным разрешением. В силу обсуждаемых особенностей взаимного расположения кривых ПЭ $A \sim b$ комплекса KCs , уточнение глубины потенциальной ямы триплетного $b^3\Pi$ состояния (т.е. поиск уровней с минимальным значением колебательного квантового числа v_b триплетного состояния) является наиболее критичным для корректного проведения неадиабатического анализа.

Анализ $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ спектров

Экстраполяционный расчет энергий ровибронных уровней $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса, выполненный в рамках неадиабатической СКК модели [213], позволил рассчитать оптимальные частоты возбуждения $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ и переходов в соответствующих прогрессиях с низколежащих уровней триплетного $b^3\Pi$ состояния. На основании этого моделирования в $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ спектрах ЛИФ был отождествлен ряд очень слабых (по интенсивности) переходов с колебательных уровней $v_{b0} \in [14; 18]$, лежащих ниже минимума синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния [214]. Предсказанные (экстраполяционные) оценки энергий совпали с экспериментальными аналогами с точностью не хуже чем $0.1\text{-}0.05 \text{ см}^{-1}$, что оказалось, однако, вполне достаточным для однозначного колебательного отнесения наблюдаемых переходов при данной плотности ровибронных состояний (см. Таблицу 4.3).

Прямое возбуждение восьми ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса, лежащих ниже минимума синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния дало, с учетом столкновительно индуцированных переходов, данные об энергии 30 термов (см. детали в Таблице 4.3). Использование этих значений на последующей стадии решения обратной спектральной задачи (в рамках той же СКК модели) позволило существенно уточнить основные параметры «темнового» $b^3\Pi_0^+$ состояния [214].

Таблица 4.3: Экспериментальные значения энергий E^{expt} наиболее распространенного изотополога $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$, отнесенные к низколежащим ровибронным уровням $b^3\Pi_{\Omega=0}^+$ состояния (отмеченные * - уровни, соответствующие прямому диодно-лазерному возбуждению из основного электронного состояния). $\delta_{calc} = E^{expt} - E^{calc}$ и $\delta^{fit} = E^{expt} - E^{fit}$ разности между экспериментальными и теоретическими (экстраполяционными и интерполированными) значениями энергий. P_i - фракционный состав ВФ рассматриваемых уровней. Для упрощения визуализации представлен вклад только доминирующих состояний: P_{b0} и P_A .

v_b^*	J'	E^{expt}	δ_{calc}	δ^{fit}	δ^{ad}	P_A	P_{b0}
		см^{-1}	см^{-1}	см^{-1}	см^{-1}	%	%
18	47	10094.983	0.012	-0.001	-0.76	25.7	74.3
	48	10097.729	0.013	0.000	-0.78	25.8	74.1
	49	10100.531	0.016	0.003	-0.80	26.0	74.0
	*50	10103.385	0.014	0.001	-0.83	26.2	73.8
	51	10106.298	0.016	0.003	-0.85	26.3	73.6
	52	10109.259	0.012	-0.001	-0.88	26.5	73.5
	53	10112.285	0.017	0.005	-0.90	26.7	73.3
	108	10360.246	0.004	0.000	-2.21	35.5	64.4
	*109	10366.198	0.004	0.000	-2.21	35.6	64.3
	110	10372.197	0.002	-0.002	-2.22	35.8	64.1
17	48	10044.447	0.033	0.007	0.38	15.4	84.4
	49	10047.332	0.027	0.001	0.37	15.6	84.2
	*50	10050.280	0.026	0.001	0.36	15.7	84.1
	*109	10320.161	0.009	0.000	-1.34	31.1	68.7

16	*109	10270.381	0.026	0.004	0.13	19.8	79.9
	126	10383.848	0.007	-0.006	-0.57	27.2	72.5
	127	10390.930	0.015	0.002	-0.61	27.7	72.1
	*128	10398.045	0.015	0.002	-0.67	28.2	71.6
	129	10405.200	0.012	0.000	-0.73	28.7	71.1
	130	10412.396	0.008	-0.004	-0.79	29.1	70.6
15	126	10331.819	0.029	0.001	0.40	15.1	83.2
	127	10339.162	0.030	0.003	0.39	15.5	83.1
	*128	10346.550	0.029	0.003	0.38	15.8	82.9
	129	10353.988	0.032	0.006	0.37	16.2	82.6
	130	10361.465	0.029	0.004	0.36	16.6	82.3
	131	10368.990	0.029	0.004	0.34	17.1	82.0
	132	10376.563	0.032	0.007	0.33	17.5	81.7
	133	10384.176	0.030	0.006	0.31	17.9	81.3
	134	10391.833	0.029	0.006	0.29	18.4	80.9
14	*128	10289.419	0.054	0.014	0.49	8.6	90.6

Наблюдение интеркомбинационных $X^1\Sigma^+ \rightarrow b^3\Pi_0$ переходов свидетельствует о возможно более предпочтительном рассмотрении задачи в **c** случае связи по Гунду. Полученные в адиабатическом приближении функции ПЭ $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi$ состояний были трансформированы в их адиабатические аналоги в рамках простой двухуровневой модели (см. Ур. 4.20). Эти функции ПЭ достаточно хорошо согласуются с результатами расчетов *ab initio*, выполненных в случае связи по Гунду **c** [212] (см. Рис. 4.14). Однако, расстояние между адиабатическими кривыми $(2)0^+$ и $(3)0^+$ вблизи точки пересечения потенциальных кривых $R_c \approx 5.1$ (Å) оказывается примерно в два раза больше, чем аналогичная эмпирическая оценка.

При рассмотрении задачи в рамках одноканального варианта расчет ровибронных энергий низколежащих уровней для адиабатического приближения (случай связи **c**) оказывается ближе к экспериментальным значениям (см. величины δ^{ad} в таблице 4.3), чем аналогичные оценки в адиабатическом приближении (случай связи **a**), хотя по мере роста энергии ровибронных уровней точность обоих приближений практически совпадает. Получение прецизионных оценок, то есть описание ровибронных энергий на экспериментальном уровне точности, возможно только при использовании СКК подхода. Переход же к многоканальной задаче в адиабатическом приближении требует числен-

ного решения системы связанных уравнений с неэрмитовым оператором радиального неадиабатического взаимодействия [62, 63]:

$$-\frac{\hbar^2}{\mu} B_{2,3}^{0+} \frac{d}{dR}, \quad (4.24)$$

где электронный МЭ радиального взаимодействия $B_{2,3}^{0+}(R)$:

$$B_{2,3}^{0+} = \frac{\partial \tan^{-1} (2\sqrt{2}\xi_{Ab}^{so}/[U_A^d - U_{b0}^d])}{2\partial R} \quad (4.25)$$

имеет резко выраженную лоренцевскую форму (см. вставку на Рис. 4.14) зависимости от R , что приводит к потере точности при численном решении системы соответствующих радиальных уравнений.

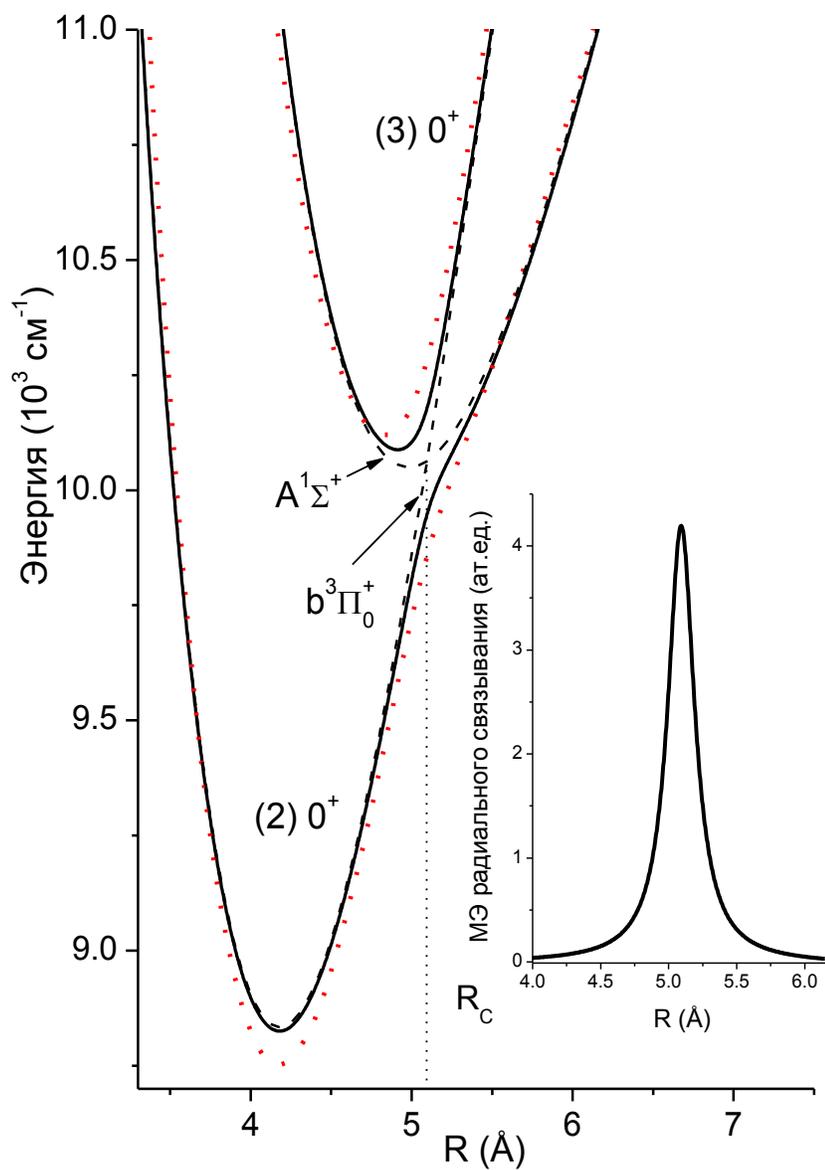


Рис. 4.14: Эмпирические потенциальные кривые димера KCs, полученные в диабатическом (пунктирные линии) и адиабатическом (сплошные линии) приближении [214]. Потенциалы *ab initio*, рассчитаны в работе [212] для с случая связи. На вставке - функция радиального МЭ $B_{2,3}^{0+}$, полученная по Ур. 4.25. R_c - точка пересечения диабатических потенциальных кривых взаимодействующих состояний.

Анализ $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ - b^3\Pi_0^+$ и $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_0^\pm$ спектров

Моделирование структуры $A \sim b$ комплекса на базе полученных параметров неадиабатической модели (см. Ур. 4.5) [214] дало возможность детально проанализировать спектры ЛИФ $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ переходов и выделить в них очень слабые прогрессии вплоть до $v_b = 3$ колебательного уровня $b^3\Pi_0^+$ состояния (см. Рис. 4.15), лежащего существенно ниже дна синглетного $A^1\Sigma^+$. В результате было дополнительно получено более 300 значений энергий уровней, относящихся к «темновой» триплетной $b^3\Pi_0^+$ компоненте. Кроме того, в спектре удалось обнаружить линии нового $(1)^3\Delta \rightarrow b^3\Pi$ электронного перехода на низшие колебательные уровни $v_b \geq 0$ обеих $\Omega = 0^\pm$ - компонент $b^3\Pi$ состояния.

В итоге, было получено около 3000 новых ровибронных термов, и на окончательной стадии спектроскопического анализа использовался уточненный массив экспериментальных данных, содержащий 6431 значений энергий (см. Рис. 4.1), соответствующих широкому диапазону как вращательных, так и колебательных квантовых чисел, включая низколежащие колебательные уровни обоих $\Omega = 0^\pm$ компонент триплетного состояния. Причем, дополнительная экспериментальная информация о положении как нижних, так и высоколежащих колебательных уровней $A \sim b$ комплекса КСs оказалась решающей для прецизионного определения эмпирических функций ПЭ и СО взаимодействия.

Для увеличения точности модели в матрице ПЭ, используемой при решении системы связанных уравнений (2.8), были изменены недиагональные МЭ:

$$\begin{aligned} V_{3\Pi_0-3\Pi_1} &= -B(R)(1 - \gamma_b)\sqrt{2X} \\ V_{3\Pi_1-3\Pi_2} &= -B(R)(1 - \gamma_b)\sqrt{2(X - 2)}, \end{aligned} \quad (4.26)$$

в которых введен параметр γ_b , учитывающий неявным образом регулярные возмущения за счет спин - вращательного взаимодействия с удаленными триплетными $^3\Pi$ и $^3\Sigma^+$ состояниями. Не зависящий от межъядерного расстояния эмпирический параметр γ_b был определен в процессе выполнения процедуры нелинейного МНК.

Учитывая объем экспериментальной информации и широту области энергий колебательного возбуждения, для улучшения экстраполяционных свойств модели в область высоких энергий результирующие функции ПЭ были аппроксимированы в форме MLR-потенциалов (см. Ур. 3.7). Для уточнения МЭ СО взаимодействия использовался метод масштабирования (см. Ур. 3.25), позволяющий сохранить в результате процедуры минимизации общую форму R зависимости функций СО взаимодействия. В качестве начальных значений искомым эмпирических параметров были взяты результаты предыдущего анализа [213, 214].

Из спектров ЛИФ $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ было получено дополнительно 82 значения энергий, относящихся к ровибронным уровням изотополога $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$, которые совместно с 31 термами предыдущего анализа (см. Таблицу 4.2) были использованы в качестве независимого теста на масс - инвариантность полученных параметров (см. Рис. 4.16 b).

Результирующие параметры функций ПЭ и масштабирующие коэффициенты «морфированных» спин-орбитальных МЭ приведены в Таблицах 10.7 и 10.8. С ними 98.5% (6242) экспериментальных термов воспроизводятся со средним квадратичным отклонением (SD) 0.004 см^{-1} . Точность проведенного анализа характеризует распределение отклонений $\Delta = E_{\text{expt}} - E_{\text{calc}}$ в наблюдаемой области энергий, приведенное на Рис. 4.16а (красные точки). Там же показаны разницы между энергиями всех экспериментальных термов и результатами моделирования с параметрами предыдущего (ЕМО) анализа, ограниченного более узкой областью энергий (вертикальные линии на Рис. 4.16). Как видно, итоговая минимизация существенно улучшает воспроизводимость экспериментальных данных. При этом следует отметить хорошие экстраполяционные свойства предложенной ЕМО- модели: при увеличении диапазона энергий на $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ в сторону минимума ПЭ величины соответствующих отклонений не превышают 0.5 см^{-1} .

Энергии для 204 ровибронных термов, отнесенные к $\Omega = 0^-$ - компоненте $b^3\Pi$ состояния, которая не взаимодействует с синглетным $A^1\Sigma^+$ состоянием, были проанализированы отдельно. Для них использовалась матрица ПЭ $V(R; \mu, J)$, соответствующая уровням f -четности (см. Ур. 2.34). В отличие от e -компоненты, эти уровни могут подвергаться влиянию только удаленных $1,3\Pi$ и $3\Sigma^+$ состояний, взаимодействия с которыми учитывались феноменологическим образом введением параметра γ_b (Ур. 4.26). Таким образом, для неadiaбатического анализа f -уровней использовалась усеченная (3×3) матрица ПЭ с диагональными МЭ:

$$\begin{aligned} V_{3\Pi_0} &= U_{b_0}^f(R) + B(R)[X + 2] \\ V_{3\Pi_1} &= U_{b_0}^f(R) + A_{01}^{so}(R) + B(R)[X + 2] \\ V_{3\Pi_2} &= U_{b_0}^f(R) + A_{01}^{so}(R) + A_{12}^{so}(R) + B(R)[X - 2] \end{aligned} \quad (4.27)$$

и недиагональными МЭ:

$$\begin{aligned} V_{3\Pi_0-3\Pi_1} &= -B(R)(1 - \gamma_b)\sqrt{2X} \\ V_{3\Pi_1-3\Pi_2} &= -B(R)(1 - \gamma_b)\sqrt{2(X - 2)}, \end{aligned} \quad (4.28)$$

где варьируемой функцией являлся только диабатический потенциал $b^3\Pi_0^-$ состояния. Результирующие параметры функции ПЭ для $U_{b_0}^f(R)$ также приведены в Таблице 10.7. Полученные параметры воспроизводят экспериментальные данные с точностью 0.002 см^{-1} .

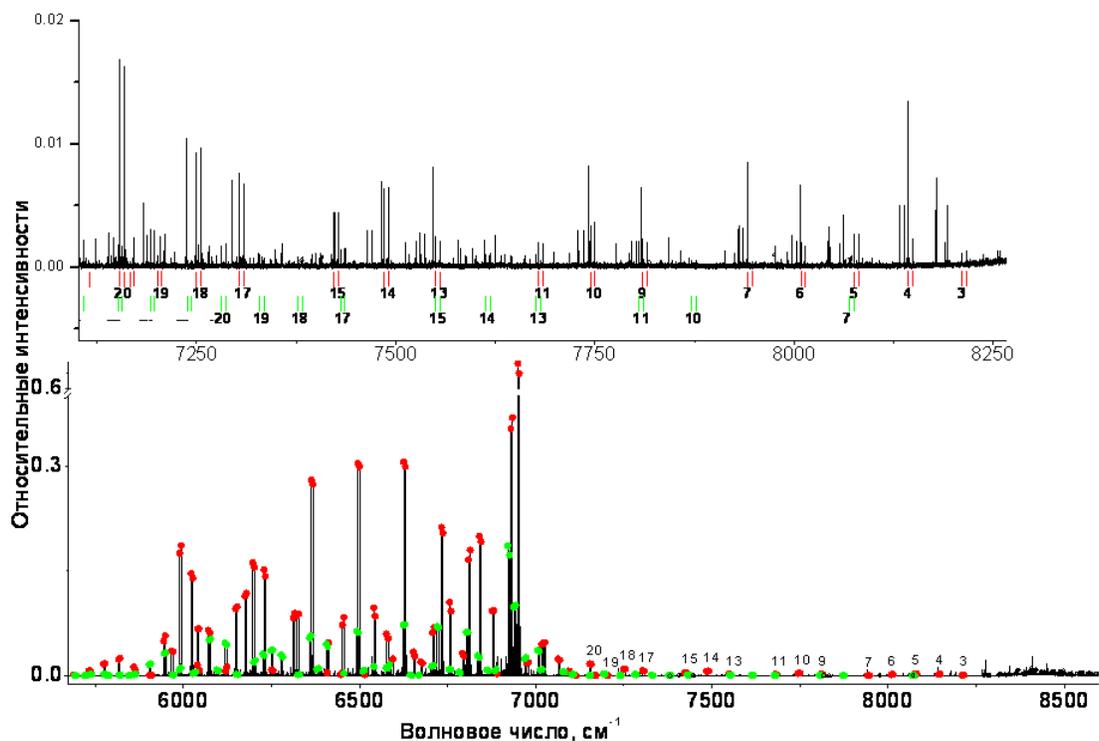


Рис. 4.15: Спектр ЛИФ $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$, зарегистрированный для двух прогрессий, начинающихся с уровней $(v' = 15, J' = 44)$ и $(v' = 21, J' = 47)$ возбужденного $(4)^1\Sigma^+$ состояния молекулы $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$. Красными и зелеными маркерами отмечены P и R переходы на колебательные уровни $b^3\Pi_0^+$ компоненты для прогрессий с $J' = 44$ и 47 , соответственно [220].

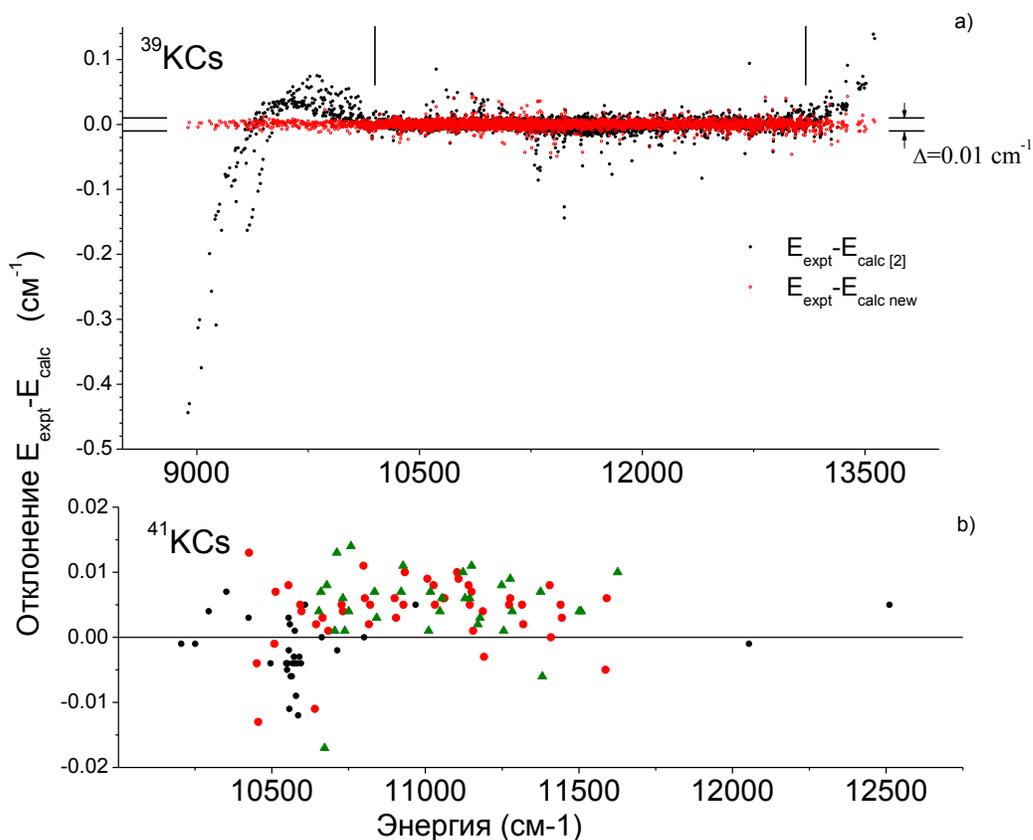


Рис. 4.16: Отклонение экспериментальных значений термов E_{expt} от их теоретических аналогов E_{calc} : (а) для изотополога $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$. Красные точки соответствуют E_{calc} , полученным в окончательном MLR -анализе [220], черные точки - E_{calc} , рассчитанным с ЕМО- потенциалами [213]. (б) для изотополога $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$. Красные и зеленые символы соответствуют экспериментальным данным ЛИФ прогрессий $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$, черные - относятся к E_{expt} , полученным при прямом возбуждении в работе [213].

Таблица 4.4: Статистика массива экспериментальные данные, использованных в СКК анализе $A \sim b$ комплекса молекулы Cs_2 . N – число полученных энергий ровибронных термов. $\Delta_{exp/fit}$ – ошибка экспериментального определения и воспроизведения энергий ровибронных термов.

	N	Область энергий см^{-1}	$\Delta_{exp}/\Delta_{fit}$ см^{-1}
Лаб. Aime Cotton (France)	340+54	9716-12812	0.01-0.03/0.015-0.02
Универ. Tsinghua (China)	58	9840-10500	0.01/ 0.009
Универ. Innsbruck (Austria)	14	9913-10111	0.01/ 0.008
Универ. Temple (USA)	161	11118-11549	0.01-0.03/ 0.011
Лазерн. центр (Latvia)	75	9796-11458	0.01/ 0.015
Универ. Tsinghua (China)	194	7981-9019	1.5/1.5

4.6 $A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ комплекс Cs_2

Димер Cs является гомоядерной молекулой и в силу дополнительного свойства симметрии (u/g) количество электронных состояний для Cs_2 удваивается. Однако, при анализе $A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ комплекса, можно ограничиться рассмотрением только состояниями u - симметрии, так как согласно строгим правилам отбора спин - орбитальные и электронно - вращательные взаимодействия возможны только между состояниями одной симметрии (см. Главу 2, Ур.2.6). Схема соответствующих функций ПЭ представлена на Рис. 4.17.

В отличие от гетероядерных молекул, обсужденных выше, анализ $A \sim b$ комплекса гомоядерного димера Cs_2 базировался на экспериментальной информации о положении ровибронных термов полученной различными спектральными методами в 5-ти международных лабораториях. Основная проблема их совместного использования заключалась в том, что исходные данные относились к различным областям энергии колебательно-вращательного возбуждения и обладали принципиально разной степенью точности (см. детали в Таблице 4.4). Кроме того, при переводе наблюдаемых частот переходов в соответствующие ровибронные термы не всегда использовался один и тот же набор ровибронных уровней (молекулярных постоянных) основного и возбужденного состояний. Ключевую роль в успешном выполнении неадиабатического анализа сыграл правильный выбор начального приближения спин-орбитальных функций, которые были получены в результате двух независимых расчетов *ab initio*.

Так как число измеренных данных для $A \sim b$ комплекса Cs_2 существенно меньше, чем для его гетероядерного аналога KCs , а среди наблюдаемых уровней, лежащих ниже дна ($v_A = 0$) $A^1\Sigma_u^+$ состояния, были уровни отнесенные как к e , так и к f -симметрии,

в процессе оптимизации использовались одновременно все (как e , так и f) экспериментальные уровни. В примененной модели блок матрицы ПЭ, отвечающей уровням e симметрии, в явном виде учитывал сильные гомогенные спин - орбитальное взаимодействия между $A^1\Sigma_u^+$ и $b^3\Pi_{0u}^+$ состояниями и гетерогенные спин - вращательные взаимодействия между всеми тремя компонентами триплетного $b^3\Pi_{\Omega_u=0^\pm,1^\pm,2^\pm}$ состояния. Неэквидистантное спин - орбитальное расщепление триплетного состояния феноменологическим образом учитывало влияние удаленных $^1\Pi_u$ и $^3\Sigma_u^+$ состояний. Эмпирический параметр ζ_{Ab1} был определен согласно Ур.4.23. Полная матрица ПЭ включала следующие МЭ:

$$\begin{aligned}
V_{1\Sigma_u^+} &= U_A(R) + B(R)(X + 2) + U_A^{so2}(R) \\
V_{3\Pi_{0u}^+} &= U_{b0}^e(R) + B(R)(X + 2) + U_{b0e}^{so2}(R) \\
V_{1\Sigma_u^+ - 3\Pi_{0u}^+} &= -\xi_{Ab}^{so}(R) \\
V_{3\Pi_{1u}} &= U_{b0}^e(R) + A_{01}^{so}(R) + B(R)(X + 2) + U_{b1}^{so2}(R) \\
V_{3\Pi_{2u}} &= U_{b0}^e(R) + A_{01}^{so}(R) + A_{12}^{so}(R) + B(R)(X - 2) \\
V_{3\Pi_{0u} - 3\Pi_{1u}} &= -B(R)\sqrt{2X} \\
V_{3\Pi_{1u} - 3\Pi_{2u}} &= -B(R)\sqrt{2(X - 2)} \\
V_{1\Sigma_u^+ - 3\Pi_{1u}^+} &= -\zeta_{Ab1}(R)B(R)\sqrt{2X} \\
V_{3\Pi_{0u}^-} &= U_{b0}^f(R) + B(R)(X + 2) + U_{b0f}^{so2}(R),
\end{aligned}$$

В рамках процедуры оптимизации предполагалось, что потенциальные кривые, отвечающие e и f компонентам дважды вырожденного $b^3\Pi_0^{e/f}$ состояния совпадают между собой: $U_{b0}^e(R) = U_{b0}^f(R)$. Соответствующие функции ПЭ для $A^1\Sigma_u^+$ и $b^3\Pi_{0u}$ состояний были аппроксимированы в форме ЕМО- потенциалов, параметры которых приведены в Таблице 10.9. Для аппроксимации диагональных и недиагональных СО матричных элементов $A_{01}^{so}(R)$, $A_{12}^{so}(R)$, $\xi_{Ab}^{so}(R)$, имеющих форму морзевского потенциала, использовалась 5-параметрическая функция Гильберта - Гильшфельдера (Ур.3.26), окончательные параметры которой приведены в Таблице 10.10. Результаты аппроксимации экспериментальных данных приведены на Рис. 4.18.

Рассмотренные в явном виде СО взаимодействия второго порядка, были оценены на основании рассчитанных функций ξ_{i-j}^{so} следующим образом:

$$U_A^{so2}(R) = \frac{2|\xi_{A-j}^{so}|^2}{U_A - U_j}; \quad j \in (2)^3\Pi_u \quad (4.29)$$

$$U_{b0e}^{so2}(R) = \frac{2|\xi_{b0-j}^{so}|^2}{U_{b0}^+ - U_j}; \quad j \in (2)^1\Sigma_u^+ \quad (4.30)$$

$$U_{b0f}^{so2}(R) = \sum_j \frac{2|\xi_{b0-j}^{so}|^2}{U_{b0}^- - U_j}; \quad j \in (1-3)^3\Sigma_u^+ \quad (4.31)$$

$$U_{b1}^{so2}(R) = \sum_j \frac{2|\xi_{b1-j}^{so}|^2}{U_{b0}^- - U_j}; \quad j \in (1-3)^3\Sigma_u^+; (1-2)^1\Pi_u; \quad (4.32)$$

Результирующие функции приведены на Рис. 4.19. Значение U_{b0f}^{so2} в области $R < 5.2\text{\AA}$ больше нуля из-за доминирующего спин-орбитального взаимодействия преимущественно с одним (близлежащим) $a^3\Sigma_u^+$ состоянием, которое приводит к положительному сдвигу энергий, так как потенциал $a^3\Sigma_u^+$ лежит ниже $b^3\Pi_{0u}$ состояния. С ростом R потенциал $b^3\Pi_{0u}$ становится близок по энергии к другим u -состояниям (см. Рис. 4.17), влияние которых компенсирует СО взаимодействие с состоянием $a^3\Sigma_u^+$ и величина U_{b0f}^{so2} становится отрицательной.

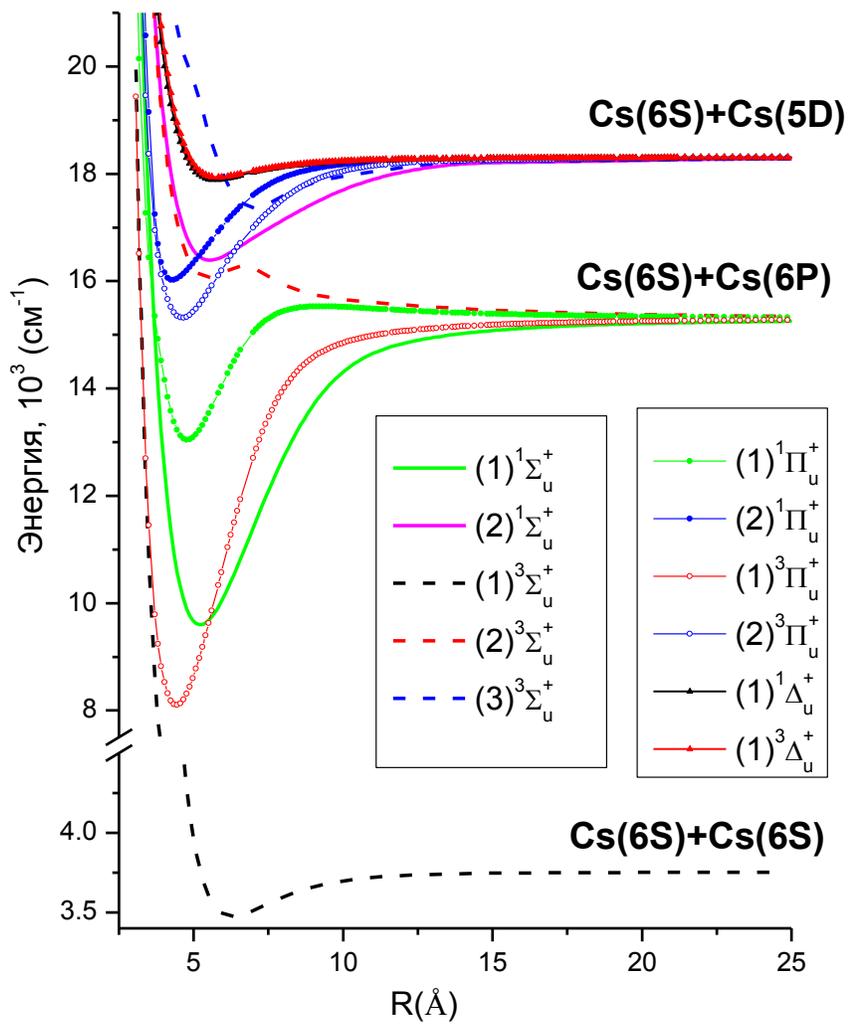


Рис. 4.17: Схема электронных состояний u -симметрии гомоядерного димера Cs_2 по данным расчетов *ab initio* [223].

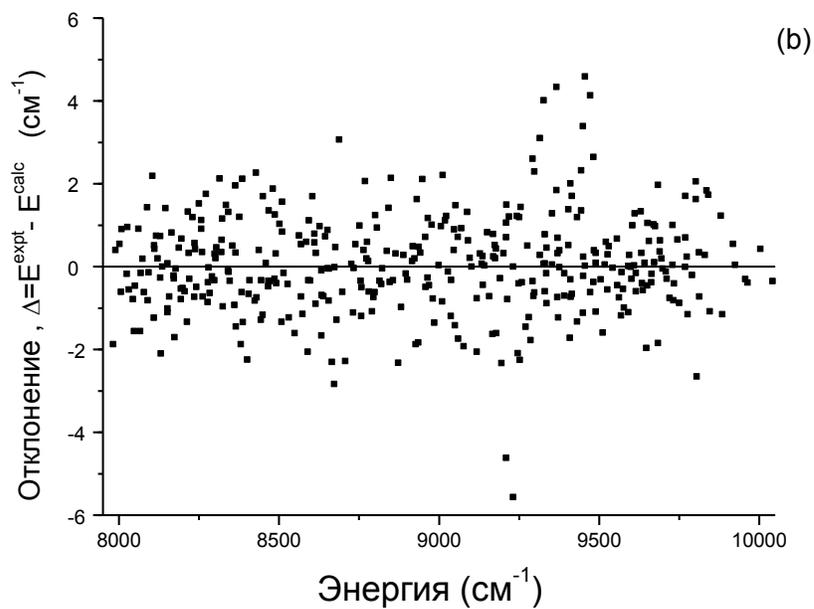
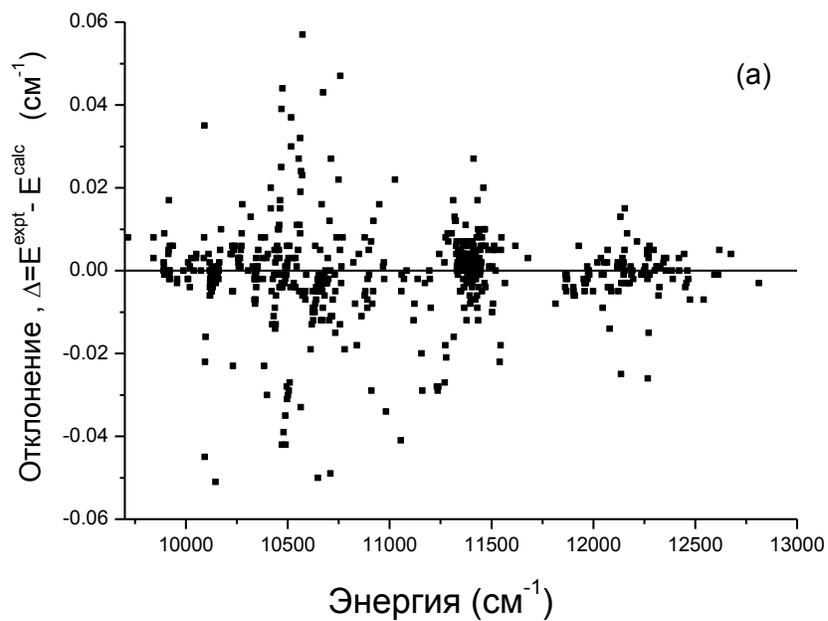


Рис. 4.18: Отклонение энергий экспериментальных ровибронных термов димера Cs_2 от рассчитанных в рамках предложенной модели для (а) высокоточных данных из всех источников; (б) для данных из спектров с низким разрешением.

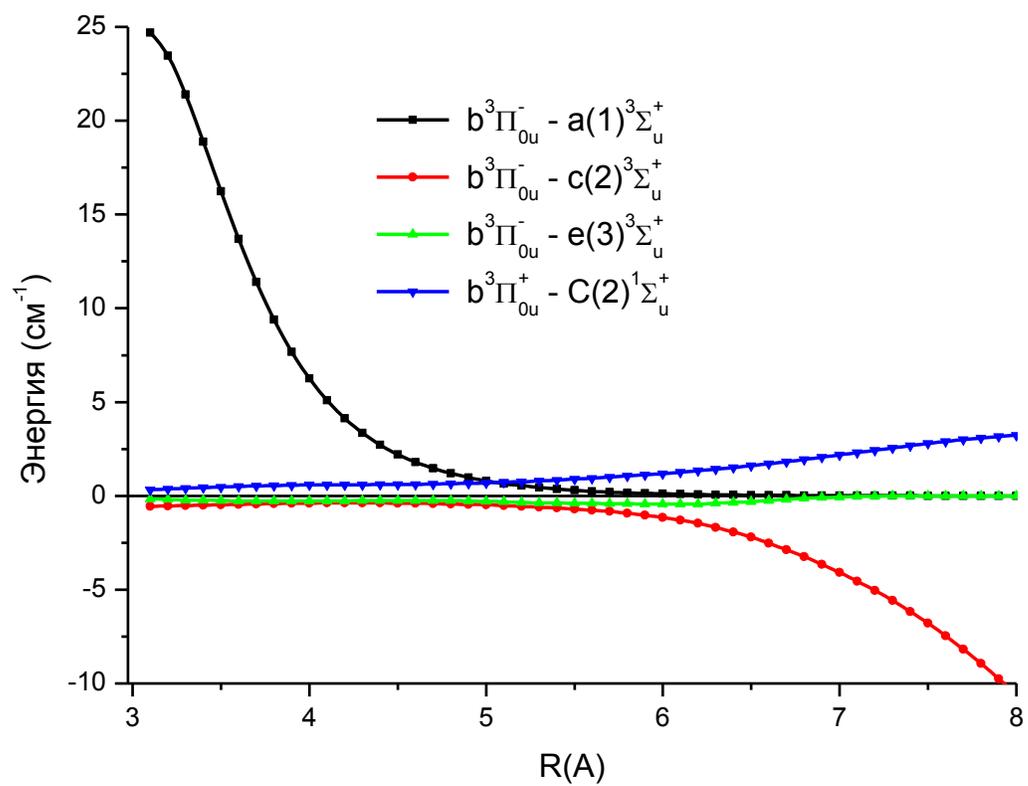


Рис. 4.19: Вклад спин-орбитального взаимодействия 2-ого порядка в сдвиг ПЭ для $b^3\Pi_{0u}^\pm$ состояний, рассчитанные по Ур. 4.29 - 4.32 для молекулы Cs₂.

4.7 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 $\Omega = 0$ удвоения низколежащих колебательных уровней дважды вырожденной $b^3\Pi_0$ компоненты:

$$\Delta^{e/f} = E_{v,J}^f - E_{v,J}^e \approx \langle \phi_{b0}^f | U_{b0}^f - U_{0+} | \phi_{b0}^e \rangle, \quad (4.33)$$

где

$$U_{0+} = [(U_A + U_{b0}^e) - \sqrt{(U_A - U_{b0}^e)^2 + 8(\xi_{Ab0}^{so})^2}]/2, \quad (4.34)$$

и $U_A(R)$, $U_{b0}^{e/f}(R)$ - эмпирические адиабатические потенциалы, полученные в результате неадиабатического анализа $A \sim b$ комплексов. На Рис. 4.20 приведены рассчитанные и наблюдаемые значения $\Delta^{e/f}$ расщеплений ровибронных уровней молекулы KCs . Как экспериментальные, так и рассчитанные величины Ω -удвоения возрастают с ростом колебательного v_b и вращательного J_b квантовых чисел триплетного состояния. Такое поведение вызвано резким уменьшением разницы энергий между потенциалами $U_A(R)$ и $U_{b0}^e(R)$ при $R \rightarrow R_c$, где R_c точка их пересечения.

Расщепление $b^3\Pi_{0(u)}^\pm$ компоненты, наблюдаемое для молекул Cs_2 и KCs связано, в первую очередь, с наличием значительного спин-орбитального взаимодействия, причем важно, что $b^3\Pi_{0(u)}^+$ компонента взаимодействует в основном с низколежащим триплетным $a^3\Sigma_{(u)}^+$ состоянием, а $b^3\Pi_{0(u)}^-$ компонента - с синглетным $A^1\Sigma_{(u)}^+$ состоянием (см. Главу 2, Рис. 2.1). Величина расщепления $\Delta^{e/f}$ для Cs_2 составила 20-60 см^{-1} , что почти в 3 раза больше, чем для молекулы KCs . Основной вклад в эту величину вносит сильное спин-орбитальное $b^3\Pi_{0(u)}^+ \sim A^1\Sigma_{(u)}^+$ взаимодействие. Функция $\xi_{Ab}^{so}(R)$ в экспериментальной области межъядерных расстояний для молекулы Cs_2 составляет 160 см^{-1} , что почти в 2 раза больше, чем для KCs ($\xi_{Ab}^{so} \approx 80 \text{ см}^{-1}$). СО взаимодействие второго порядка в Cs_2 составляет 3.5-5 см^{-1} , причем в отличие от KCs , здесь наблюдается существенное ослабление компенсационного влияния более удаленного (слабосвязанного) $(2)^3\Sigma_u^+$ состояния.

Важно подчеркнуть, что относительно слабое электронно-вращательное взаимодействие практически не проявляется в расщеплении $b^3\Pi_{0(u)}$ состояния, так как его положительная и отрицательная компоненты взаимодействуют практически одинаково с обеими $^3\Sigma_{1(u)}^\pm$ компонентами триплетного состояния (см. Главу 2, Рис. 2.2). Однако, проявление этого вида внутримолекулярного взаимодействия можно обнаружить при расщеплении компонент синглетных $^1\Pi$ состояний, поскольку для них только положительная составляющая имеет ненулевой МЭ $^1\Pi_\pm^e \sim ^1\Sigma^+$ (см. Ур.2.27), в то время как СО взаимодействие одинаково для обеих $^1\Pi_\pm^{e/f}$ компонент (см. Ур.2.27 в главе 2 и Рис. 2.1).

Величина $\Lambda = 1$ 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 МЭ электронно - вращательного

взаимодействия (см., например, Рис. 3.3) существенно (на порядки величин) меньше его спин-орбитального аналога. Таким образом, прямое измерение величин эффекта Λ -удвоения является нетривиальной задачей и реализуется, как правило, только для высоких значений вращательного квантового числа. Однако, в присутствии как постоянного, так и переменного внешнего электрического поля e и f подуровни квазивырожденного $^1\Pi$ состояния начинают взаимодействовать друг с другом, что приводит, в частности, к появлению запрещенных (в отсутствие поля) линий в $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma^+$ спектрах ЛИФ: в присутствии поля наблюдаются P, R, Q - триплетные серии вместо обычных P, R - дублетов или Q - синглетов в отсутствие поля. Отношение интенсивностей «запрещенных» линий I_f к интенсивностям соответствующих разрешенных ровибронных переходов I_p при возбуждении линейно поляризованным светом дает возможность напрямую получить величину произведения $|\Delta^{e/f}d|$, где d - собственный дипольный момент данного ровибронного уровня $^1\Pi$ состояния [224, 225, 226]. В рамках невырожденной теории возмущений второго порядка $\Lambda = 1$ расщепление может быть аппроксимировано как:

$$\Delta^{e/f} = q_{vJ}^{\Pi} J(J+1), \quad (4.35)$$

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

$$q_{vJ}^{\Pi} = \frac{1}{2\mu^2} \sum_{^1\Sigma^+} \sum_{v_{\Sigma^+}} \frac{|\langle v_J^{\Pi} | L_{\Pi\Sigma}(R) / R^2 | v_J^{\Sigma^+} \rangle|^2}{E^{\Pi} - E^{\Sigma^+}}. \quad (4.36)$$

Здесь первая сумма означает суммирование по всем синглетным $^1\Sigma^+$ состояниям, с которыми взаимодействует данное $^1\Pi$ состояние, вторая сумма - суммирование (и интегрирование) по всем связанным и континуальным колебательным уровням каждого возмущающего $^1\Sigma^+$ состояния. E^{Π, Σ^+} и $|v_J^{\Pi, \Sigma^+}\rangle$ - собственные значения и собственные ВФ соответствующих изолированных электронных состояний, $L_{\Pi\Sigma}(R)$ - электронный МЭ электронно-вращательного взаимодействия. Для упрощения процесса вычисления выражения (4.36) суммирование и интегрирование по колебательным уровням можно заменить, согласно правилу сумм [110], следующим образом:

$$q(v, J) \approx \frac{1}{2\mu^2} \langle v_{\Pi}^J | R^{-4} \sum_{\Sigma^+} Q_{\Pi\Sigma}(R) | v_{\Pi}^J \rangle, \quad (4.37)$$

$$Q_{\Pi\Sigma} = |L_{\Pi\Sigma}(R)|^2 / \Delta U_{\Pi\Sigma}(R),$$

где $\Delta U_{\Pi\Sigma}^{ab} = U_{\Pi}^{ab} - U_{\Sigma^+}^{ab}$ разность между потенциалами соответствующих состояний.

Для димеров NaCs, NaRb и RbCs были получены оценки величин q_{vJ} - факторов для ряда высоковозбужденных $^1\Pi$ состояний [148, 187, 205, 226]. Плотность возбужденных состояний для этих димеров (см., например, Рис. 4.21) не позволяет выделить *единственное* возмущающее состояние. Так для (3) $^1\Pi$ состояния NaCs величины q -

факторов определяются сильной конкуренцией между ближайшими $(5)^1\Sigma^+$ и $(4)^1\Sigma^+$ состояниями, что приводит к резко убывающей зависимости q - факторов от колебательного квантового числа (см. Рис. 4.22). Для $(2)^1\Pi$ и $(4)^1\Pi$ состояний RbCs аналогичная зависимость носит совсем иной характер (см. Рис. 4.23). При получении этих оценок учитывалось взаимодействие $(1 - 4)^1\Sigma^+$ состояний с $(2)^1\Pi$ состоянием, и $(1 - 7)^1\Sigma^+$ - с $(4)^1\Pi$.

Для всех вычисленных МЭ электронно-вращательного взаимодействия $L_{\Pi\Sigma}(R)$ наблюдается резкая зависимость от межъядерного расстояния (см. Рис. 4.24), что свидетельствует о нарушении, хорошо известной, гипотезы Ван-Флека о чистой прецессии и невозможности использования простой аппроксимации для оценок величин q - факторов. Такое поведение $L_{\Pi\Sigma}(R)$ функций можно объяснить существенным смешением ридберговских электронов с различной величиной углового момента l , вызванного, в свою очередь, наличием большого собственного дипольного момента у положительно заряженного остова гетероядерного катиона.

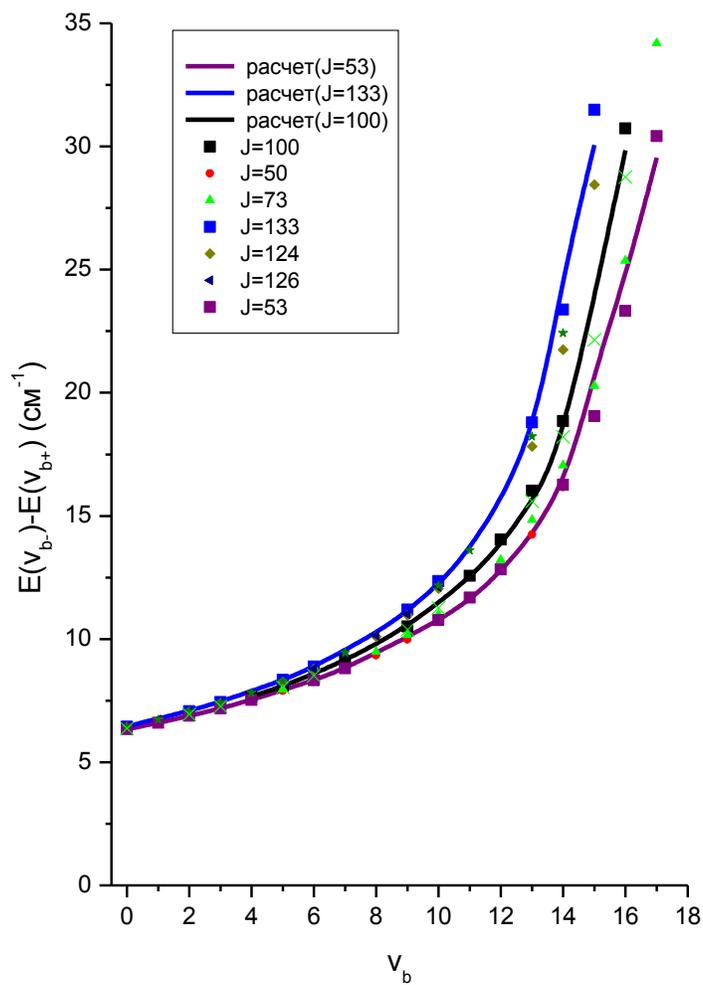


Рис. 4.20: Сравнение рассчитанных в соответствии с Ур. 4.33 и 4.34 (непрерывные линии) v_b - зависимостей величин $\Omega = 0$ - расщепления $\Delta^{e/f} = E_{b0}^f - E_{b0}^e b^3 \Pi_0^{e/f}$ компоненты изотополога ^{39}KCs с экспериментальными данными (символы) при фиксированных значениях вращательного квантового числа J_b

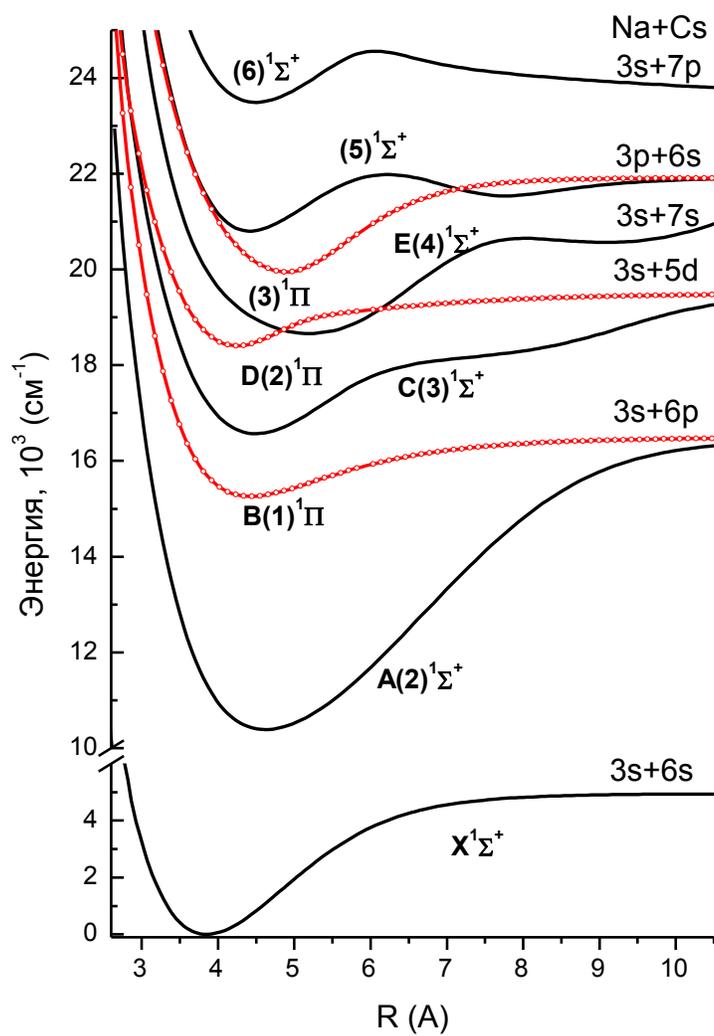


Рис. 4.21: Схема $1\Sigma^+$ и 1Π электронных состояний димера NaCs по данным расчетов *ab initio* [163].

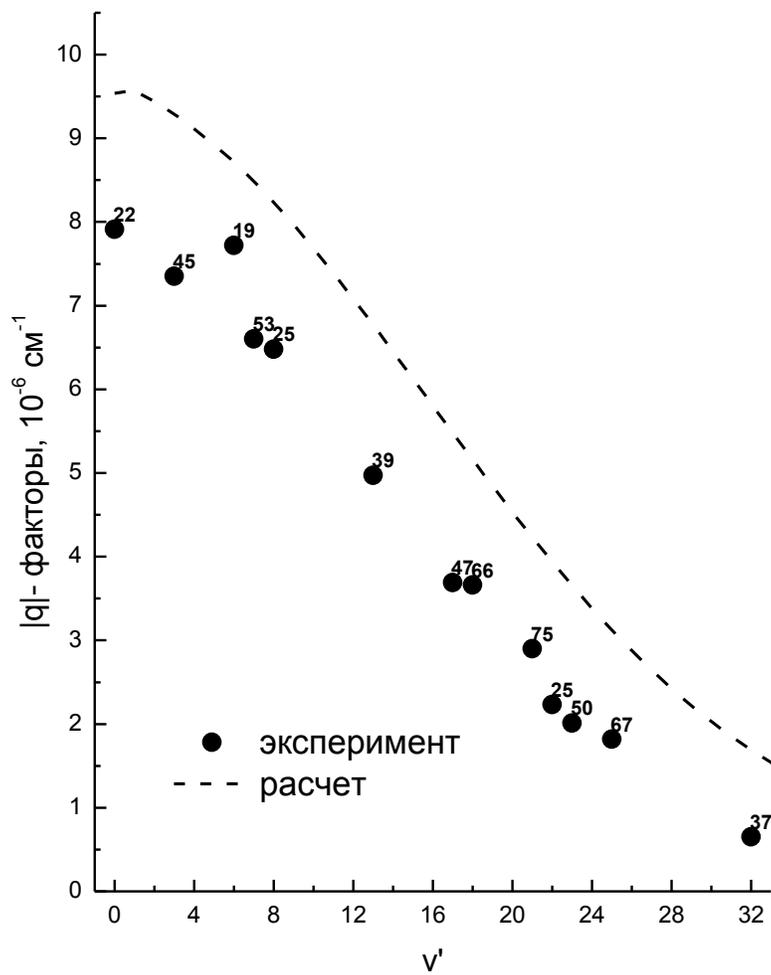


Рис. 4.22: Экспериментальные и рассчитанные зависимости $|q|$ - факторов от колебательного квантового числа v' для $(3)^1\Pi$ состояния димера NaCs. Цифрами указаны значения вращательного квантового числа J' .

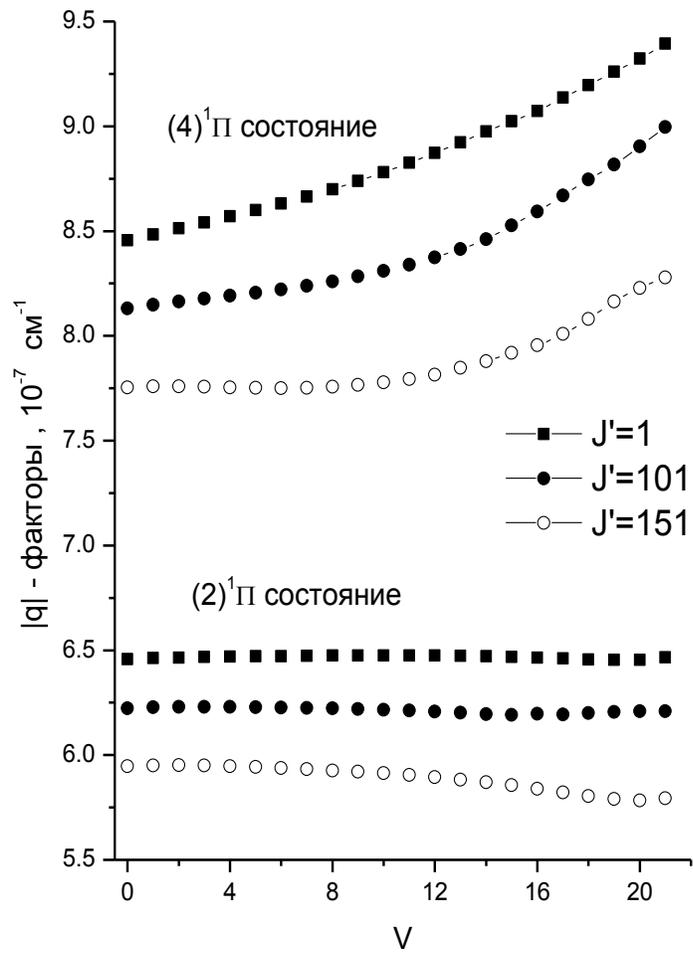


Рис. 4.23: Зависимости $|q|$ - факторов от колебательного квантового числа v' для $(2)^1\Pi$ и $(4)^1\Pi$ состояний изотополога $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$.

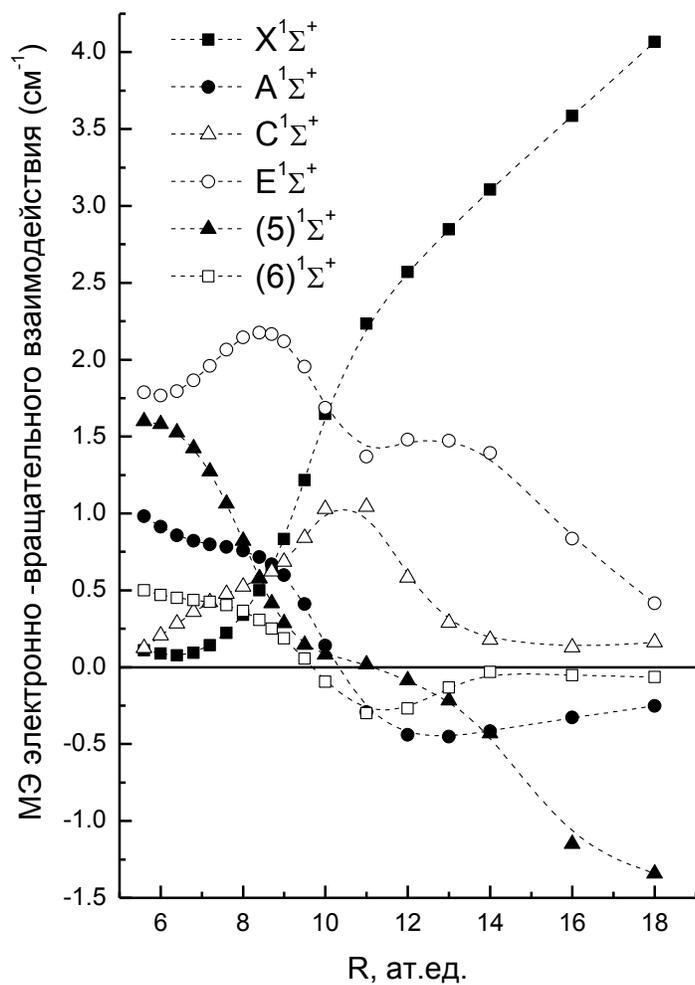


Рис. 4.24: Неэмпирические МЭ электронно-вращательного взаимодействия $L_{\Pi\Sigma}(R)$ между $(3)^1\Pi$ и $(1-6)^1\Sigma^+$ состояниями димера NaCs [205].

4.8 Распределение интенсивностей в колебательной структуре спектров ЛИФ

Моделирование интенсивностей электронно-колебательно-вращательных переходов с участием как локально, так регулярно возмущенных состояний преследовало две цели. Во-первых, подтвердить однозначность колебательного отнесения экспериментальных уровней спин-орбитальных комплексов, что является необходимым условием сходимости итерационной процедуры решения обратной спектральной задачи, а, во-вторых, рассчитать вероятности спин-запрещенных переходов с возмущенных уровней исследуемых комплексов в максимально широком интервале колебательных квантовых чисел. Кроме того, эти расчеты послужили дополнительным независимым тестом на возможность использования предлагаемых моделей для описания и прогнозирования не только структурных, но динамических свойств исследуемых комплексов.

Относительные интенсивности ровибронных переходов в наблюдаемых ЛИФ спектрах рассчитывались следующим образом:

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

или

$$I_{X \rightarrow A \sim b}^{rel} = \nu_{i-A \sim b}^4 \langle v_i | d_{iA}(R) | \phi_{A^1\Sigma^+} \rangle^2 \quad (4.38)$$

где $\nu_{A \sim b-X} = E^{CC}(J') - E_X(v_X; J_X = J' \pm 1)$ и $\nu_{i-A \sim b} = E_i(v_i; J_i = J') - E^{CC}(J' \pm 1)$. Здесь $E_X(v_X; J_X = J')$, $E_i(v_i; J_i = J')$ - энергии и $|v_{X^1\Sigma^+}\rangle$, $|v_i\rangle$ - ВФ основного или возбужденного состояния, полученные при решении одноканального уравнения Шредингера с соответствующим эмпирическим потенциалом высокой точности; $d_{AX}(R)$, $d_{iA}(R)$ - неэмпирические функции дипольных моментов электронных переходов (ДМЭП), разрешенных по спину; E^{CC} , $\phi_{A^1\Sigma^+}$ - энергии и ВФ, полученные при решении соответствующей системы связанных радиальных уравнений (2.8). 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 спектроскопической модели.

Для подтверждения правильности колебательного отнесения взаимодействующих состояний особенно важно описать распределение интенсивностей в максимально широком диапазоне энергий колебательного возбуждения: от $v_A = 0$ до v_{max} .

Для молекулы Na^{85}Rb на Рис. 4.25 представлен пример практически полной прогрессии $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(v_A^* = 19, J' = 50) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X \in [0, 43])$, распределение интенсивности, в которой рассчитано как в Франк-Кондоновском (ФК) приближении (см. Ур. 2.48), так и в рамках неадиабатической модели (см. Ур. 4.38), используя неэмпирическую функцию ДМЭП $d_{AX}(R)$ [183, 38]. Так как в данном случае ровибронный уровень комплекса, с которого начинаются переходы, является слабо возмущенным распределение

интенсивностей в колебательной структуре ЛИФ очень близко к адиабатическому ФК приближению.

Среди рассмотренных димеров в $A \sim b$ комплексе молекулы NaRb CO взаимодействие проявляется в наименьшей степени, и как было нами показано в работе [38], оно практически не сказывается на характере распределения интенсивностей в спектрах ЛИФ. В этом случае относительные интенсивности спектров ЛИФ являются надежным способом, как установления однозначной колебательной нумерации, так и уточнения начального приближения для кривых потенциальной энергии.

В случае переходов на возмущенные уровни $A \sim b$ комплекса (например, $D^1\Pi \rightarrow A \sim b$ спектр ЛИФ) влияние CO взаимодействия на распределение интенсивностей проявляется гораздо резче даже для молекулы NaRb. Моделирование распределения интенсивностей в такой прогрессии (см. Рис. 4.26) ясно показывает, что только прецизионный расчет в многоканальном (неадиабатическом) приближении позволил воспроизвести особенности структуры наблюдаемых переходов, которые полностью отсутствуют при расчете в одноканальном (адиабатическом) приближении.

Для молекулы NaCs анализ интенсивностей является особенно актуальным, так как эта молекула не содержит естественных изотопов, и использование изотопических эффектов в качестве независимого теста и регуляризации процедуры минимизации в данном случае невозможно. На Рис. 4.27а представлены экспериментальные данные и результаты неадиабатического моделирования (см. Ур.4.38) распределений интенсивностей в двух прогрессиях $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+$ спектров ЛИФ для низко ($v_A = 0$) и высоко ($v_A = 32$) возбужденных колебательных уровней, подтверждающие колебательное отнесение. Кроме того, для молекулы NaCs относительное распределение интенсивностей в колебательной структуре ЛИФ прогрессий было рассчитано как для слабо, так и для сильно возмущенных начальных уровней $A \sim b$ комплекса. На Рис. 4.27b представлены примеры таких расчетов. Воспроизведение на экспериментальном уровне точности распределения интенсивностей в прогрессиях ЛИФ, начинающихся с одного колебательного уровня при нескольких значениях вращательных квантовых чисел $J' = 65, 72$ и 93 , что соответствует различной степени «смещения» с триплетным состоянием (см. Рис. 4.27в), свидетельствует о корректности учета CO взаимодействия.

Для димера KCs влияние CO эффектов на распределение интенсивностей спектров ЛИФ с участием $A \sim b$ комплекса проявляется особенно заметно. Наибольшее влияние оказывает прямое CO взаимодействие между синглетным состоянием и $\Omega=0$ компонентой триплетного состояния. На Рис. 4.28а представлены интенсивности колебательных полос двух прогрессий молекулы ^{39}KCs , начинающихся с уровней с близкими значениями энергий и вращательных квантовых чисел, но которые существенным образом отличаются друг от друга из-за различной степени влияния внутримолекулярного смешения на нодальную структуру неадиабатических колебательных волновых функций. Результаты расчетов неадиабатических ВФ показывают, что наиболее существенные различия в узловой структуре соответствуют области межъядерных расстояний вбли-

зи точки пересечения взаимодействующих термов.

Особенности влияния относительно слабого локального гетерогенного взаимодействия $[A \sim b]_{\Omega=0} \sim b^3\Pi_{\Omega=1}$ на распределение интенсивностей показано на Рис. 4.28в, где приведены экспериментальные и рассчитанные данные для прогрессий, начинающихся с двух взаимно возмущенных (соседних) уровней с одинаковым значением $J=158$. Несмотря на то, что одно из рассмотренных начальных состояний является преимущественно синглетным ($P_A^s = 0.58$; $P_{b_0}^s = 0.14$; $P_{b_1}^s = 0.28$), а ВФ второго имеет доминирующую долю $b^3\Pi_{\Omega=1}$ компоненты ($P_A^t = 0.23$; $P_{b_0}^t = 0.06$; $P_{b_1}^t = 0.71$), распределения интенсивностей в колебательной структуре для обеих прогрессий практически совпадают. Такое «неожиданное» поведение сильно смешанных состояний подтверждается анализом нодальной структуры соответствующих неадиабатических ВФ, которые в данном случае связаны друг с другом простым соотношением

$$\sqrt{P_A^t}\phi_A^s(R) = \sqrt{P_A^s}\phi_A^t(R) \quad (4.39)$$

Особенно важно для подтверждения корректности проведенного неадиабатического анализа моделирование распределений интенсивностей в прогрессиях $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$ в максимально широкой области колебательных уровней $A \sim b$ комплекса. Примеры таких расчетов (Ур. 4.38) представлены на Рис. 4.29, 4.30. На Рис. 4.29а показана область энергий, где наблюдается сильное смешение A и b состояний и, в силу этого, довольно интенсивные синглет - синглетные переходы. Переходы в области 7000 - 8200 см^{-1} (Рис. 4.29б) на уровни, лежащие ниже дна синглетного A - состояния в 1000 раз слабее по интенсивности, так как доля синглетного состояния для нижнего из наблюдаемых колебательных уровней $v_{b_0+} = 3$ составляет всего 0.5%. Тем не менее, даже самые слабые переходы в этой области (например $v_{b_0+} = 7, 19$) воспроизводятся на экспериментальном уровне точности. Расхождения между экспериментальными и расчетными данными в области ниже 6000 см^{-1} связано с резким уменьшением чувствительности используемого детектора.

Подтверждение электронно-колебательного отнесения $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_{0\pm}$ переходов, зарегистрированных для молекулы КСs [220], требует, прежде всего, оценки возможности прямого лазерного возбуждения $(1)^3\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$, которое является формально дважды запрещенным для а случая связи по Гунду. Однако, согласно правилам отбора $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ для с случая связи $\Omega = 1$ компонента триплетного $(1)^3\Delta_{\Omega=1,2,3}$ состояния может быть заселена при возбуждении с синглетного $X^1\Sigma^+$ состояния. Кроме того, возможно регулярное СО взаимодействие между этой $(1)^3\Delta_1$ компонентой и близколежащими $(1-3)^1\Pi$ состояниями. В этом случае $(1)^3\Delta_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ переход становится возможным, благодаря спин-разрешенным $(1-3)^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ переходам. Для проверки этих предположений был выполнен расчет соответствующих МЭ СО взаимодействия $(1)^3\Delta \sim (1-3)^1\Pi - \xi_{\Pi\Delta}^{s_0}(R)$, а также спин-разрешенных дипольных моментов электронных переходов $(3)^1\Pi - X^1\Sigma^+$ и $(1)^3\Delta - b^3\Pi$.

Полученные функции приведены на Рис. 4.31. Очевидно, что СО взаимодействие

с $(3)^1\Pi$ состоянием, сходящимся к тому же диссоциационному пределу, является доминирующим (Рис. 4.31a). Тогда электронный МЭ дважды-запрещенного перехода $(1)^3\Delta - X^1\Sigma^+$ можно оценить в рамках простой двухуровневой аппроксимации:

$$d_{X-1^3\Delta} \sim \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{|\Delta U_{\Pi\Delta}|}{\sqrt{|\Delta U_{\Pi\Delta}|^2 + 8|\xi_{\Pi\Delta}^{so}|^2}} \right)^{1/2} d_{X-3^1\Pi} \quad (4.40)$$

где $\Delta U_{\Pi\Delta} = U_{1^3\Delta} - U_{3^1\Pi}$ - разность между потенциалами взаимодействующих состояний. Как и следовало ожидать, величина наведенного (индуцированного) $d_{X-1^3\Delta}$ момента оказалась слишком мала (10^{-3} ат.ед.) для того, чтобы наблюдать спонтанное испускание $(1)^3\Delta \rightarrow X^1\Sigma^+$, но это значение является вполне достаточным для осуществления прямого лазерного возбуждения $(1)^3\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$. В тоже время, соответствующий триплет-триплетный переход $(1)^3\Delta \rightarrow (1)^3\Pi$ может быть довольно интенсивным (МЭ электронного дипольного момента перехода составляет в среднем $3 - 4$ ат.ед., см. Рис. 4.31b), чтобы наблюдаться в спектрах ЛИФ на $b^3\Pi$ состоянии. Аналогичное прямое лазерное возбуждение $(1)^3\Delta_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ было реализовано для молекулы RbCs [221], где использовался гораздо более чувствительный метод регистрации сигнала методом резонансно усиленной двухфотонной ионизацией (RE2PI).

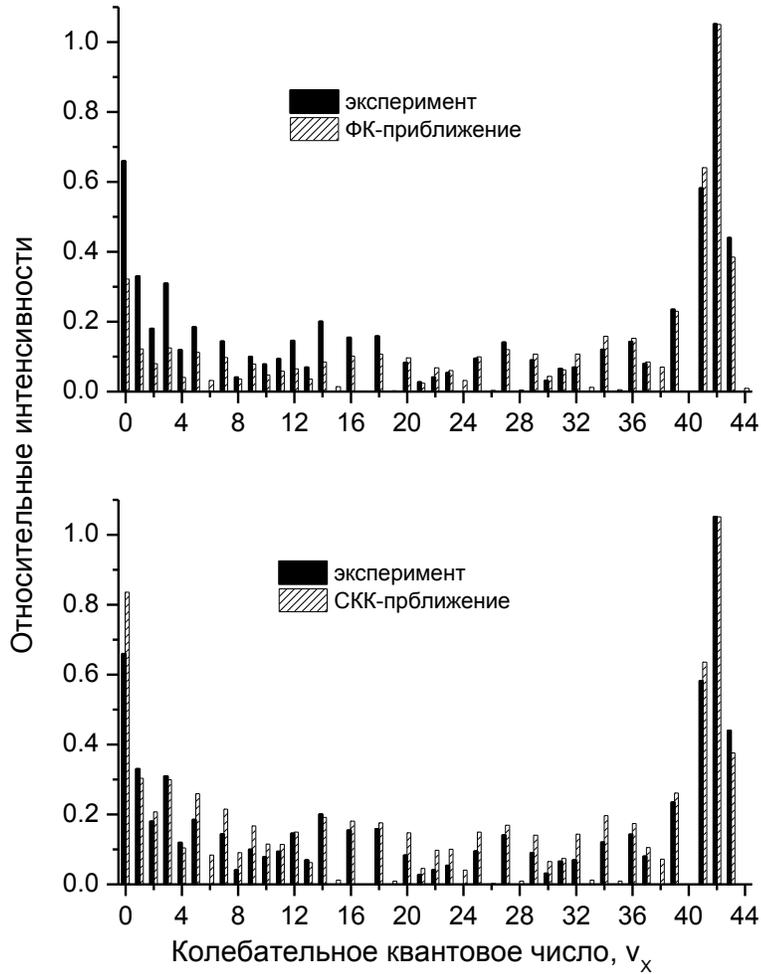


Рис. 4.25: Экспериментальное и теоретическое распределение относительных интенсивностей в $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(v_A = 19, J' = 50) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X \in [0, 43])$ прогрессии спектра ЛИФ димера Na^{85}Rb , рассчитанное в рамках диабатической Франк-Кондоновской (ФК) аппроксимации и в многоканальном неадиабатическом (СКК) приближении.

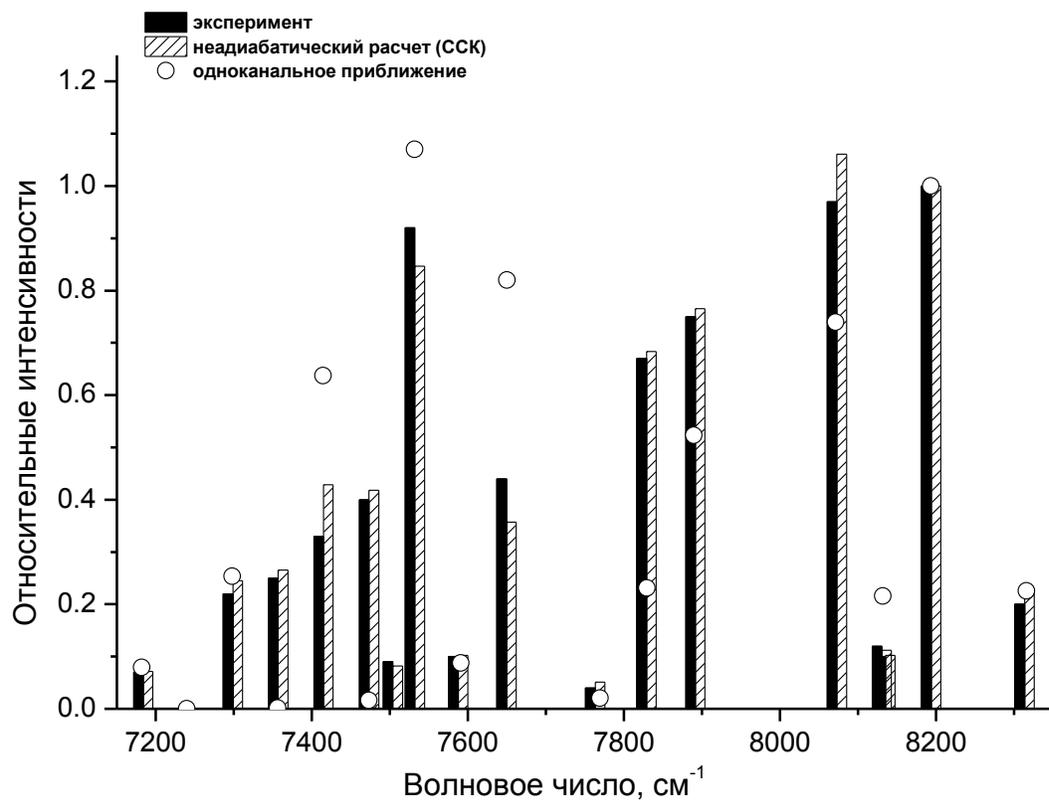


Рис. 4.26: Экспериментальное и теоретическое распределение относительных интенсивностей в колебательной структуре прогрессии $D^1\Pi(v' = 30, J' = 50) \rightarrow A \sim b$ спектра ЛИФ для димера Na^{85}Rb .

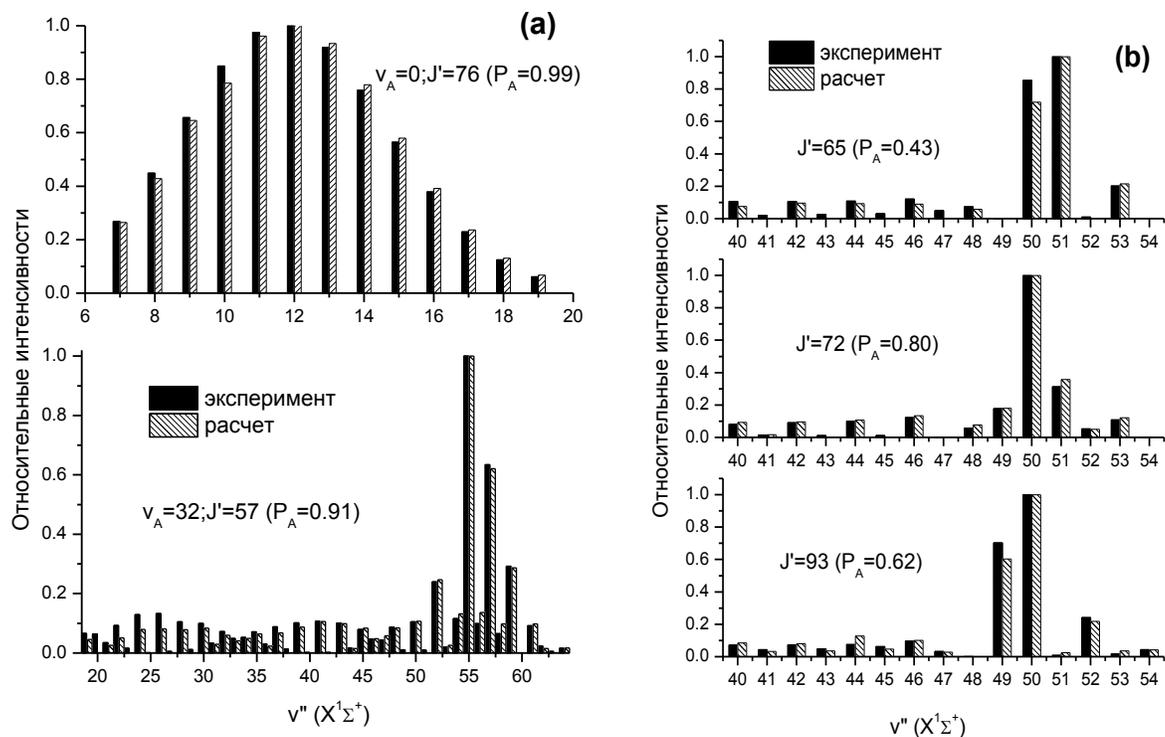


Рис. 4.27: Для молекулы NaCs: (а) распределение относительных интенсивностей в прогрессиях $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ спектров ЛИФ, начинающихся с регулярно возмущенных колебательных уровней $v_A = 0$ и $v_A = 32$; (б) распределение относительных интенсивностей в прогрессиях спектров ЛИФ, начинающихся с $v_A = 26$ колебательного уровня. В скобках указана доля синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния

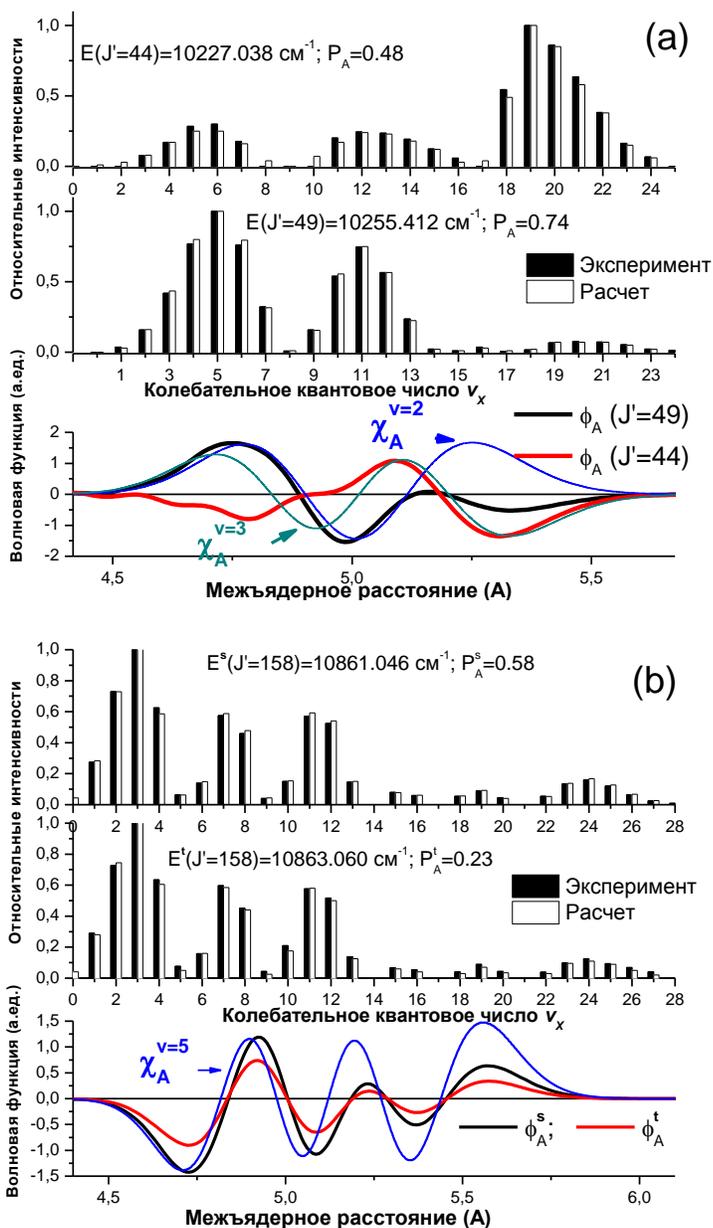


Рис. 4.28: Для молекулы ^{39}KCs распределение относительных интенсивностей в полных прогрессиях $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+(v_x)$, начинающихся: **(а)** с близко лежащих ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса (см. Рис. 4.12) с разной долей синглетного состояния P_A ; **(б)** с двух, взаимно 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 - соответствующие неадиабатические ВФ, $\chi_A^v(R)$ - адиабатические ВФ, соответствующие v - колебательному уровню

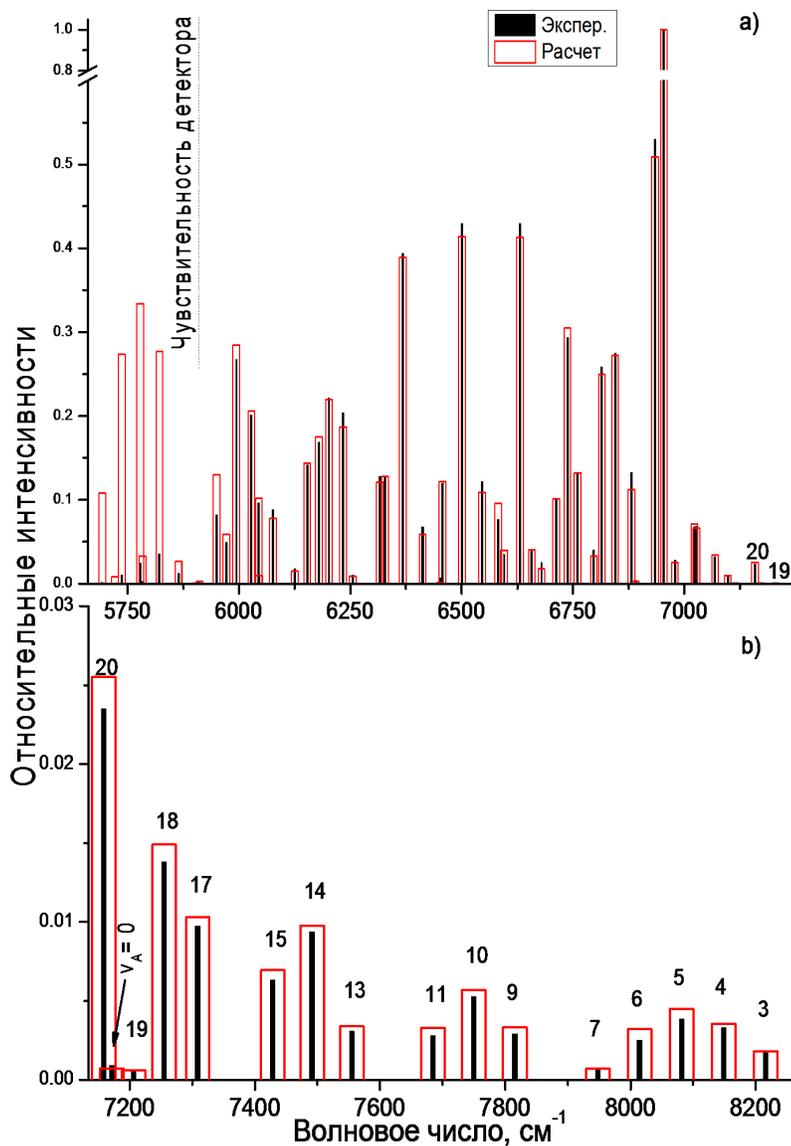


Рис. 4.29: Для молекулы ^{39}KCs распределение относительных интенсивностей в $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$ ЛИФ прогрессиях, начинающихся с уровня $(4)^1\Sigma^+(v' = 15, J' = 44)$ (см. для сравнения оригинальный спектр на Рис. 4.15). (а) – область максимального перекрытия $A - b$ состояний; (б) – область ниже дна синглетного A состояния. Цифры обозначают колебательные квантовые числа v_{b0} триплетного $b^3\Pi_0$ состояния

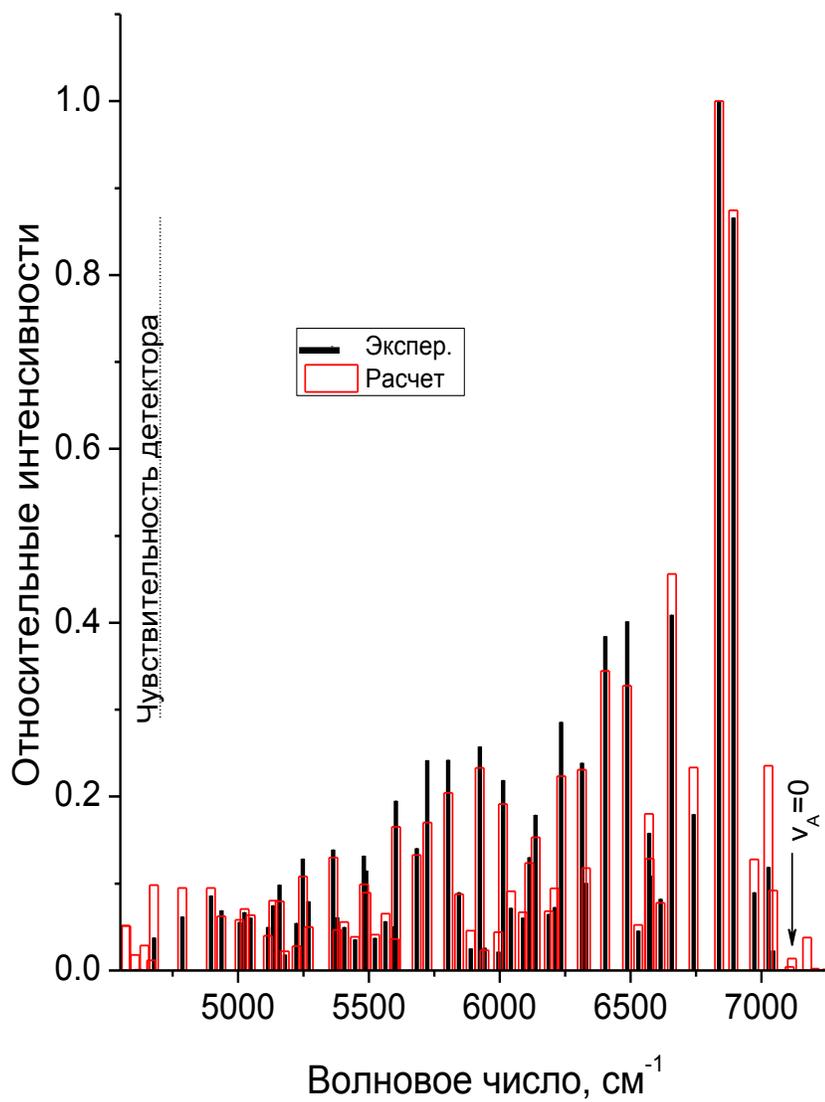


Рис. 4.30: Спектр ЛИФ молекулы ^{39}KCs : распределение относительных интенсивностей в колебательной структуре прогрессии $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$, начинающейся с $(4)^1\Sigma^+(v' = 60, J' = 56)$ ровибронного состояния.

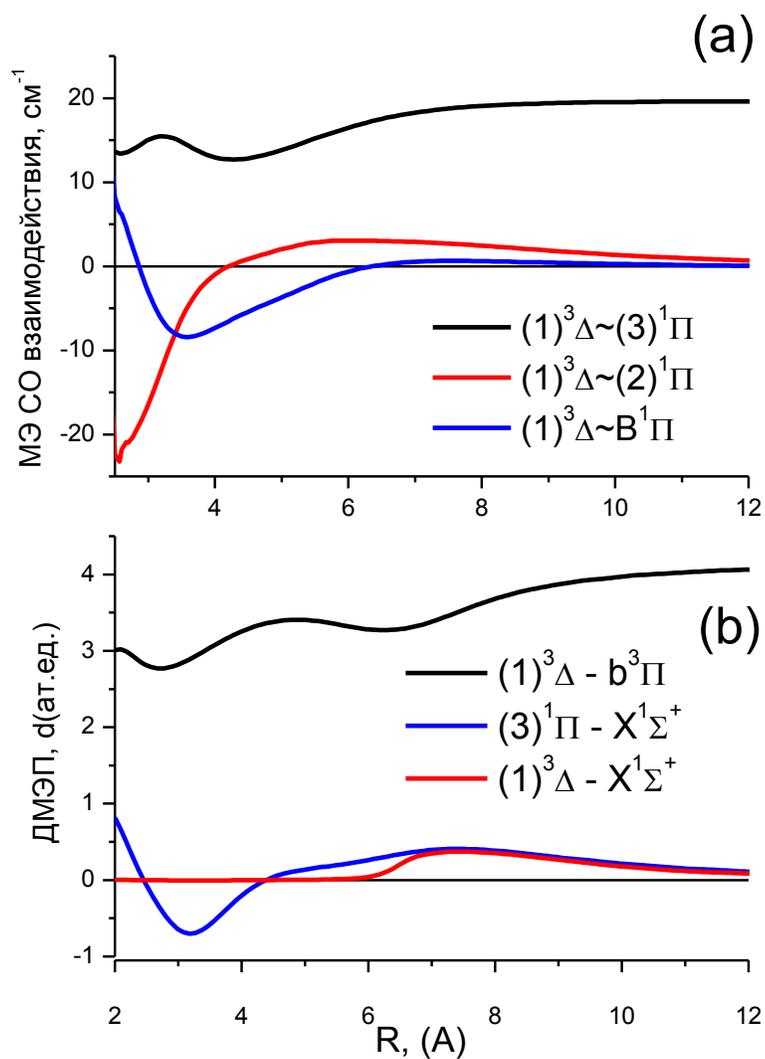


Рис. 4.31: Неэмпирический анализ вероятностей $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_{0\pm}$ и $(1)^3\Delta_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ переходов молекулы KCs: (a) электронные матричные элементы спин-орбитального взаимодействия $(1)^3\Delta \sim (1-3)^1\Pi$; (b) дипольные моменты электронных переходов.

5 Узловая структура неадиабатических колебательных волновых функций

Согласно постулатам квантовой механики каждый ровибронный уровень характеризуется не только энергией (собственным значением), но и соответствующей волновой функцией (собственным вектором). Важнейшей характеристикой колебательных ВФ для дискретных уровней энергии двухатомных молекул является особенности поведения их узловой структуры, а именно: абсолютное число и положение нулей (экстремумов) волновой функции в зависимости от колебательного квантового числа v (порядкового номера уровня). Как известно, в простейшем случае одномерного радиального уравнения Шредингера абсолютное число нулей волновой функции подчиняется выводам так называемой *осцилляционной теоремы* [64]:

- *колебательная волновая функция, соответствующая $v + 1$ собственному значению энергии обращается в нуль ровно v раз.*

В сочетании с «классическим» вариантом принципа Франка-Кондона [78] результаты осцилляционной теоремы часто используются для колебательного отнесения уровней возбужденных электронных состояний, подчиняющихся адиабатическому приближению. Особенно активно этот подход применяется для интерпретации полных прогрессий в спектрах лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ), для которых справедливо правило сумм (см. Ур.2.44), вытекающее из полноты базисного набора колебательных функций нижнего состояния. Данная возможность вызвана тем обстоятельством, что в случае сильно «недиагональных» электронных переходов, для которых число слагаемых в выражении (2.44) достаточно велико из-за малости соответствующих факторов Франка-Кондона, распределение интенсивностей в полных ЛИФ прогрессиях подчиняется принципу отражения Кондона [78] и представляет собой «портрет» квадрата волновой функции начального (верхнего) колебательного состояния (см., например, Рис. 4.25 и Рис. 4.27а).

5.1 «Неприменимость» выводов одноканальной осцилляционной теоремы

При анализе взаимодействующих электронных состояний, выполненном в рамках метода связанных колебательных каналов, многокомпонентная неадиабатическая колебательная функция $\Phi_j \equiv \|\phi_i\|$, получаемая при решении системы уравнений (2.8), не является простой линейной комбинацией адиабатических ВФ. 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. Учитывая это, для возмущенных состояний мы вправе ожидать более сложное поведение многоканальных колебательных ВФ.

Выполненный в настоящей работе анализ узловой структуры неадиабатических колебательных волновых функций был сфокусирован, прежде всего, на решение двух вопросов:

- Существует ли связь между абсолютным номером колебательного уровня возмущенного состояния и числом узлов двухкомпонентной колебательной волновой функции?
- Как связаны между собой число узлов и их локализация для двухкомпонентных волновых функций одного и того же возмущенного колебательного состояния?

Численное моделирование неадиабатических ВФ для исследуемых спин-орбитальных комплексов димеров щелочных металлов подтвердили сложную зависимость их нодальной структуры от силы внутримолекулярного взаимодействия, энергии колебательного возбуждения, и также формы и относительного расположения потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний. В частности, сопоставление ВФ, рассчитанных в одноканальном (адиабатическом) приближении и с учетом внутримолекулярных взаимодействий (Рис. 5.1а,в), для ровибронных уровней NaCs наглядно показывает невозможность воспроизвести экспериментальное распределение интенсивностей и провести однозначное колебательное отнесение, оставаясь в рамках только одноканального приближения. Так, для случая ЛИФ прогрессии с уровня $A \sim b(v'_A = 3)$ (Рис. 5.1а) спин-орбитальное взаимодействие приводит к появлению дополнительного максимума в узловой структуре ВФ, а в другом случае для $A \sim b(v'_A = 9)$ (Рис. 5.1в), наоборот, - к уменьшению числа узлов колебательной ВФ.

Для молекулы KCs неадиабатические эффекты в структуре ВФ проявляются особенно ярко в силу не только большой величины спин-орбитального взаимодействия, но и специфического расположения потенциальных кривых комбинирующих состояний (см. Рис. 1.1). 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. 5.2), что, очевидно, противоречит выводам одноканальной осцилляционной теоремы.

Проведенный расчет колебательных ВФ взаимодействующих $A \sim b$ 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 ВФ находится в классически запрещенной области движения, где амплитуда ВФ уже слишком мала для наблюдений соответствующих переходов (см. вставки на Рис. 5.2). Более того, величины n_A отличаются от числа узлов неадиабатической функции триплетного $\phi_{b^3\Pi}$ состояния – $n_b = 16, 15$ и 15 . При этом соответствующие порядковые номера собственных значений (что в одноканальном приближении соответствует величине $n + 1$) при решении системы уравнений (2.8) равны соответственно 20, 20 и 19. Таким образом, в этой ситуации колебательные квантовые числа n_A и n_b перестают уже быть «хорошими» квантовыми числами, и можно только условно говорить об однозначном колебательном отнесении наблюдаемых переходов.

Для димера NaRb величина спин-орбитального взаимодействия в $A \sim b$ комплексе в 2.5 раза меньше, чем в Cs-содержащих димерах, поэтому в большинстве случаев учет спин-орбитальных эффектов не оказывает заметного влияния на распределение относительных интенсивностей в спектрах ЛИФ [38], так как в данном случае коэффициент смешения слабо зависит от R :

$$|\phi_A\rangle \approx const \times |\chi_A\rangle \quad (5.1)$$

В тоже время для перехода с верхнего электронного состояния $D^1\Pi \rightarrow A \sim b$ встречаются «неожиданные», на первый взгляд, ситуации, когда заранее более слабый, синглет-триплетный (интеркомбинационный) переход $\langle v_D | d_{DA} | \phi_A^t \rangle$ в эксперименте оказывается интенсивнее его разрешенного по спину синглет-синглетного $\langle v_D | d_{DA} | \phi_A^s \rangle$ аналога (см. Рис. 5.3а). Моделирование таких переходов и анализ неадиабатических ВФ (см. Рис. 5.3в) показывает, что несмотря на меньшую амплитуду ϕ_A^t по сравнению с ϕ_A^s , соответствующий интеграл перекрывания становится больше из-за «удачного» сдвига фазы неадиабатической ВФ синглетного A -состояния, вызванным спин-орбитальным взаимодействием с триплетным b -состоянием.

Наблюдаемые эффекты затрудняют проведение однозначного колебательного отнесения по распределению интенсивностей в колебательной структуре спектров ЛИФ, что является критичным при решении обратной спектральной задачи, особенно, при установлении минимума ПЭ. С другой стороны, такое чувствительное поведение неадиабатической ВФ может служить надежным тестом на корректность выполненного анализа и достоверность используемых структурно - динамических параметров модели.

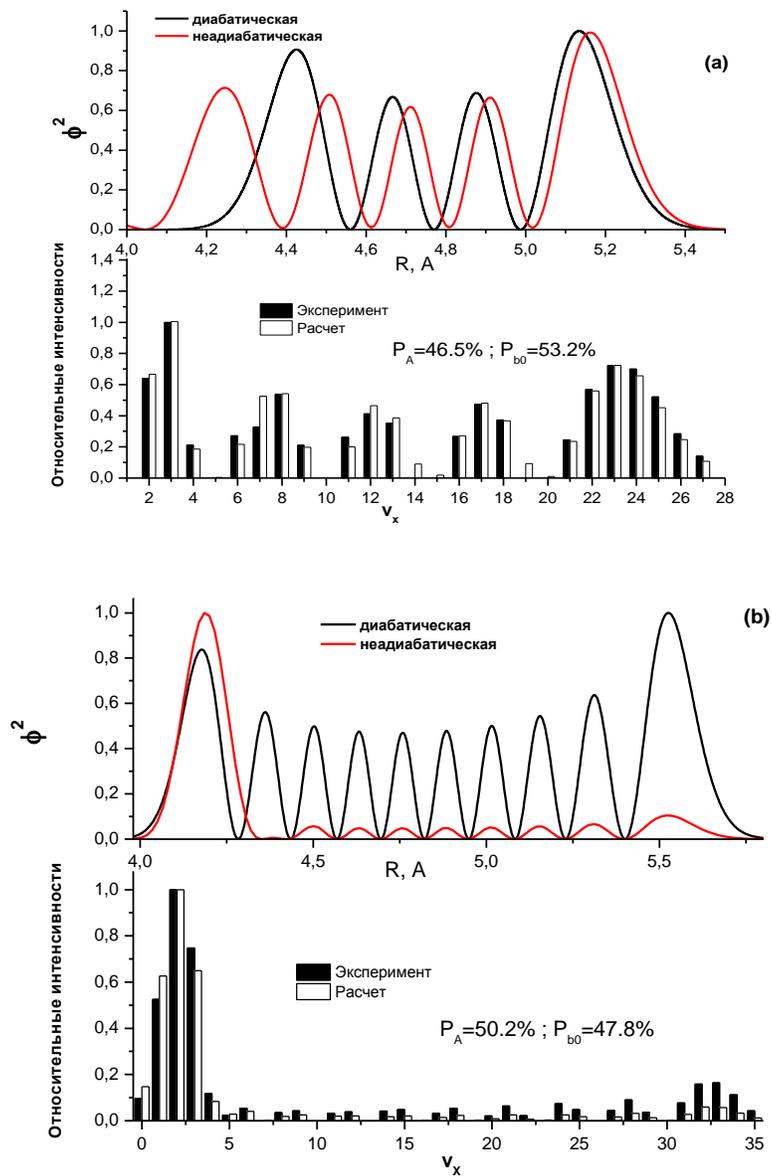


Рис. 5.1: Распределение относительных интенсивностей в прогрессиях ЛИФ молекулы NaCs, начинающихся с сильно «смешанных» ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса. (a) $A \sim b(v'_A = 3; J' = 99) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ (b) $A \sim b(v'_A = 9; J' = 101) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$

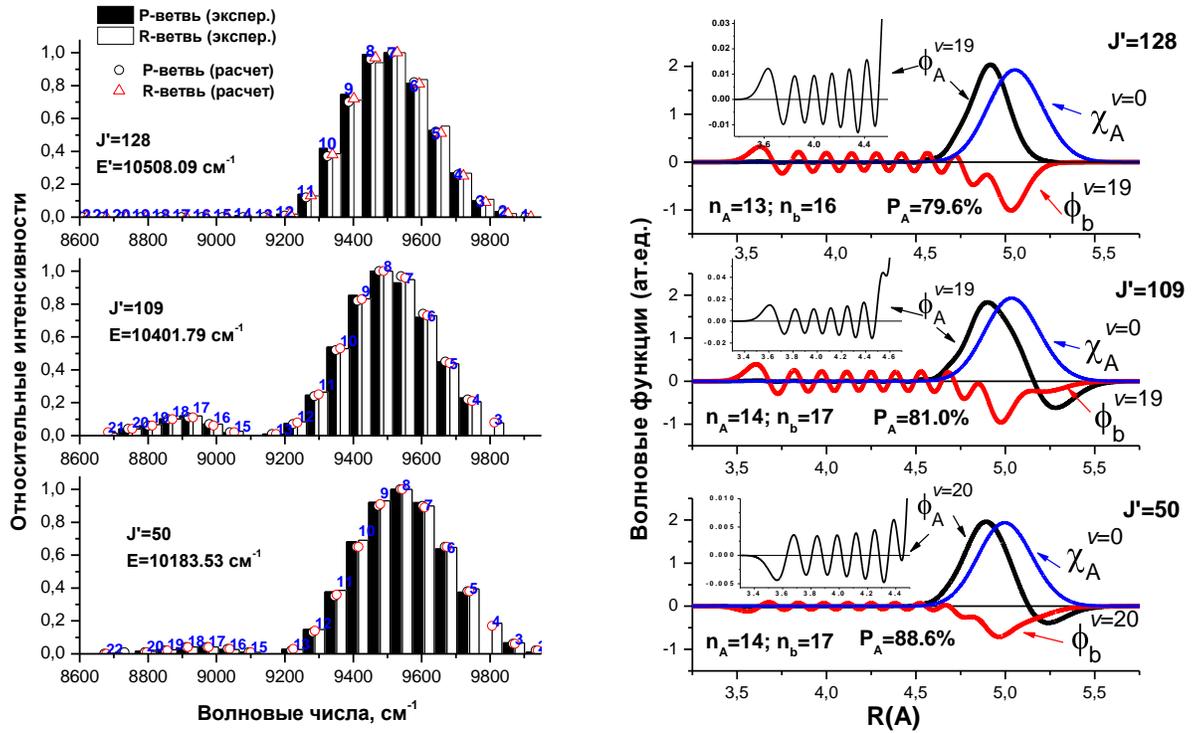


Рис. 5.2: Распределение относительных интенсивностей в ЛИФ прогрессиях $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ молекулы ^{39}KCs , начинающихся с основного колебательного уровня синглетного состояния $v_A = 0$, имеющего преимущественно синглетный характер ($P_A > 50\%$), при различных значениях вращательного квантового числа J' ; ϕ_A, ϕ_b - соответствующие неадиабатические и $\chi_A^{v=0}$ - адиабатические ВФ.

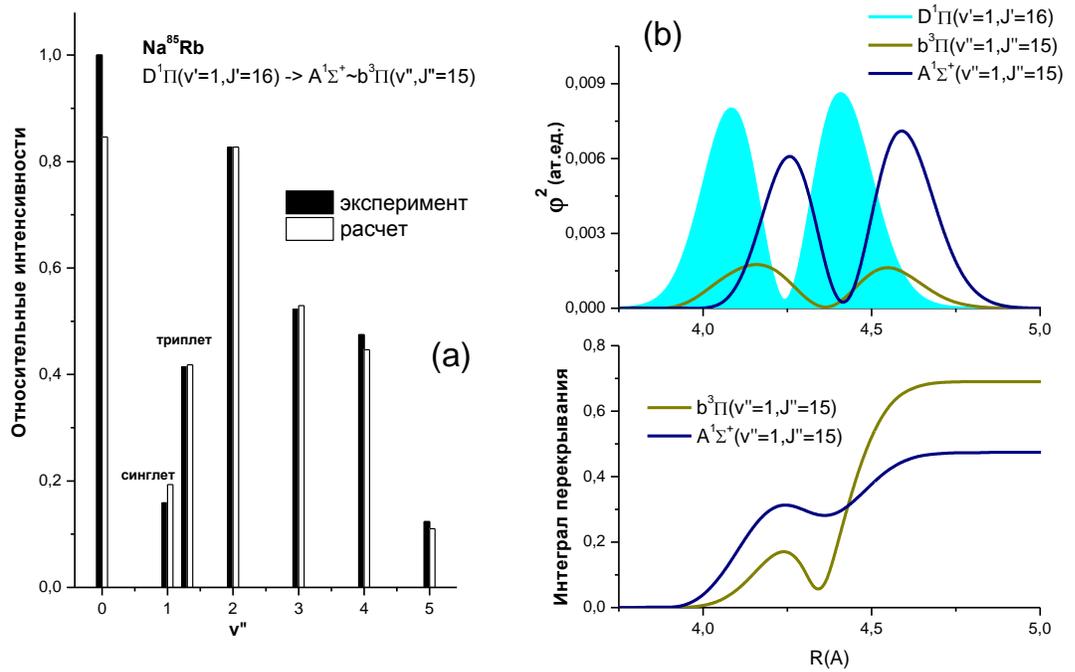


Рис. 5.3: (а) Распределение относительных интенсивностей в ЛИФ прогрессии $D^1\Pi \rightarrow A \sim b$ молекулы $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$. (б) Квадраты соответствующих ВФ и интегралы их перекрывания в зависимости от величины межъядерного расстояния.

5.2 Особенности узловой структуры ВФ взаимодействующих состояний

Для более детального исследования поведения ВФ взаимодействующих электронных состояний рассмотрим простейшую двухканальную модель, в рамках которой два **диабатических** термина связаны мультипликативным оператором

$$V = \lambda \times V_{12}(R), \quad (5.2)$$

где безразмерный параметр λ введен для плавного масштабирования величины оператора неадиабатического взаимодействия V .

Двухканальные неадиабатические колебательные волновые функции $\phi_1^v(R)$ и $\phi_2^v(R)$, соответствующие собственному значению E^v с порядковым номером v , определяются решением системы уравнений:

$$\begin{bmatrix} h_1 & V \\ V & h_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1^v \\ \phi_2^v \end{pmatrix} = E^v \begin{pmatrix} \phi_1^v \\ \phi_2^v \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

где

$$h_{1,2} \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_{1,2}(R) \quad (5.4)$$

представляет собой обычный радиальный гамильтониан для изолированного (диабатического) состояния с «эффективным» (включающим вращательную часть в виде центробежной поправки) потенциалом $U(R)$; $v \in [0, 1, 2, \dots]$ - порядковый номер собственного значения E^v , а $n_{1,2} \in [0, 1, 2, \dots]$ - число узлов ВФ $\phi_{1,2}^v(R)$.

Из теории дифференциальных уравнений известно [215], что для любого обратимого оператора $V \neq 0$ система (5.3) может быть приведена к двум независимым дифференциальным уравнениям 4-ого порядка с помощью сопряженных операторов \tilde{h}_1 и \tilde{h}_2 :

$$\begin{aligned} \tilde{h}_1 \phi_1^v &= 0; & \tilde{h}_2 \phi_2^v &= 0 \\ \tilde{h}_1 &\equiv (h_2 - E^v)V^{-1}(h_1 - E^v) - V \\ \tilde{h}_2 &\equiv (h_1 - E^v)V^{-1}(h_2 - E^v) - V \end{aligned} \quad (5.5)$$

Тогда можно показать, что

$$\tilde{h}_2 - \tilde{h}_1 = \frac{1}{2\mu} \left[\frac{d}{dR} Q + Q \frac{d}{dR} \right]; \quad Q \equiv \frac{d\gamma}{dR}, \quad (5.6)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma &\equiv \frac{U_1 - U_2}{V} = \frac{\Delta U_{12}}{\lambda V_{12}}; \\ \Delta U_{12} &= U_1(R) - U_2(R), \end{aligned} \quad (5.7)$$

так называемый, параметр адиабатичности [62].

Диабатические ВФ $\phi_1^v(R)$ и $\phi_2^v(R)$ однозначно связаны с их адиабатическими аналогами $\varphi_{\pm}(R)$ с помощью унитарного преобразования [79, 62]

$$\begin{aligned}\phi_1^v &= c_1\varphi_+ + c_2\varphi_- \\ \phi_2^v &= c_2\varphi_+ - c_1\varphi_-, \end{aligned} \quad (5.8)$$

где $\varphi_{\pm}(R)$ - собственные ВФ одномерного уравнения с эффективными (адиабатическими) потенциалами:

$$\begin{aligned}U_{\pm} &= [(U_1 + U_2) \pm (U_1 - U_2) \times \varpi]/2 \\ \varpi &\equiv \sqrt{1 + (2/\gamma)^2} \geq 1, \end{aligned} \quad (5.9)$$

а отношение коэффициентов смешения определяется из:

$$\varepsilon \equiv \frac{c_1}{c_2} = \pm \sqrt{\frac{\varpi - 1}{\varpi + 1}}. \quad (5.10)$$

Согласно соотношению (5.6), разница между операторами \tilde{h}_1 и \tilde{h}_2 , и, соответственно, между собственными ВФ $\phi_1^v(R)$ и $\phi_2^v(R)$ определяется, главным образом, первой производной параметра $\gamma(R)$ по межъядерному расстоянию.

Из Ур. 5.6 сразу следует, что положения узлов двухкомпонентой ВФ должны совпадать

$$\phi_1^v(R) = const \times \phi_2^v(R) \quad (5.11)$$

в области движения, где

$$.Q(R) \rightarrow 0 \quad (5.12)$$

Таким образом, в случае взаимодействующих состояний, ВФ которых целиком локализованы в области удовлетворяющей условию (5.12), выполняется соотношение:

$$n_1 = n_2 = v; \quad v \in [0, 1, 2 \dots N], \quad (5.13)$$

то есть в этом случае выводы традиционной одноканальной осцилляционной теоремы остаются верными.

Условие (5.12) выполняется в следующих предельных случаях:

- для сильно взаимодействующих состояний, когда масштабирующий множитель $\lambda \gg 1$ и параметр неадиабатичности $\gamma \rightarrow 0$.
- на диссоциационном пределе когда $U_1 \approx U_2$.

- вблизи точки пересечения R_c адиабатических потенциальных кривых, так как $U_1 \approx U_2$. Особенно для состояний, имеющих близкий характер кривизны в районе R_c , так как

$$\frac{\partial \Delta U_{12}(R)}{\partial R} \rightarrow 0 \quad (5.14)$$

- для высоковозбужденных электронных состояний, принадлежащих одной и той же ридберговской серии, так как:

$$U_i = U^+ - \frac{1}{2\nu_i^2}; \quad V_{ij} = \frac{\mu}{(\nu_i \nu_j)^{3/2}}, \quad (5.15)$$

где $U^+(R)$ - адиабатический потенциал для положительного иона, $\nu_i(R) = n_i - \mu(R)$ - эффективное главное квантовое число, μ - функция квантового дефекта. Тогда из Ур.(5.7) и Ур.(5.15) имеем:

$$\gamma = \frac{\nu_2^2 - \nu_1^2}{2\mu\sqrt{\nu_1\nu_2}} \approx \frac{n_2 - n_1}{\mu} \quad (5.16)$$

и, следовательно, $Q \rightarrow 0$, так как квантовый дефект $\mu(R)$ есть гладкая функция межъядерного расстояния [192].

Из Ур.(5.8) следует, что в классически запрещенных областях движения, когда одна из колебательных ВФ экспоненциально затухает, компоненты адиабатических ВФ связаны между собой соотношением:

$$\phi_1^v(R) \approx \varepsilon(R) \times \phi_2^v(R), \quad (5.17)$$

где масштабирующая функция $\varepsilon(R) \neq 0$ задается выражением (5.10). Более того в области сильного взаимодействия, где $|\gamma| \ll 1$ соотношение (5.17) переходит в Ур.(5.11) с $const = 1$, так как $\varepsilon \rightarrow 1$. Для другого предельного случая, когда $|\gamma| \gg 1$ и, следовательно, $\varepsilon \rightarrow \gamma$ Ур.(5.17) преобразуется в соотношение:

$$\phi_1^v(R) \approx \pm |\gamma(R)| \times \phi_2^v(R), \quad (5.18)$$

которое было получено в рамках квазиклассического решения проблемы пересечения потенциальных кривых адиабатических состояний [216].

5.3 Численное моделирование узловой структуры

$A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ и $B^1\Pi \sim b^3\Pi \sim c^3\Sigma^+$ комплексов КСs

Для более детального анализа узловой структуры неадиабатических ВФ был выполнен модельный расчет энергий и неадиабатических колебательных ВФ $A \sim b$ комплекса димера КСs, в рамках простейшего 2-х канального приближения (5.3). Такое упрощение 4x4 модели вполне обосновано в данном случае, так как наиболее сильное спин-орбитальное взаимодействие наблюдается между только $A^1\Sigma^+$ и $\Omega = 0$ компонентой $b^3\Pi$ состояния. В данном случае оператор спин-орбитального взаимодействия принадлежит к классу обратимых операторов, так как функция $\xi_{Ab}^{so}(R)$ не меняет знак в соответствующей области межъядерных расстояний. Кроме того, для исключения влияния вращения при расчете эффективного потенциала, мы использовали эмпирические функции ПЭ [213] при $J = 0$.

Учитывая простоту и эффективность использования осцилляционной теоремы для установления колебательной нумерации в спектрах ЛИФ, в первую очередь нас интересовало изменение числа узлов неадиабатических ВФ от величины спин-орбитального взаимодействия. Результаты таких расчетов приведены на Рис. 5.4, из которого видно, что при каждом фиксированном значении $\lambda = 1, 5$ и 10 для всех v существует пороговое значение порядкового номера собственного значения v_{max} , ниже которого верно соотношение (5.13), и с увеличением абсолютной величины параметра λ это предельное значение монотонно возрастает: $v_{max} = 19, 33$ и 57 , соответственно. А наименьшее значение $v_{max} = 17$ соответствует $\lambda \rightarrow 0$. То есть нарушение 1D осцилляционной теоремы наблюдается не в случае максимального взаимодействия, а в областях, соответствующих минимальному изменению параметра неадиабатичности

$$\frac{\partial \gamma(R)}{\partial R} \rightarrow 0 \quad (5.19)$$

Но гораздо более интересный вывод заключается в том, что при больших значениях $v \geq v_{max}$ число узлов неадиабатических ВФ уже подчиняется неравенству

$$2v \geq n_A + n_b \quad (5.20)$$

Последнее утверждение можно рассматривать как *аналог осцилляционной теоремы для 2-х компонентных ВФ* [217].

На Рис. 5.5 представлены результаты численного моделирования узловой структуры неадиабатических ВФ ϕ_A и ϕ_{b0} для низших собственных значений $A \sim b$ комплекса КСs с $v = 0, 10, 17$. Как видно, увеличение величины спин-орбитального взаимодействия приводит к увеличению синглетной доли P_A в неадиабатической ВФ и к монотонному росту амплитуды ϕ_A . Данная область, соответствует предельному случаю (5.13), когда $n_A = n_{b0} = v$ и нодальная структура (число и положение узлов ВФ) ϕ_A повторяет структуру ϕ_{b0} . Рассчитанная структура неадиабатической ВФ объясняет экспериментально

наблюдаемые синглет-синглетные $X \rightarrow A$ переходы на колебательные уровни $A \sim b$ комплекса, лежащие ниже дна синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния. При расчете высоких колебательных состояний $v = 100$ (см. Рис. 5.6) такая предельная ситуация реализуется уже только при $\lambda = 5$. Расчет для меньшей величины спин-орбитального взаимодействия $\lambda = 1$ показывает различное поведение синглетной и триплетной компоненты неадиабатических ВФ. Это приводит к тому, что в спектрах ЛИФ далеко не всегда наблюдаются как синглет-синглетные, так и триплет-триплетные переходы, несмотря на почти полное смешение состояний.

Численное моделирование выявило причины странного, на первый взгляд, распределения интенсивностей в колебательной структуре наблюдаемых спектров ЛИФ (см. Рис. 5.7) спин-запрещенных переходов с низколежащих ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса, ВФ которых имеет преимущественно триплетный характер ($P_{b0} > 0.5$). Интенсивность этих переходов пропорциональна

$$I_{v_{b0}-v_X} \sim |\langle \phi_{A^1\Sigma^+} | d_{AX}(R) | v_{X^1\Sigma^+} \rangle|^2, \quad (5.21)$$

а узловая структура ϕ_A , и, следовательно, распределение интенсивностей, соответствует триплетной компоненте ϕ_{b0} .

Расчет неадиабатических ВФ в более сложном, 3-канальном случае для ровибронных уровней $B^1\Pi \sim b^3\Pi \sim c^3\Sigma^+$ комплекса, позволил интерпретировать наблюдаемые особенности спектров ЛИФ $B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$, в которых были зарегистрированы переходы на высокие колебательные уровни основного $X^1\Sigma^+$ состояния, соответствующие запрещенной области классического движения (в соответствии с принципом Франка-Кондона) для адиабатической ВФ $B^1\Pi$ состояния (см. Рис. 5.8, 5.9). Интенсивность этих переходов пропорциональна

$$I_{v_B-v_X} \sim |\langle \phi_{B^1\Pi} | d_{BX}(R) | v_{X^1\Sigma^+} \rangle|^2, \quad (5.22)$$

а структура неадиабатической ВФ синглетного состояния $\phi_{B^1\Pi}$ модулируется триплетными компонентами комплекса, что приводит к появлению дополнительных осцилляций при больших межъядерных расстояниях $R > 9 \text{ \AA}$.

Численные исследования неадиабатических ВФ выявили высокую чувствительность их нодальной структуры к основным параметрам матрицы потенциальной энергии, что позволяет использовать моделирование распределений интенсивностей спектров ЛИФ:

1. как тест на корректность и полноту выполненного неадиабатического анализа;
2. для поиска возможно интенсивных переходов в классически запрещенных областях движения.

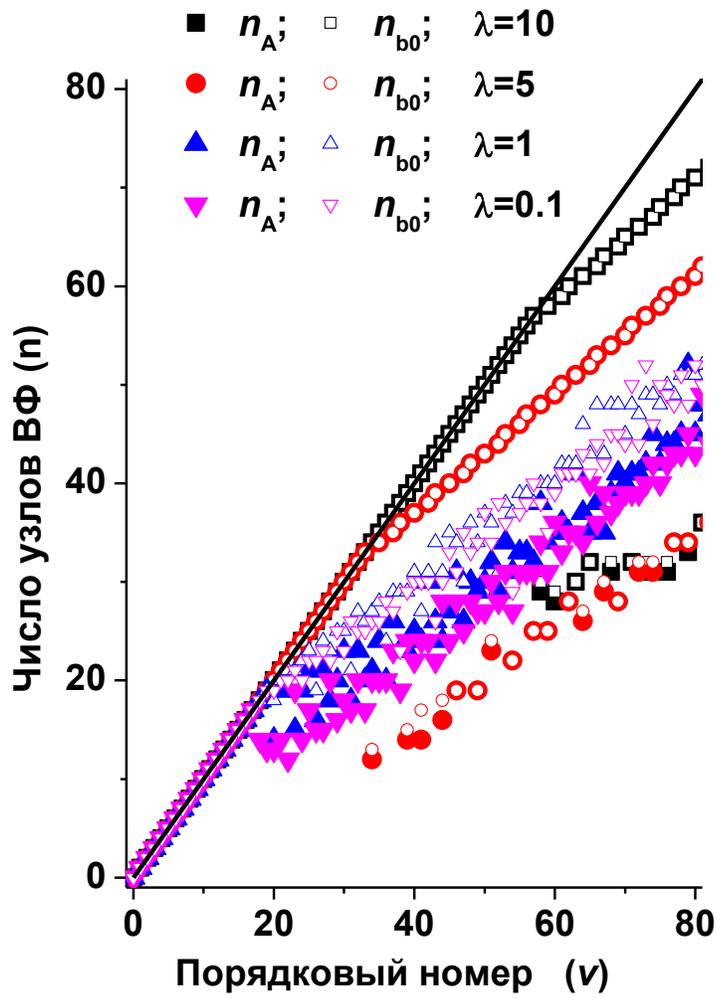


Рис. 5.4: Число узлов n_A , n_{b0} двухкомпонентных неадиабатических ВФ ϕ_A и ϕ_{b0} $A \sim b$ комплекса димера КС в зависимости от порядкового номера $v \in [0, 1, 2 \dots N]$ и параметра взаимодействия λ . Прямая линия соответствует предельному случаю (5.13), когда $n_A = n_b = v$.

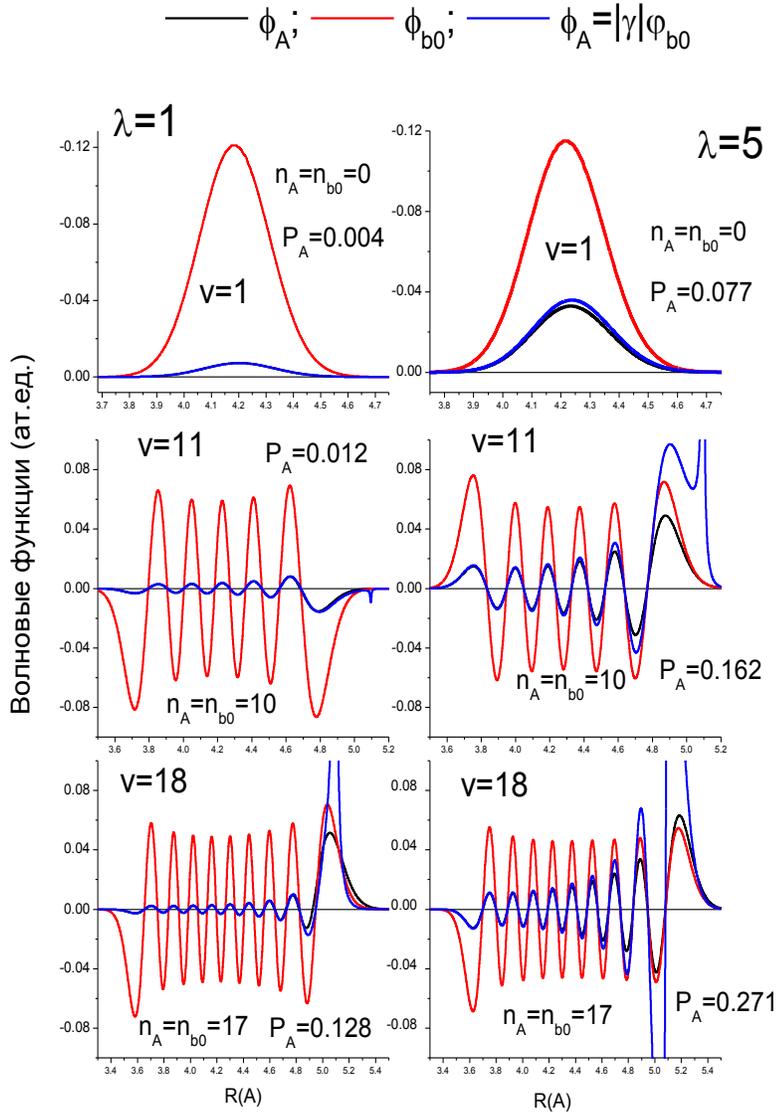


Рис. 5.5: Нодальная структура неадиабатических волновых функций $\phi_A(R)$, $\phi_{b0}(R)$, вычисленных для низколежащих колебательных уровней $v = 1, 11, 18$ спин-орбитального $A \sim b(J' = 0)$ комплекса молекулы KCs при значениях масштабирующего множителя $\lambda = 1$ и $\lambda = 5$, соответственно.

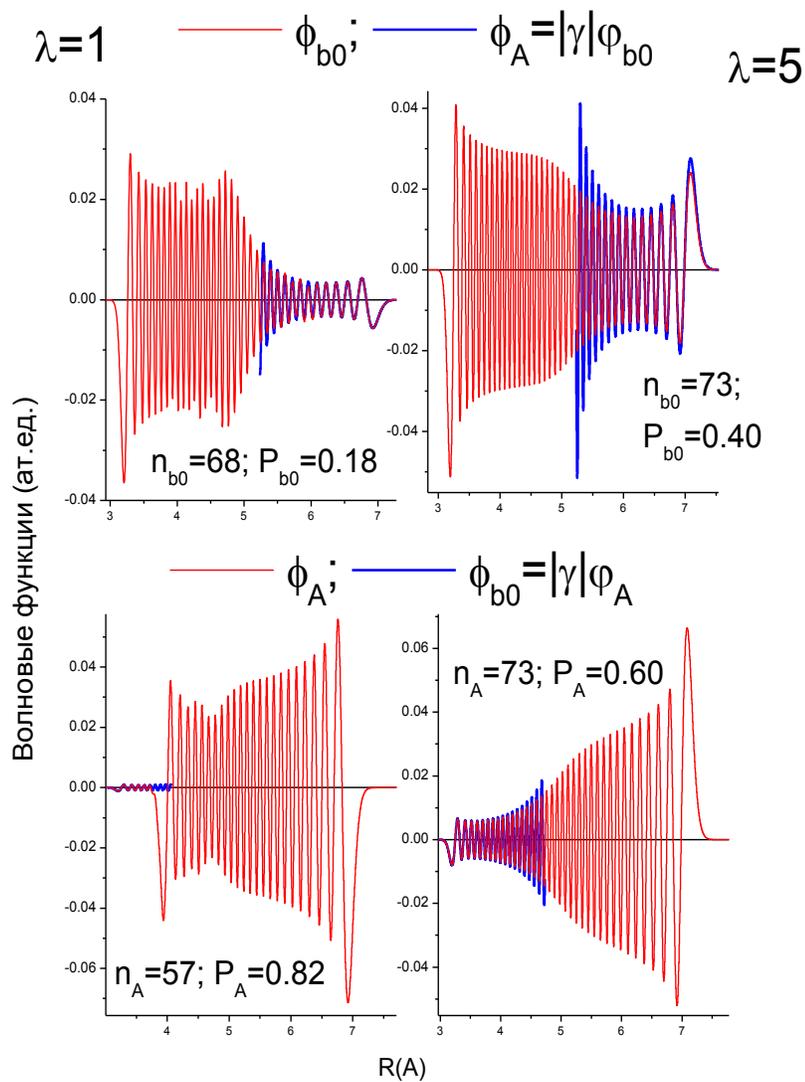


Рис. 5.6: Нодальная структура неадиабатических волновых функций $\phi_A(R)$, $\phi_{b0}(R)$, вычисленных для высоколежащих колебательных уровней $v = 100$ спин-орбитального $A \sim b(J' = 0)$ комплекса молекулы KCs при значениях масштабирующего множителя $\lambda = 1$ и $\lambda = 5$, соответственно.

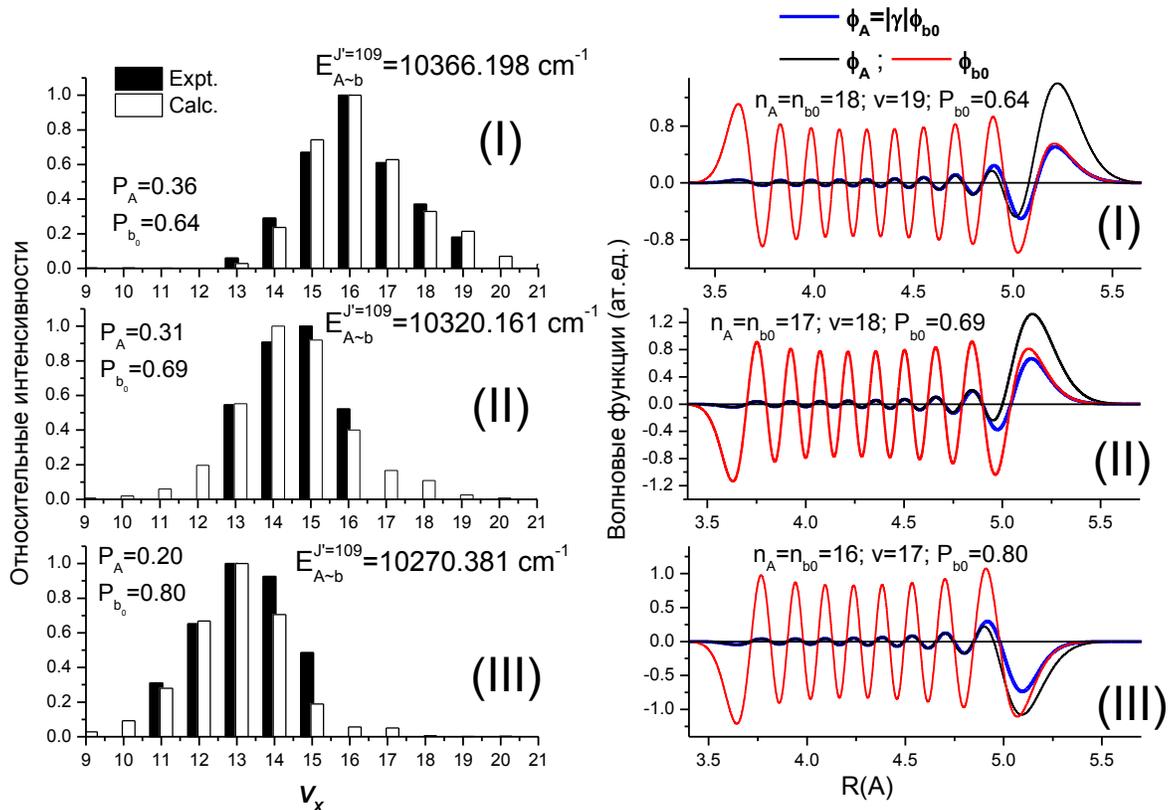


Рис. 5.7: Распределение относительных интенсивностей в прогрессиях $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ спектров ЛИФ молекулы ^{39}KCs , начинающихся с уровней, имеющих преимущественно триплетный характер ($P_{b_0} > 0.5$); неадиабатические ВФ ϕ_A, ϕ_{b_0} , имеющие $n_A = n_{b_0}$ число узлов. v - «условное» колебательное квантовое число, соответствующее $n + 1$ собственному значению при решении системы (5.3).

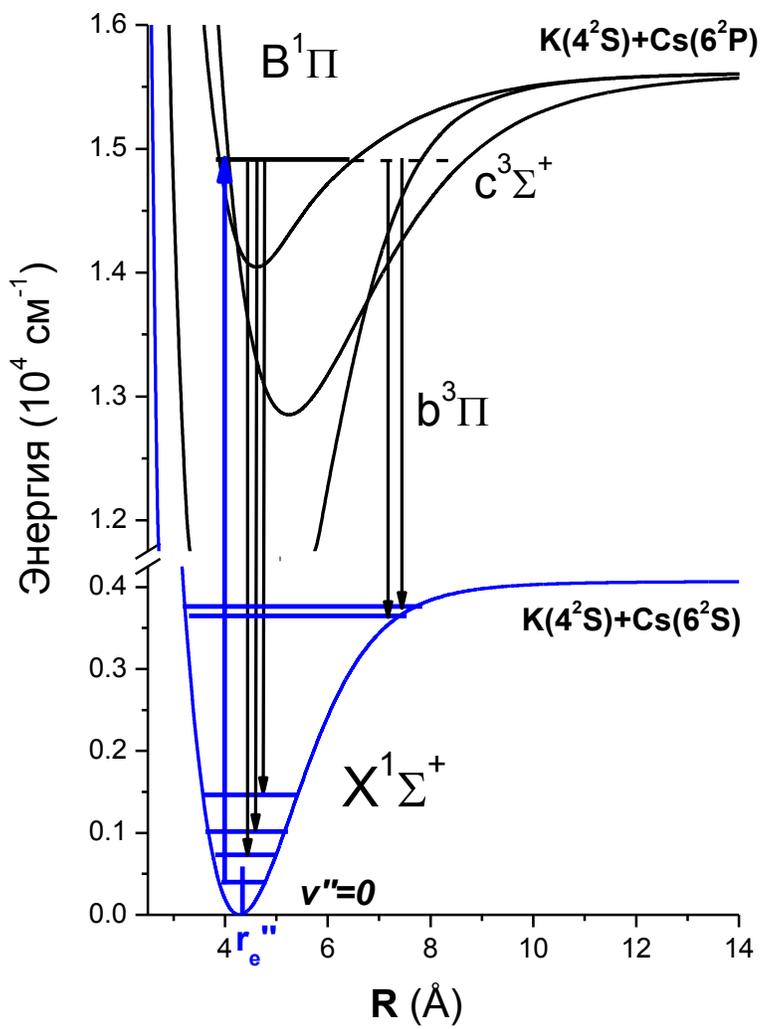


Рис. 5.8: Схема $B^1\Pi \sim b^3\Pi \sim c^3\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ переходов для молекулы KCs

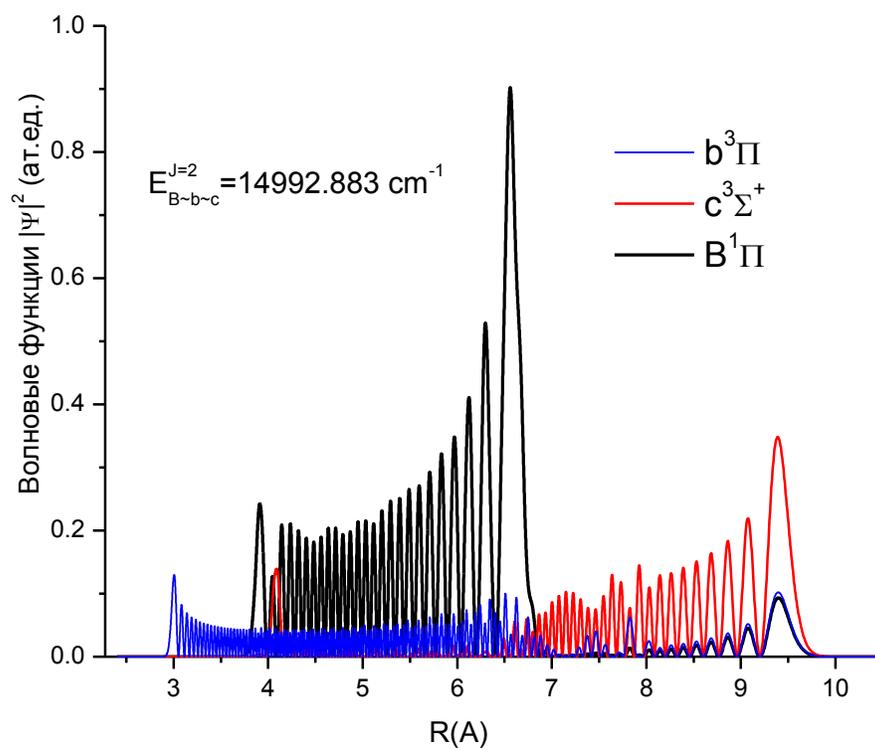


Рис. 5.9: Нодальная структура неадиабатических ВФ $B^1\Pi \sim b^3\Pi \sim c^3\Sigma^+$ комплекса молекулы ^{39}KCs

6 Радиационные характеристики возбужденных электронных состояний

В данной главе рассмотрены методы и результаты описания радиационных свойств как локально, так и регулярно возмущенных уровней низколежащих возбужденных состояний щелочных димеров NaRb, NaCs, KCs и RbCs. В рамках чистого **a** случая связи по Гунду (см. Главу 1) доминирующими каналами распада для возбужденных состояний являются разрешенные по спину синглет-синглетные и триплет-триплетные переходы. Однако, из-за заметного спин-орбитального взаимодействия в димерах щелочных металлов содержащих тяжелые атомы Rb и/или Cs, запрещенные по спину (так называемые интеркомбинационные) синглет- триплетные переходы могут оказать существенное влияние на распределение интенсивностей в спектрах лазерно-индуцированной флуоресценции и радиационные времена жизни возбужденных состояний. При этом важно, что регулярные спин- орбитальные взаимодействия приводят, в основном, к смешению электронных ВФ и появлению достаточно слабого (индуцированного) запрещенного по спину электронного момента перехода, тогда как сильные локальные СО взаимодействия приводят, главным образом, к модификации соответствующей неадиабатической колебательной волновой функции.

6.1 Радиационные времена жизни возбужденных электронных состояний NaRb и NaCs

Для ровибронных уровней изолированного (адиабатического) $C(3)^1\Sigma^+$ состояния NaRb расчет радиационных времен жизни, согласно Ур. 2.41, требует рассмотрения всех возможных каналов распада на ниже лежащие синглетные и триплетные $B^1\Pi$, $c^3\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi$, $a^3\Sigma^+$, $X^1\Sigma^+$ состояния. Очевидно, что в силу заметного изменения энергетического фактора (величины ν^3 , см. схему потенциальных кривых на Рис. 6.1) и высокие вероятности разрешенных по спину синглет-синглетных переходов, наибольший вклад в радиационные времена жизни возбужденного $C(3)^1\Sigma^+$ состояния дают следующие переходы: $C(3)^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ и $C(3)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$. Локальные проявления эффекта спин-орбитального взаимодействия в радиационных характеристиках, в данном случае, следует ожидать из-за сильного локального смешения колебательных ВФ $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса.

Ровибронные энергии и колебательные ВФ изолированных $C(3)^1\Sigma^+$ и $X^1\Sigma^+$ состояний были получены в рамках стандартного адиабатического приближения с использованием высокоточных эмпирических функций ПЭ для основного $X^1\Sigma^+$ [149] и возбужденного $C(3)^1\Sigma^+$ состояния [150], соответственно. Неадиабатические значения энергий $E_{A\sim b}^{vJ}$ и ВФ $\phi_k^J(R)$ ($k \in [A^1\Sigma^+, b^3\Pi_0, b^3\Pi_1, b^3\Pi_2]$), принадлежащие компонентам синглет-

триплетного $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса, были рассчитаны в рамках предложенной неадиабатической модели (см. главу 4). Используя неэмпирические функции дипольных моментов электронных переходов приведены на Рис. 6.2.

Численные тесты прямого суммирования по Ур. 2.41, выполненные для нижних колебательных $0 \leq v_C \leq 30$ уровней $C(3)^1\Sigma^+$ состояния

$$\sum_{v''} |\langle v_C | v'' \rangle|^2 > 0.9999, \quad (6.1)$$

показали, что приближенное правило сумм Ур. 2.45 выполняется с точностью до 0.1% как для адиабатического $C \rightarrow X$, так и для неадиабатического $C \rightarrow A \sim b$ перехода. Более того, суммы коэффициентов Эйнштейна спонтанной эмиссии могут быть надежно оценены и в рамках простейшего диабатического приближения. Проведенный анализ перераспределения относительных интенсивностей в спектрах ЛИФ показал, что неадиабатическую ВФ синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния можно аппроксимировать как

$$\phi_A(J) \approx C_k |v_A^J\rangle, \quad (6.2)$$

где $|v_A^J\rangle$ - диабатическая ВФ, а C_k - независящие от межъядерного расстояния R коэффициенты смешения, для которых выполняется стандартное условие нормировки дискретных уровней $\sum_k C_k^2 = 1$. Тогда, сумму коэффициентов Эйнштейна по всем четырем компонентам $A \sim b$ комплекса при фиксированном значении J'' можно представить как:

$$\sum_k^4 (E_C - E_k)^3 C_k^2 |\langle v_C | d_{C-A} | v_A \rangle|^2 \approx (E_C - E_A)^3 |\langle v_C | d_{C-A} | v_A \rangle|^2, \quad (6.3)$$

Учитывая, что разница между диабатической E_A и неадиабатической E_k энергиями A - состояния, в данных расчётах, является незначительной, радиационные времена жизни можно оценить как:

$$\frac{1}{\tau_{rad}^C} \approx \frac{8\pi^2}{3\hbar\epsilon_0} \langle v_C | [\sum_{k \in X, A} \Delta U_{C-k}^3 d_{C-k}^2] | v_C \rangle \quad (6.4)$$

где $\Delta U_{C-k}(R) = U_C(R) - U_k(R)$ - разница соответствующих диабатических потенциалов.

Сопоставление полученных в данном приближении расчетных и экспериментальных величин приведено на Рис. 6.3. Расчеты показывают, что основной вклад ($> 90\%$) в радиационные времена жизни ровибронных уровней $C(3)^1\Sigma^+$ состояния вносит $C \rightarrow X$ переход, в то время как $C \rightarrow A \sim b$ канал распада уменьшает время жизни только на 2.0-3.5 нс.

Таким образом, в отличие от распределения относительных интенсивностей, на время жизни возбужденных уровней не сказывается сильное СО взаимодействие в $A \sim b$ комплексе. Как видно, значения радиационных времен жизни монотонно уменьшаются от 61 до 34 нс по мере роста колебательного квантового числа $v' = 2$ до 44. Такой

гладкий характер зависимости $\tau_{rad}(v')$ свидетельствует о корректности используемого адиабатического приближения.

Следует отметить, что исследуемый диапазон межъядерных расстояний ограничен интервалом $R \in [3, 7] \text{ \AA}$, и поэтому на величины τ_{rad} не влияет наличие пологого участка на кривой ПЭ $C(3)^1\Sigma^+$ состояния, что несомненно, вызовет увеличение значения времен жизни для $v' \geq 45$. Но для более высоких v' , лежащих вблизи диссоциационного предела $\text{Na}(3^2P)+\text{Rb}(5^2S)$ следует ожидать резкое уменьшение величины τ_{rad} до 16.4 нс, что соответствует значению времени жизни атома Na в 3^2P состоянии [201]. Радиационные времена жизни $C(3)^1\Sigma^+$ состояния значительно превышают, в аналогичном интервале v' , $\tau_{rad} \in [22 - 17] \text{ нс}$ для $D(2)^1\Pi$ состояний NaRb [202] и NaK [185], сходящихся к диссоциационному пределу, который включает атом $\text{Na}(3^2P)$.

Радиационные времена жизни для возбужденных состояний $(1-3)^1\Pi$ (см. Рис. 6.4) NaCs были оценены в рамках адиабатического приближения с учетом только синглет-синглетных каналов распада $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma^+; ^1\Pi$ с использованием приближенной формулы суммирования (2.45). Для $(3)^1\Pi$ и $B^1\Pi$ состояний времена жизни $\tau_{(3)^1\Pi, B^1\Pi}^{rad}$ определяются единственным переходом в основное $X^1\Sigma^+$ состояние, так как вклад остальных синглетных переходов $(3)^1\Pi, B^1\Pi \rightarrow ^1\Lambda$ в эти величины не превышает 1%. Для $D(2)^1\Pi$ состояния дополнительный канал распада $D(2)^1\Pi \rightarrow A^1\Sigma^+$ уменьшает величину времени жизни $\tau_{rad}^{(2)^1\Pi}$ на 10-15%.

Неэмпирические функции дипольных моментов электронных переходов, использованные в данных расчетах, приведены на Рис. 6.5, а теоретические времена жизни для ровибронных уровней $J' = 1$ $(1-3)^1\Pi$ состояний на Рис. 6.6, вместе с временами жизни атомов, соответствующих диссоциационным пределам $\text{Na}(3^2S)+\text{Cs}(6^2P)$, $\text{Na}(3^2S)+\text{Cs}(5^2D)$ и $\text{Na}(3^2P)+\text{Cs}(6^2S)$ для $B^1\Pi$, $D^1\Pi$ и $(3)^1\Pi$ состояний. Как видно, значения $\tau_{(3)^1\Pi}^{rad}(v')$ монотонно уменьшаются, а $\tau_{B^1\Pi}^{rad}(v')$ - монотонно увеличиваются с ростом v' , стремясь к предельным значениям $\tau_{\text{Na}(3^2P)}^{rad} = 16.4$ и $\tau_{\text{Cs}(6^2P)}^{rad} = 29.8 \text{ нс}$ [201].

Для локально возмущенного $D^1\Pi$ состояния расчет времен жизни в адиабатическом приближении имеет смысл только для первых значений v' , так как в области более высоких энергий колебательного возбуждения существенное влияние оказывает спин-орбитальное взаимодействие с близлежащим $(1)^3\Delta$ состоянием (см. вставку на Рис. 6.4). Наблюдаемое расхождение между оценками величин $\tau_{D(2)^1\Pi}^{rad}(v')$ связано с различиями в неэмпирических R -зависимостях соответствующих функций дипольных моментов электронных переходов в области $R < 4.5 \text{ \AA}$ (см. Рис. 6.5).

Сравнение измеренных и теоретических радиационных времен жизни $(3)^1\Pi$ и $D(2)^1\Pi$ состояний NaCs представлено на Рис. 6.7. Теоретические значения τ хорошо воспроизводят экспериментальные аналоги особенно для высоких значений v' , хотя систематически превышают последние. Максимальное отличие в 8% наблюдается для уровня $v' = 3$. Теоретически оценки предсказывают небольшое уменьшение значений $\tau_{(3)^1\Pi}^{rad}$ с увеличением вращательного квантового числа J' ниже 50, которое становится более заметным и достигает 2 нс при увеличении J' от 50 до 100 (см. вставку на Рис. 6.7),

что подтверждается величинами τ^{rad} для $v' = 3$, измеренными при двух различных значениях $J' = 45$ и 106 . Основное расхождение между полученными оценками и экспериментальными данными следует отнести к систематическим погрешностям в *ab initio* функциях дипольных моментов переходов при малых значениях R . Несмотря на очень похожую форму результатов обоих расчетов (см. Рис. 6.5) расхождение между ними в этой области межъядерных расстояний достигает 5-10%, что приводит к 10-20% погрешности в соответствующих оценках времен жизни. В случае же $D(2)^1\Pi$ состояния наблюдаемое расхождение вызвано, в первую очередь, заметным спин-орбитальным взаимодействием с метастабильным $(1)^3\Delta$ состоянием, так как даже относительно слабый (по абсолютной величине) спин-орбитальный эффект может привести к заметному изменению радиационных времен жизни ровибронных уровней возмущенного состояния [62].

Радиационные времена жизни ровибронных уровней спин-орбитальных $A \sim b$ комплексов сильно зависят от степени внутримолекулярного «смещения», особенно в тех случаях, когда времена жизни соответствующих изолированных $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi$ состояний существенно различаются. Учитывая только два канала распада - на связанные и континуальные колебательные уровни основного синглетного $X^1\Sigma^+$ и триплетного $a^3\Sigma^+$ состояния, радиационное время ровибронного уровня $A \sim b$ комплекса можно оценить, используя приближенное правило сумм (2.45), как:

$$\frac{1}{\tau_{A \sim b}^J} = \frac{8\pi^2}{3\hbar\epsilon_0} \int_0^\infty dr \left[c_A^2 \Delta U_{AX}^3 d_{AX}^2 + \sum_{\Omega=0,1,2} c_{b\Omega}^2 \Delta U_{ba}^3 d_{ba}^2 \right], \quad (6.5)$$

где $\Delta U_{ij}(R) = U_i(R) - U_j(R)$ - разность между соответствующими адиабатическими потенциалами. Пример такого численного моделирования для димера NaCs, приведен на Рис. 6.8. Рассчитанные величины сильно зависят от степени спин-орбитального взаимодействия, так как времена жизни триплетного и синглетного состояния различаются на несколько порядков: $\tau_A \approx 35$ нс $\ll \tau_b \approx 30$ мкс, так как

$$\Delta U_{AX}^3 d_{AX}^2 \gg \Delta U_{ba}^3 d_{ba}^2 \quad (6.6)$$

Видно, что при малых значениях J сильное смешение синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния с триплетной $b^3\Pi_{\Omega=0}$ -компонентой приводит к временам жизни $\tau_{A \sim b} \approx 100$ нс для полностью смешанных ровибронных уровней комплекса, а слабо возмущенные уровни, принадлежащие, в основном, к $b^3\Pi_{\Omega=1,2}$ - компонентам остаются метастабильными. При высоких значениях J степень смешения всех компонент в среднем увеличивается и долгоживущие ровибронные состояния с $\tau_{A \sim b}^{150} \approx 1 - 10$ мкс появляются только при существенной примеси метастабильной $b^3\Pi_{\Omega=1}$ и/или $b^3\Pi_{\Omega=2}$ компоненты.

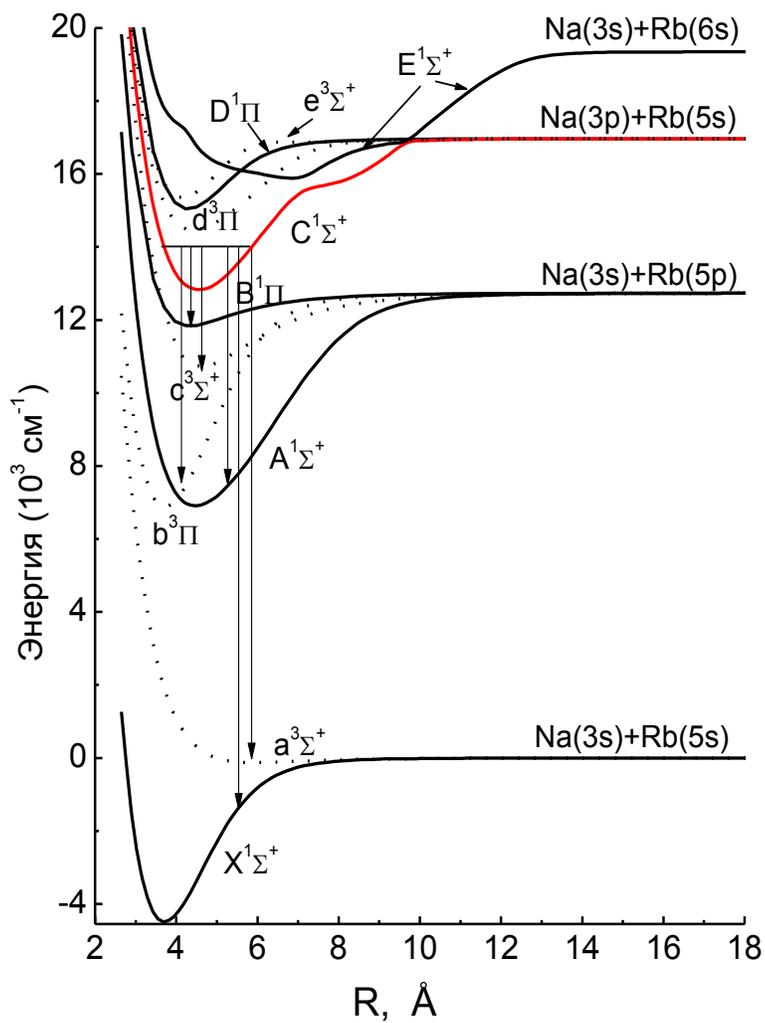


Рис. 6.1: Схема потенциальных кривых для низколежащих электронных состояний молекулы NaRb [165] и возможные каналы радиационного распада $C(3)^1\Sigma^+$ состояния.

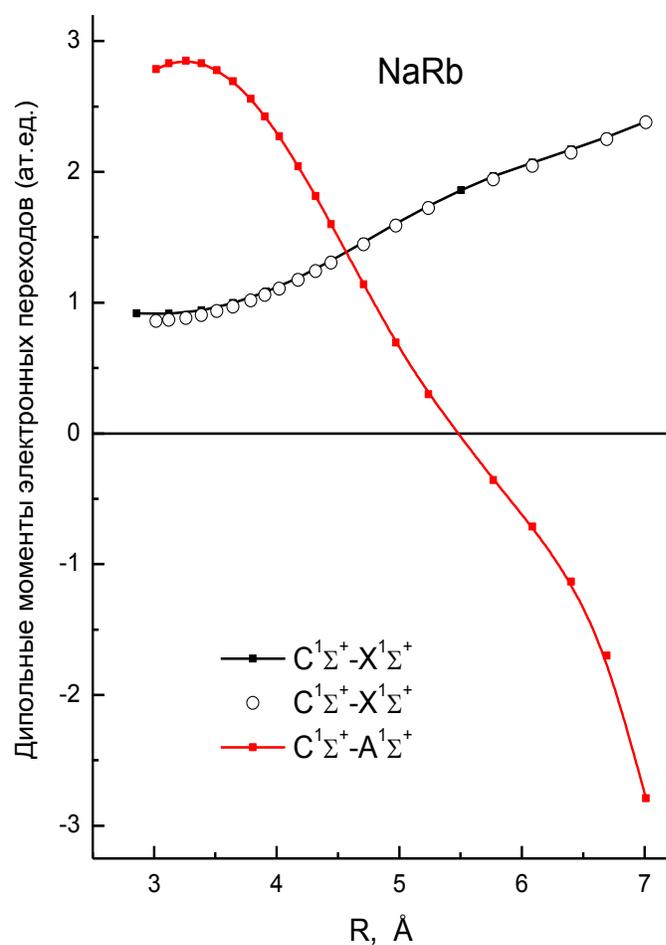


Рис. 6.2: Рассчитанные *ab initio* функции дипольных моментов электронных $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ и $C^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+$ переходов для молекулы NaRb. Закрашенные символы - MRCI; открытые символы - MPPT [148].

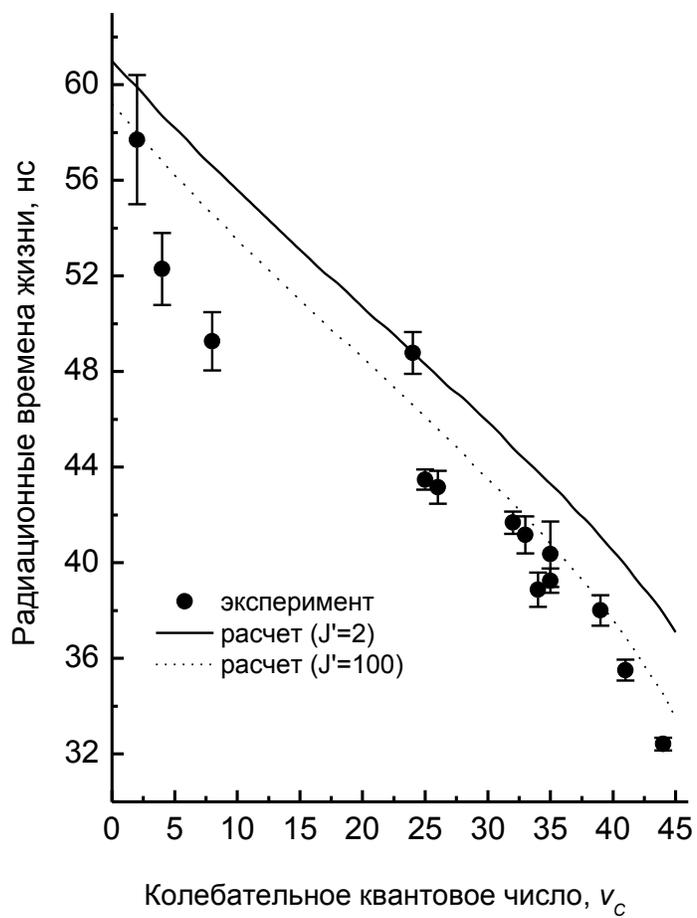


Рис. 6.3: Экспериментальные и теоретические радиационные времена жизни $C^1\Sigma^+$ состояния молекулы NaRb.

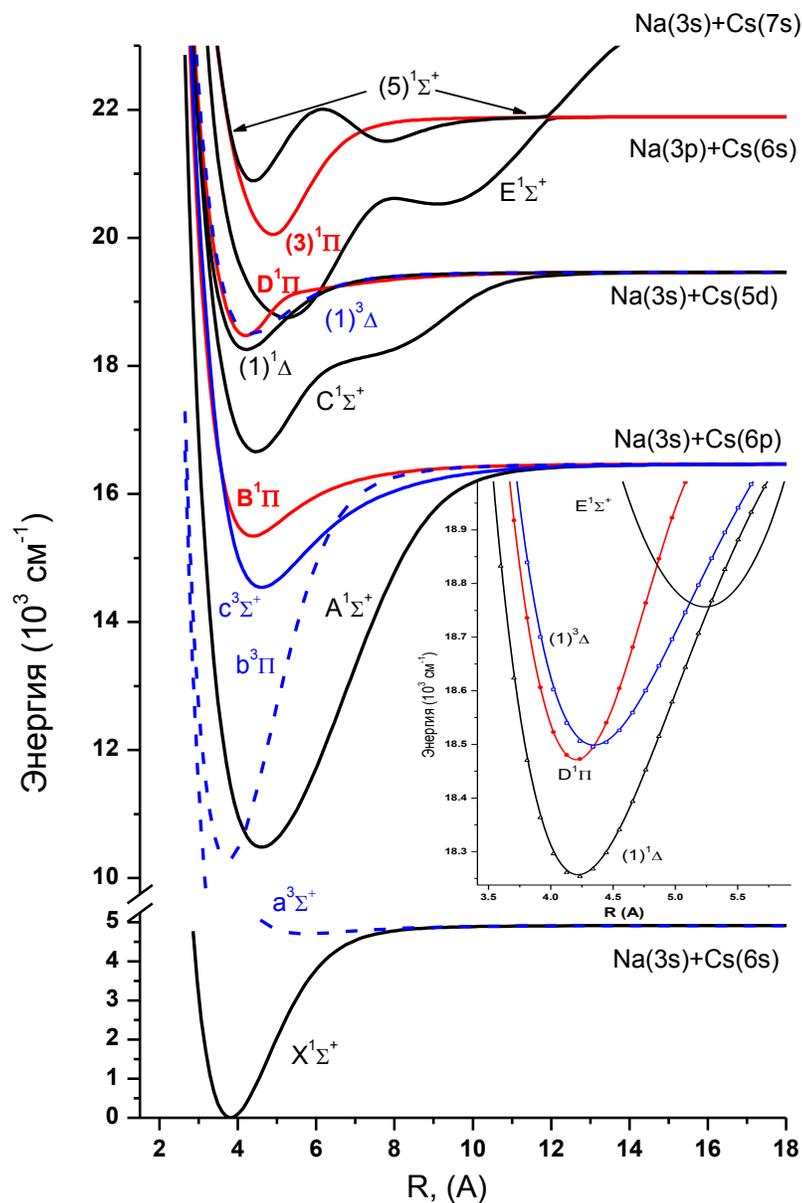


Рис. 6.4: Схема потенциальных кривых для низколежащих синглетных состояний молекулы NaCs [163]. Для упрощения картины соответствующие триплетные состояния не показаны (за исключением низших $a^3\Sigma^+$, $b^3\Pi$, $c^3\Sigma^+$ и $(1)^3\Delta$ состояний). Вставка представляет в увеличенном масштабе область локально возмущенного $(2)D^1\Pi$ состояния.

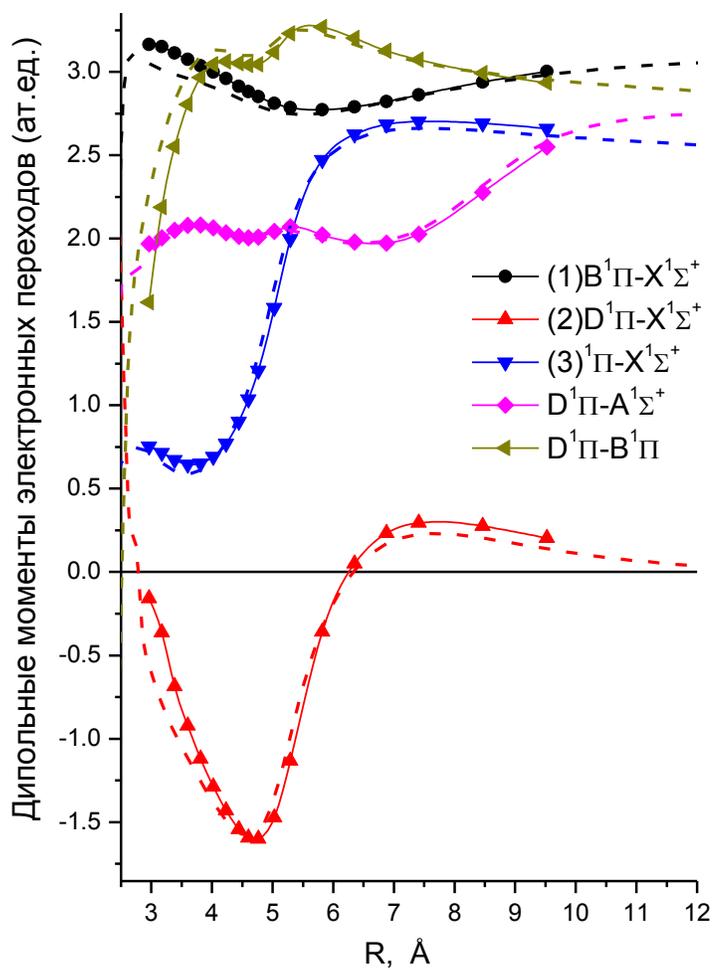


Рис. 6.5: Рассчитанные *ab initio* функции дипольных моментов $(1-3)^1\Pi-X^1\Sigma^+$ и $D^1\Pi-A^1\Sigma^+$ электронных переходов димера NaCs: MPPT (закрашенные символы) и MRCI (прерывистая линия) [204]

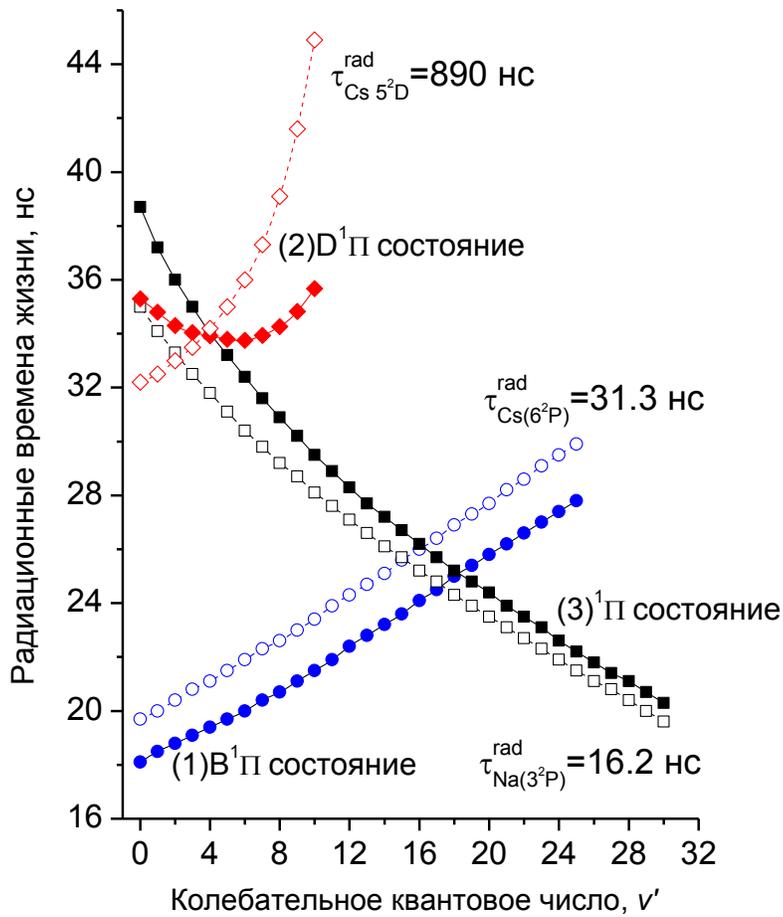


Рис. 6.6: Радиационные времена жизни NaCs (1-3)¹Π(*J'* = 1) состояний, рассчитанные по Ур. 2.45 с MRPT (закрашенные символы) и MRCI (пустые символы) функциями дипольных моментов переходов и соответствующими разностными потенциалами.

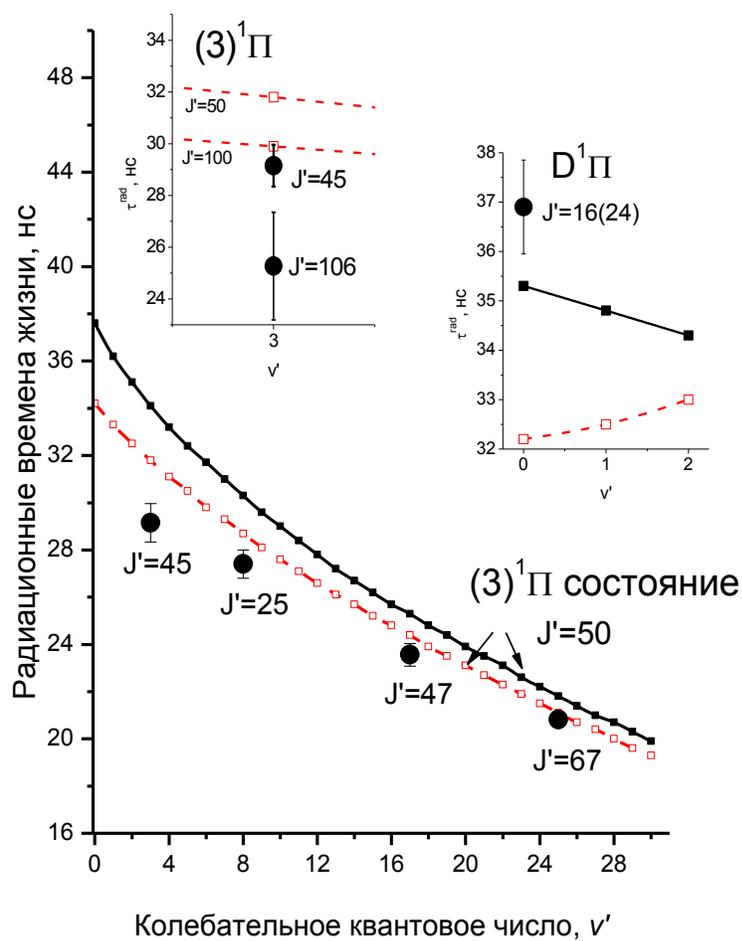


Рис. 6.7: Экспериментальные значения времен жизни молекулы NaCs, находящейся в $(3)^1\Pi$ и $D(2)^1\Pi$ состояниях. Теоретические радиационные времена жизни рассчитаны по Ур. 2.45 с *ab initio* МРРТ (сплошная линия) и МРСІ (прерывистая линия) функциями дипольных моментов переходов и соответствующими разностными потенциалами.

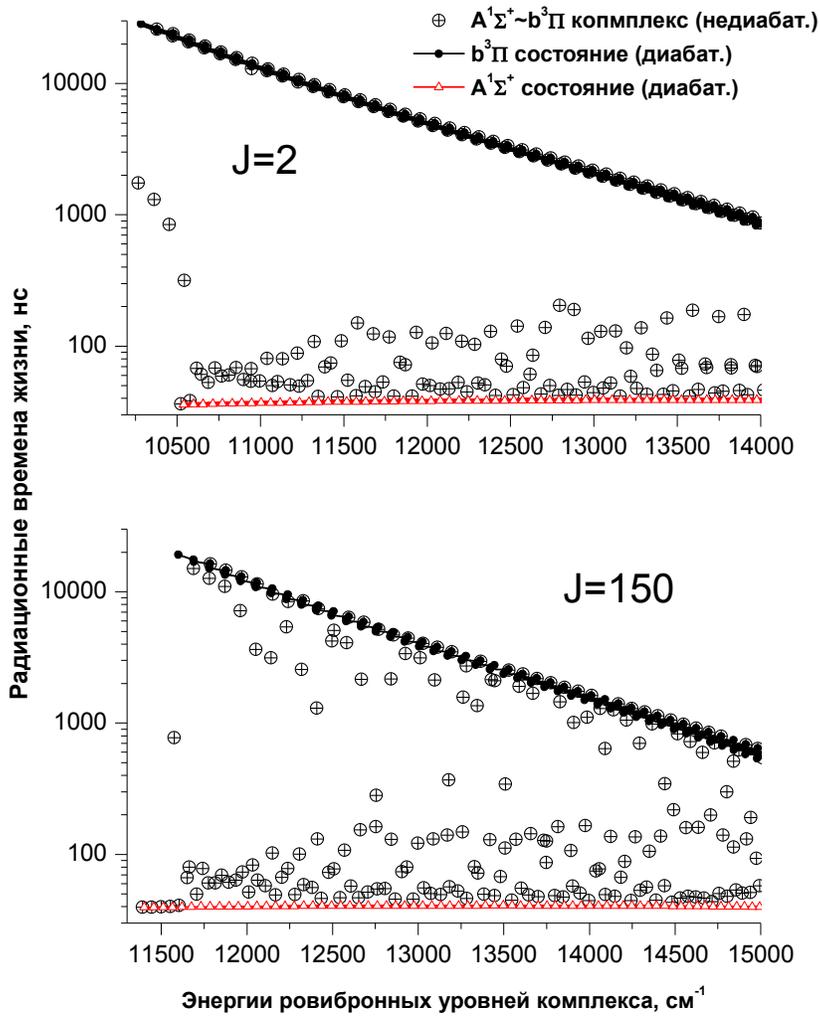


Рис. 6.8: Теоретические радиационные времена жизни ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса молекулы NaCs в зависимости от энергии колебательных термов E^{cc} , рассчитанные при низких ($J = 2$) и высоких ($J = 150$) значениях вращательного квантового числа.

6.2 Радиационные свойства регулярно возмущенных

(4)¹Σ⁺ состояний KСs и RbСs

Возбужденные ¹Σ⁺ состояния Cs-содержащих димеров щелочных металлов, сходящиеся к Cs (5)²D атомному пределу, имеют необычную форму кривой потенциальной энергии с пологим участком (shelf-like) - «полкой» в области средних и больших межъядерных состояний. Для димеров LiСs и NaСs это третье (3)¹Σ⁺ состояние, для более тяжелых KСs и RbСs - четвертое E(4)¹Σ⁺ состояние (см. Рис. 6.9).

Данная форма потенциала обеспечивает высокую вероятность ровибронных E(4)¹Σ⁺ → X¹Σ⁺ переходов с колебательных уровней, лежащих в области «полки», на уровни основного состояния в широком интервале значений колебательных квантовых чисел $v''(X^1\Sigma^+)$. Кроме того, E(4)¹Σ⁺ состояние находится в «окружении» триплетных (1 – 5)³Π состояний (см. Рис. 6.9), вызывающих регулярные спин-орбитальные взаимодействия, которые приводит к появлению интеркомбинационных (запрещенных по спину) синглет-триплетных дипольных моментов переходов, что и подтвердилось при исследовании спектров ЛИФ (4)¹Σ⁺ → a³Σ⁺, X¹Σ⁺ (см. Рис. 6.10). Следовательно, для регулярно возмущенного E(4)¹Σ⁺ состояния возможно несколько каналов распада как в синглетные, так и в триплетные состояния (см. Рис. 6.11).

Спин-орбитальное взаимодействие с несколькими возмущающими состояниями, лежащими как ниже, так и выше исследуемого E(4)¹Σ⁺ состояния, практически не оказывает влияния на энергетические свойства (положения ровибронных уровней), поэтому функция ПЭ для него была получена в приближении изолированных электронных состояний [218, 227]. Индуцированный момент синглет-триплетного E(4)¹Σ⁺ → a³Σ⁺ перехода в этом случае можно представить как линейную комбинацию

$$d_{E_f}^{s-t} \approx \sum_i c_{E_i} \cdot d_{i_f}^{t-t}, \quad (6.7)$$

где c_{E_i} - коэффициенты смешения между E(4)¹Σ⁺ и (1 – 5)³Π состояниями.

Дипольные моменты соответствующих спин - разрешенных электронных переходов $d_{E_f}^{s-s}(R)$, $f \in [X, A, B, C^1\Lambda]$ и $d_{i_a}^{t-t}(R)$, $i \in [(1 - 5)^3\Pi]$ были рассчитаны *ab initio* (см. детали в Главе 3.2.) на основе усредненных по спину электронных волновых функций, соответствующих чистому а случаю связи по Гунду. Результирующие функции, вместе с имеющимися литературными данными, представлены на Рис. 6.12.

Необходимые для оценки МЭ синглет-триплетных переходов (см. Ур.6.7) коэффициенты смешения c_{E_i} были получены при диагонализации соответствующей матрицы электронного гамильтониана

$$\mathbf{H}_e + \mathbf{H}_{so} \quad (6.8)$$

Согласно строгому правилу отбора $\Delta\Omega = 0$ [62] синглетное ¹Σ⁺ состояние может взаимодействовать только с $\Omega = 0^+$ компонентами триплетных ³Π состояний, поэтому для

определения c_{Ei} использовалась матрица гамильтониана с диагональными МЭ

$$U_i^{\Omega=0}(R) = U_i^{\Omega=1}(R) - A_i^{so}(R), \quad (6.9)$$

где $A_i^{so}(R)$ - функция спин-орбитального расщепления между $\Omega = 0, 1, 2$ - компонентами триплетных ${}^3\Pi_i$ состояний. Величины c_{Ei} можно оценить и в рамках невырожденной теории возмущений [64] :

$$c_{Ei}(R) \approx \frac{\sqrt{2}\xi_{Ei}^{so}(R)}{U_{(4)E^1\Sigma^+}(R) - U_i^{\Omega=0}(R)}, \quad (6.10)$$

где $U_{(4)E^1\Sigma^+}(R)$ и $U_i^{\Omega=0}(R), i \in (1-5)^3\Pi$ - адиабатические потенциалы взаимодействующих состояний. Результаты этих расчетов представлены на Рис. 6.13. СО эффектами второго порядка между $(4)^1\Sigma^+$ и удаленными ${}^3\Sigma^+, {}^1\Pi$ состояниями в этом случае можно пренебречь.

С энергетической точки зрения (см. Рис. 6.9) максимальное внутримолекулярное воздействие на $(4)^1\Sigma^+$ состояние оказывает ближайшее к нему $(3)^3\Pi$ состояние, сходящееся к тому же диссоциационному пределу $K(4)^2S + Cs(5)^2D$. Тем не менее, основной вклад в дипольный момент спин-запрещенного $E^1\Sigma^+ - a^3\Sigma^+$ перехода дает $d(2)^3\Pi$ состояние из-за доминирующей амплитуды момента $d^3\Pi - a^3\Sigma^+$ перехода (см. Рис. 6.12).

Для тестирования рассчитанных неэмпирических функций дипольных моментов электронных переходов было проведено численное моделирование распределений интенсивности в колебательной структуре спектров ЛИФ $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+, X^1\Sigma^+$:

$$I_{E \rightarrow f}^{v'J' \rightarrow v''J''} \sim \hbar\nu_{Ef} A_{E \rightarrow f}, \quad (6.11)$$

где $A_{E \rightarrow f}$ - коэффициенты Эйнштейна для спонтанных эмиссионных переходов, рассчитанные по Ур. 2.38. Собственные значения энергий и адиабатические ВФ комбинирующих электронных состояний $(4)^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+, X^1\Sigma^+$ были получены в результате решения одномерного радиального уравнения Шредингера с высокоточными эмпирическими потенциалами [61, 218].

Сопоставление полученных теоретических оценок с экспериментальными данными показало согласие между ними в пределах нескольких процентов для длинных прогрессий (см. Рис. 6.14) и 5-10% для коэффициентов ветвления между синглет - синглетным и синглет - триплетным переходами (см. Рис. 6.15).

$$I_{E \rightarrow a} / I_{E \rightarrow X} \quad (6.12)$$

Распределение интенсивностей в длинных v'' прогрессиях, соответствующих синглет - синглетному $E^1\Sigma^+(v'_E) \rightarrow X^1\Sigma^+(v''_X)$ и синглет - триплетному $E^1\Sigma^+(v'_E) \rightarrow a^3\Sigma^+(v''_a)$ переходам, начинающихся с разных ровибронных уровней E -состояния представлено на Рис. 6.14. Наиболее важный результат моделирования заключается в том, что существуют достаточно высокие вероятности наблюдения $E^1\Sigma^+(v'_E) \rightarrow X^1\Sigma^+(v''_X)$ переходов как на низший $v'' = 0$ колебательный уровень, так и на высокий колебательный

уровень $v'' = 100$, близкий к диссоциационному пределу ($v''_{max} = 104$) основного синглетного состояния. К сожалению, экспериментальная область ограничена диапазоном $v'' \in [48; 100]$, что связано с необходимым использованием соответствующего фильтра. Тем не менее, степень согласованности рассчитанных и наблюдаемых величин в пределах нескольких процентов не дает основания сомневаться в корректности полученных неэмпирических функций дипольных моментов переходов.

Для ряда ровибронных уровней E -состояния в спектрах ЛИФ одновременно наблюдались прогрессии на колебательные уровни как синглетного X , так и триплетного a -состояния, что дало возможность экспериментально подтвердить достоверность расчетов соответствующих коэффициентов ветвления. На Рис. 6.15 представлены результаты такого моделирования для спектров ЛИФ (см. Рис. 6.10), начинающихся с ровибронного уровня $v'_E = 25$, $J'_E = 82$ E -состояния. Несмотря на то, что интенсивности синглет-триплетных переходов на порядок меньше, чем синглет-синглетных переходов, неэмпирические оценки совпадают в пределах точности измерений с их экспериментальными аналогами, что подтверждает надежность полученных функций интеркомбинационных (синглет-триплетных) переходов.

Для $E(4)^1\Sigma^+$ состояния молекулы RbCs наблюдается ситуация (см. Рис. 6.16), аналогичная описанной выше для молекулы KCs. Это связано, прежде всего, с близостью энергий электронных термов атомов K и Rb в первом возбужденном состоянии [189], а также тем обстоятельством, что поведение функций спин-орбитального взаимодействия определяется в основном свойствами атома Cs во втором (5^2D) возбужденном состоянии.

Необходимые электронные матричные элементы синглет - синглетных $(4)^1\Sigma^+ - X(1)$, $A(2)$, $C(3)^1\Sigma^+$, $B(1)^1\Pi$ и триплет- триплетных $(1 - 5)^3\Pi - a(1)^3\Sigma^+$ переходов, а также функции спин-орбитального взаимодействия $\xi_{ij}^{so}(R)$ между $(4)^1\Sigma^+$ и $(1 - 5)^3\Pi$ состояниями и функция спин- орбитального расщепления A^{so} триплетного $(3)^3\Pi$ состояния, позволяющие оценить величины соответствующих интеркомбинационных (синглет - триплетных) переходов (см. Ур. 6.7) были получены в рамках квазирелятивистских расчетов, аналогичных выполненным для KCs. Основные результаты представлены на Рис. 6.17 и 6.18.

Следует отметить, что абсолютная величина и форма зависимостей моментов переходов, полученных для молекулы RbCs (Рис. 6.17), оказались очень похожи на соответствующие функции для KCs (см., например, Рис. 6.12 и 6.13). Амплитуда большинства функций дипольных моментов переходов при $R \rightarrow \infty$ становится пренебрежимо мала. Однако, для промежуточных значений межъядерных расстояний величины МЭ спин-разрешенных $(4)^1\Sigma^+ - (2)^1\Sigma^+$, $(1)^1\Pi$ и $(1, 2)^3\Pi - a^3\Sigma^+$ переходов существенны, что коррелирует с интенсивными атомными Cs($5^2D - 6^2P$, $6^2P - 6^2S$) и Rb($5^2P - 5^2S$) переходами. В области средних значений R (см. Рис. 6.17а) МЭ спин-разрешенного $(4)^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ перехода приблизительно в 3-4 раза превышает спин-запрещенный $(4)^1\Sigma^+ - a^3\Sigma^+$ переход. Основной вклад в индуцированный момент $(4)^1\Sigma^+ - a^3\Sigma^+$ перехода дает $(2)^3\Pi$

состояние из-за большой вероятности $(2)^3\Pi - a^3\Sigma^+$ перехода (см. Рис. 6.18а).

Коэффициенты смещения c_{ij} , полученные прямой диагонализацией электронного гамильтониана (см. Ур. 6.8), хорошо согласуются с оценками, вычисленными в рамках теории возмущений (см. Ур. 6.10), за исключением областей больших и малых межъядерных расстояний, что согласуется с предложенной моделью регулярного спин-орбитального взаимодействия. При средних и малых значениях R амплитуды функций СО взаимодействия (см. Рис. 6.18а) уменьшаются по мере увеличения значений главного квантового числа атомов Cs и Rb. Как и следует ожидать (см. Глава 3.2), на диссоциационном пределе большинство функций спин-орбитального взаимодействия $\rightarrow 0$ за исключением

$$\xi_{(4)^1\Sigma^+-(3)^3\Pi}^{so} \rightarrow \sqrt{2}\xi_{Cs(5^2D)}^{so} \quad A_{(3)^3\Pi}^{so} \rightarrow \xi_{Cs(5^2D)}^{so},$$

где $\xi_{Cs(5^2D)}^{so} = [E_{5^2D_{5/2}} - E_{5^2D_{3/2}}]/5 = 19.52 \text{ см}^{-1}$ константа спин-орбитального расщепления атома Cs в 5^2D состоянии [189].

Для тестирования *ab initio* моментов спин-разрешенных и спин-запрещенных электронных переходов был выполнен расчет относительных интенсивностей ровибронных $(4)^1\Sigma^+(v', J') \rightarrow f \in X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+(v'')$ переходов:

$$I_{(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X, a}^{v'J' \rightarrow v''J''} \sim \nu_{if}^4 |M_{if}|^2 \quad (6.13)$$

в приближении Q-ветви ($J'' = J'$) и проведено их сравнение с наблюдаемыми интенсивностями соответствующих ЛИФ прогрессий. Один из примеров такого моделирования полной серии ЛИФ для спин-разрешенного $(4)^1\Sigma^+(v', J') \rightarrow X^1\Sigma^+(v'')$ перехода изотополога $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ с относительно высоковозбужденного колебательно-вращательного уровня $v' = 59, J' = 40$ представлен на Рис. 6.19. Так же, как и в случае с молекулой KCs (см. Рис. 6.14), полученные оценки доказывают возможность одновременных переходов как на самый нижний $v''_X = 0$, так и на высокие $v''_X > 125$ колебательные уровни основного синглетного состояния. Экспериментально для этой прогрессии наблюдались только переходы на высокие колебательные уровни в области $v''_X \in [81, 129]$. Невозможность зарегистрировать переходы на более высокие уровни, лежащие вблизи диссоциационного предела, также как и на более низкие колебательные уровни, связана с необходимостью использования в эксперименте фильтра, поглощающего рассеянное лазерное излучение.

Другой пример, представленный на Рис. 6.20, демонстрирует совместное моделирование экспериментальных распределений интенсивностей для спин-разрешенного $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+(v'')$ и спин-запрещенного $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+(v'')$ переходов, начинающихся с одного и того же возбужденного уровня ($v' = 14, J' = 93$) $(4)^1\Sigma^+$ состояния изотополога $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$. Как видно, различие между теоретическими оценками и их экспериментальными аналогами не превышает 5-15% для распределений относительных интенсивностей в протяженных $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+$ ЛИФ прогрессиях, даже при изменении абсолютных величин на 1–2 порядка. Расхождение между аналогичными величинами для коэффициентов ветвления $I_{(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X(v''_X)} / I_{(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a(v''_a)}$ составляет 15-25%.

Такое воспроизведение экспериментальных данных фактически соответствует точности измерений соответствующих интенсивностей.

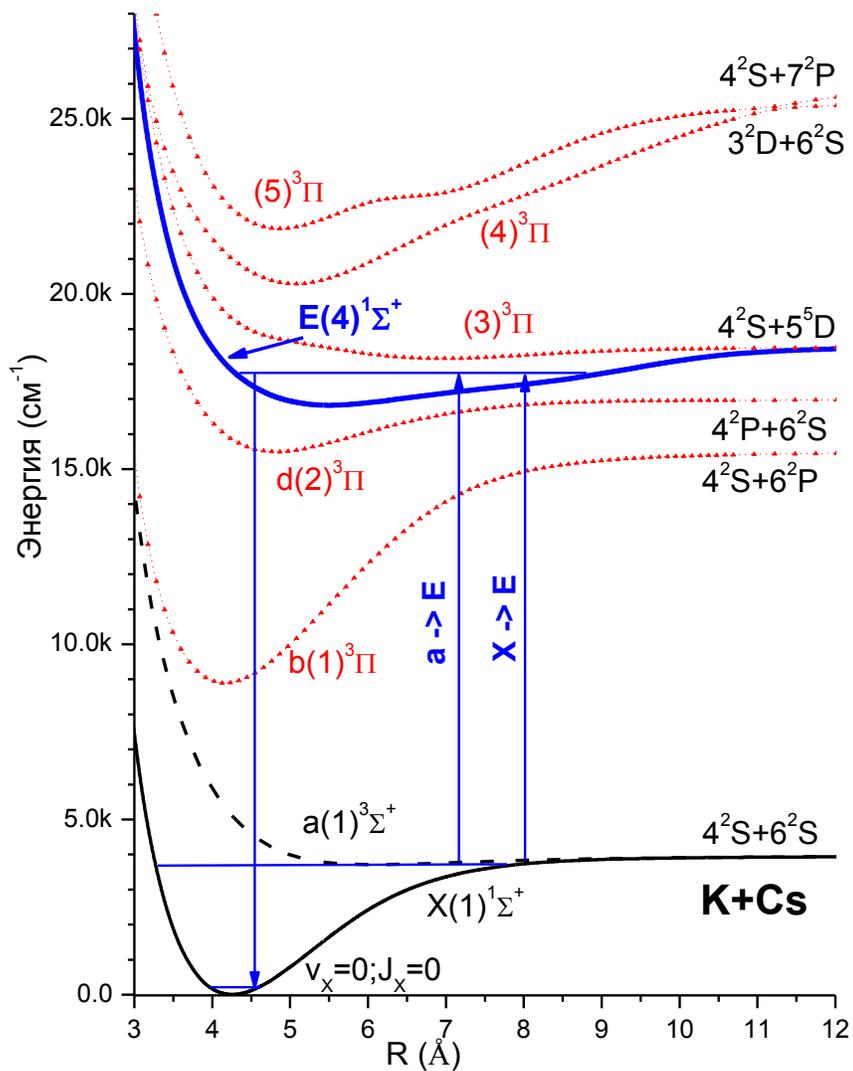


Рис. 6.9: Схема *ab initio* кривых потенциальной энергии молекулы KCs [163]. Стрелки показывают возможные переходы $X \rightarrow E$, $a \rightarrow E$ в широком диапазоне колебательных уровней основного состояния: стимулированные лазером процессы поглощения (накачки) $X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+ \rightarrow (4)^1\Sigma^+$ и испускания (эмиссии) $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+(v = 0, J = 0)$.

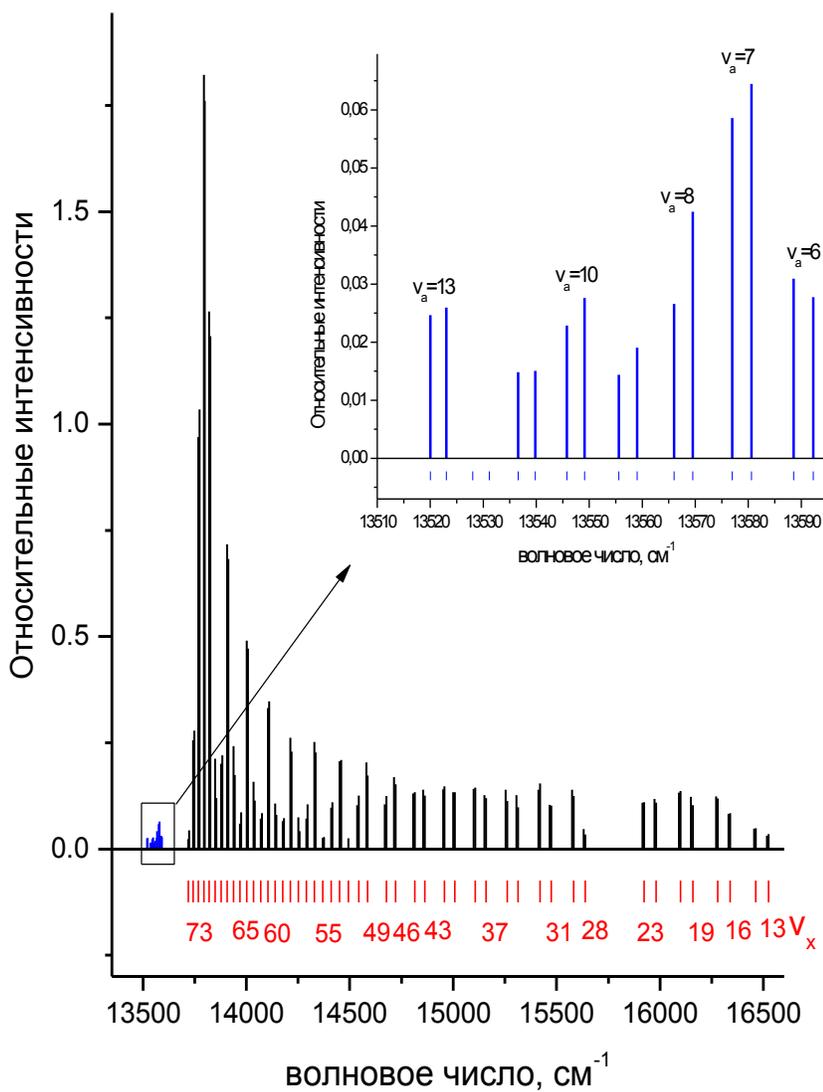


Рис. 6.10: Пример синглет-синглетной $E^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ и синглет-триплетной $E^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ (см. вставку) ЛИФ прогрессий молекулы $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$, начинающихся с ровибронного уровня $v'_E = 25, J'_E = 82, E_E^{v'J'} = 17620.437 \text{ cm}^{-1}$

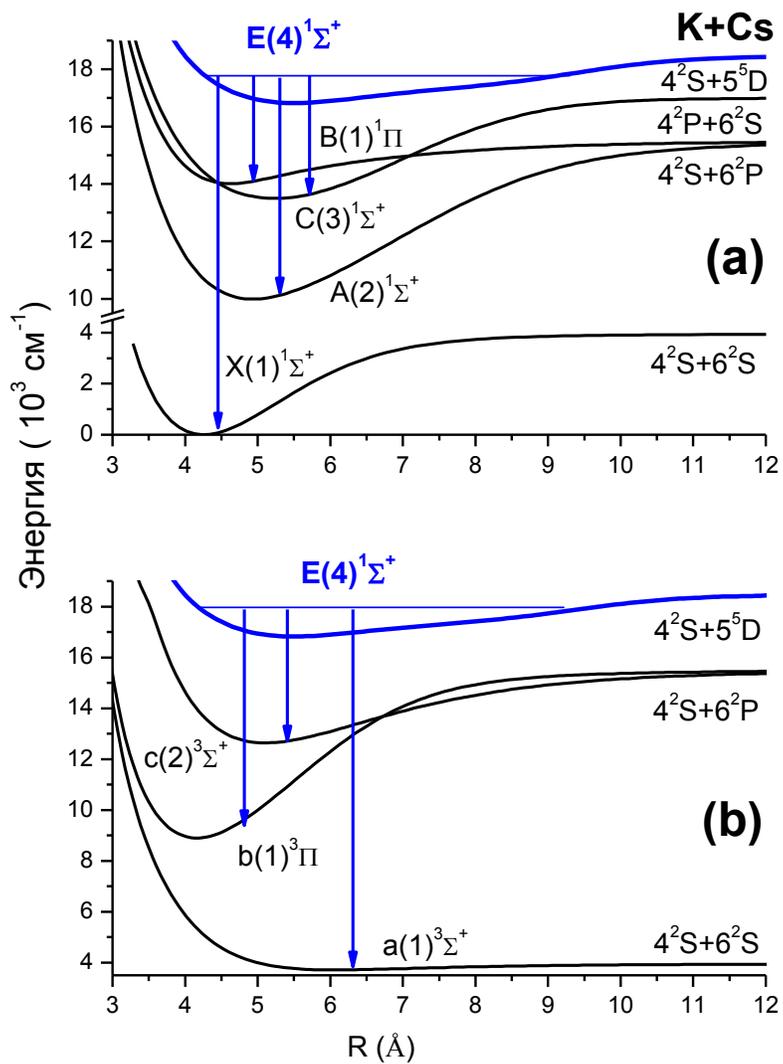


Рис. 6.11: Схема доминирующих каналов радиационного распада возбужденного E состояния молекулы KCs . (a) спин-разрешенные $E \rightarrow X; A; B; C$ и (b) спин-запрещенные $E \rightarrow a; b; c$ эмиссионные переходы

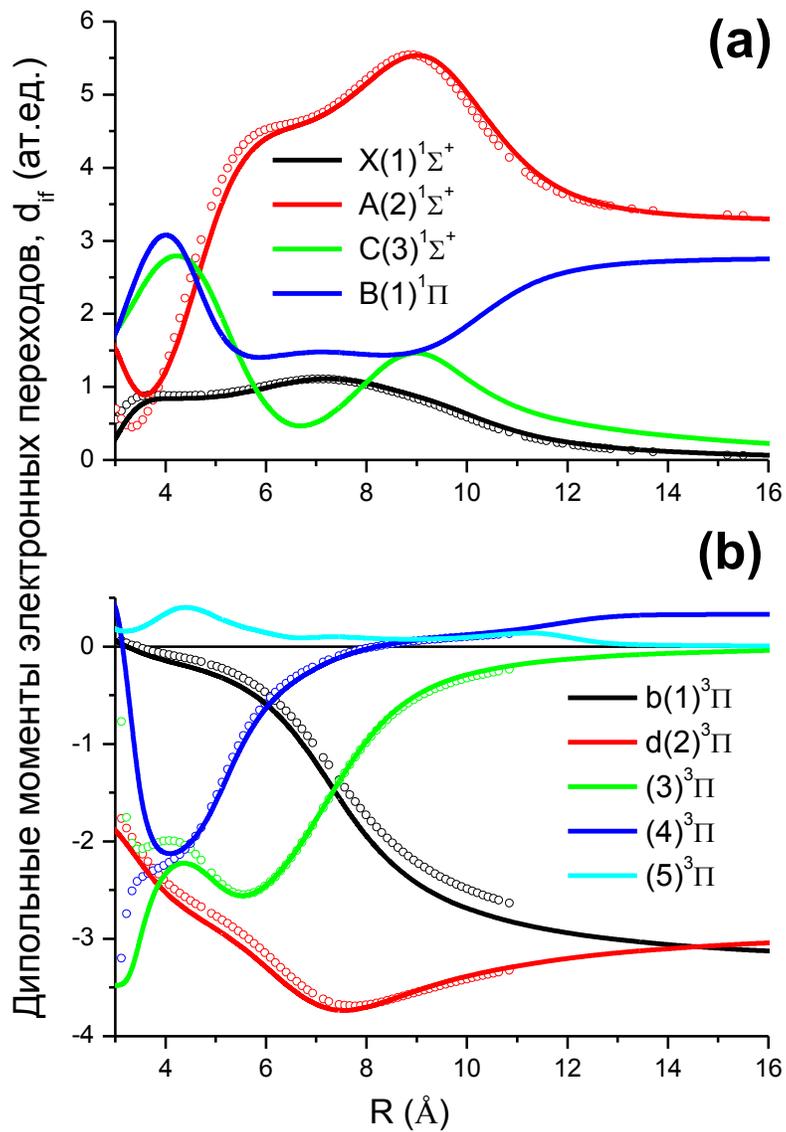


Рис. 6.12: Функции спин разрешенных дипольных моментов молекулы KCS, рассчитанные *ab initio* для: (a) d_{Ef}^{s-s} синглет- синглетных $E(4)^1\Sigma^+ - X; A; C^1\Sigma^+; B^1\Pi$; (b) d_{ia}^{t-t} триплет-триплетных $(1-5)^3\Pi - a^3\Sigma^+$ переходов. Линии - результаты настоящей работы, открытые символы - литературные данные (частное сообщение О.Дюлье)

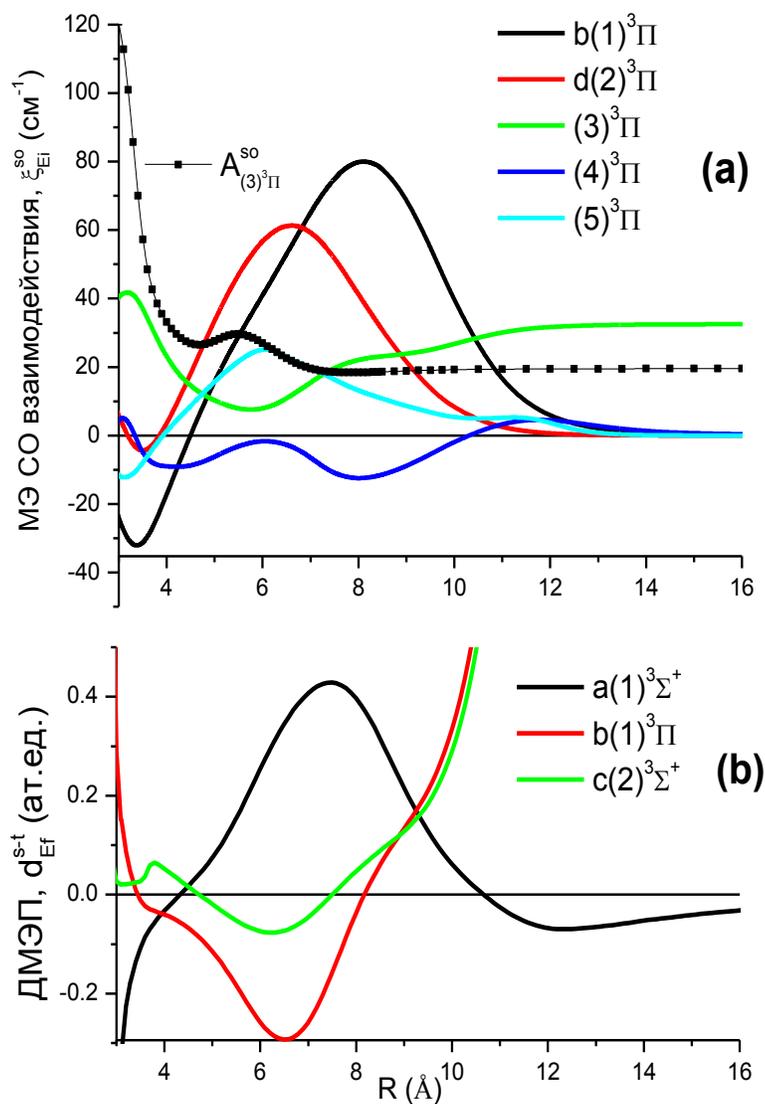


Рис. 6.13: (а) Функции спин-орбитального взаимодействия между $(4)^1\Sigma^+$ и $(1 - 5)^3\Pi$ состояниями молекулы KCs и A^{so} - функция спин-орбитального расщепления $(3)^3\Pi$ состояния. (б) Рассчитанные дипольные моменты d_{Ef}^{s-t} запрещенных по спину синглет-триплетных $E^1\Sigma^+ - (a; c)^3\Sigma^+; b^3\Pi$ переходов, индуцированных регулярным спин-орбитальным взаимодействием

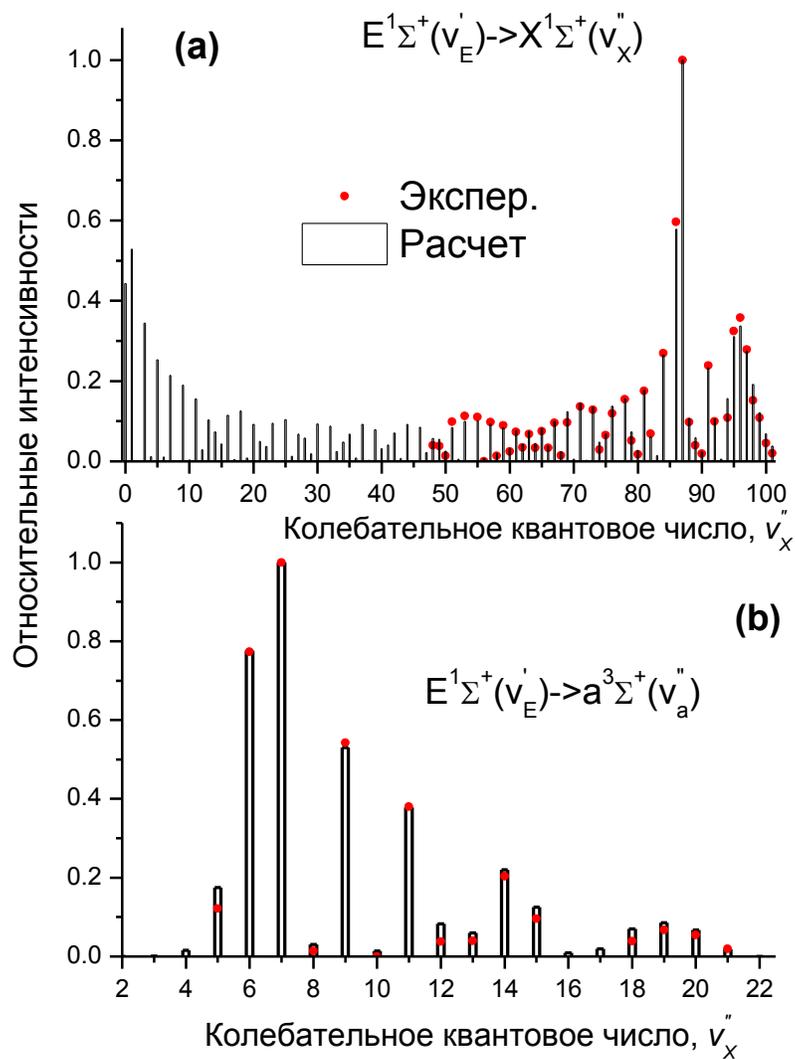


Рис. 6.14: Теоретические и экспериментальные распределения относительных интенсивностей в полных прогрессиях спектров ЛИФ молекулы ^{39}KCs , соответствующих спин-разрешенному $E^1\Sigma^+(v' = 45, J' = 21) \rightarrow X^1\Sigma^+(v''_X)$ (a), и спин-запрещенному $E^1\Sigma^+(v' = 22, J' = 70) \rightarrow a^3\Sigma^+(v''_a)$ переходам (b). Линии в каждой прогрессии нормированы отдельно на соответствующий переход с максимальной интенсивностью.

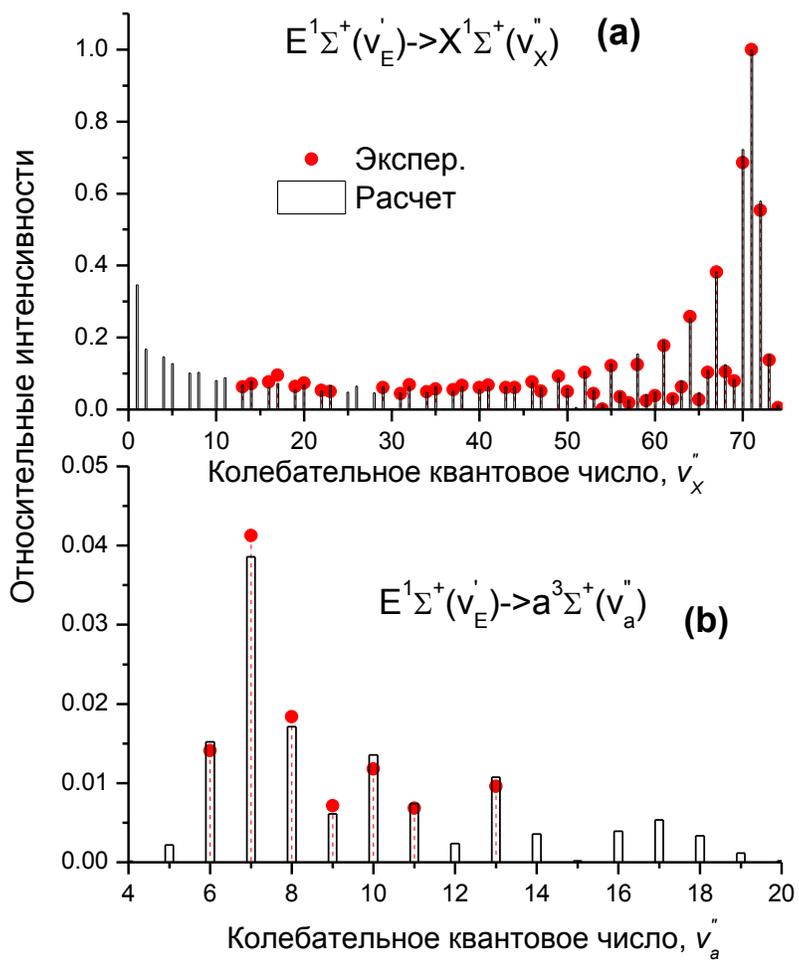


Рис. 6.15: Экспериментальное (см. спектр на Рис. 6.10) и рассчитанное распределение интенсивностей в спин-разрешенных $E^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ (a) и спин-запрещенных $E^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ (b) переходах, начинающихся с одного и того же верхнего уровня $v'_E = 25$, $J'_E = 82$ молекулы ^{39}KCs .

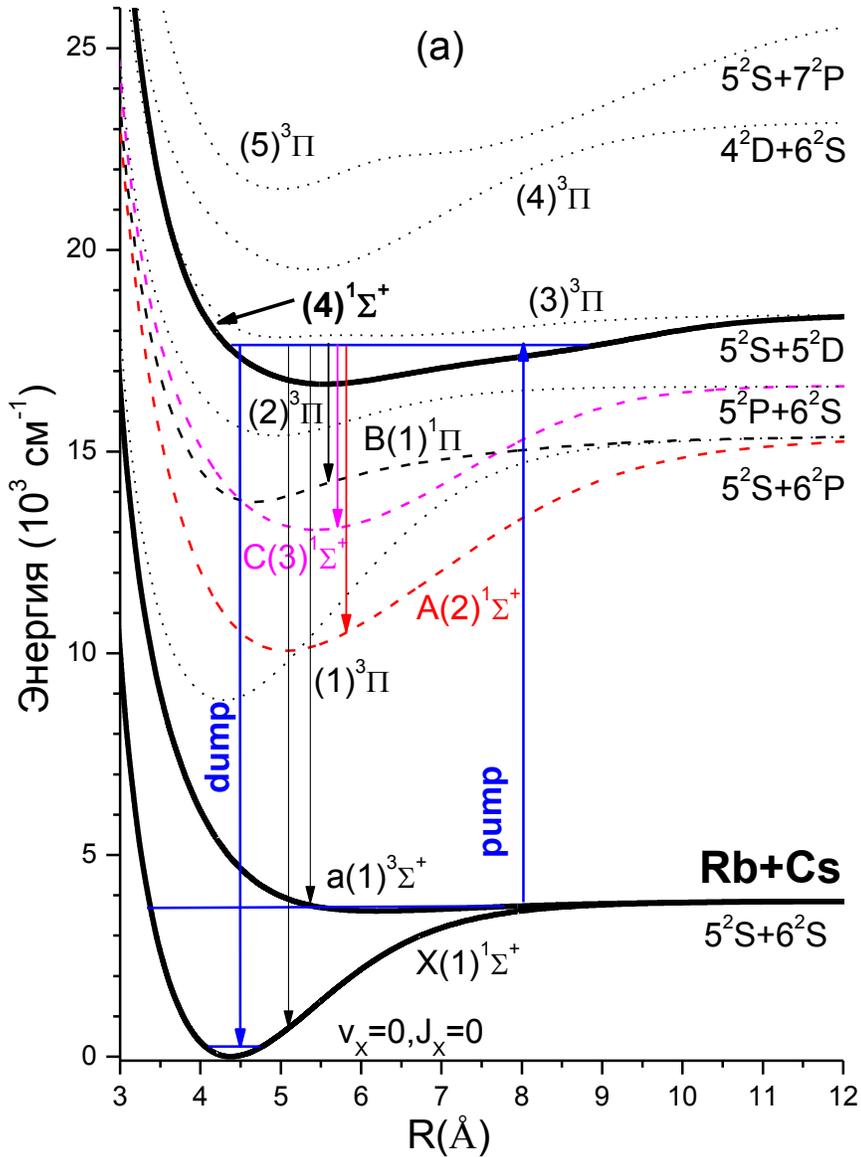


Рис. 6.16: Схема электронных состояний молекулы RbCs по данным работы [167]. Стрелки обозначают основные каналы распада $(4)^1\Sigma^+$ состояния и стимулированные лазером процессы поглощения (pump) $X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+ \rightarrow (4)^1\Sigma^+$ и эмиссии (dump) $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$.

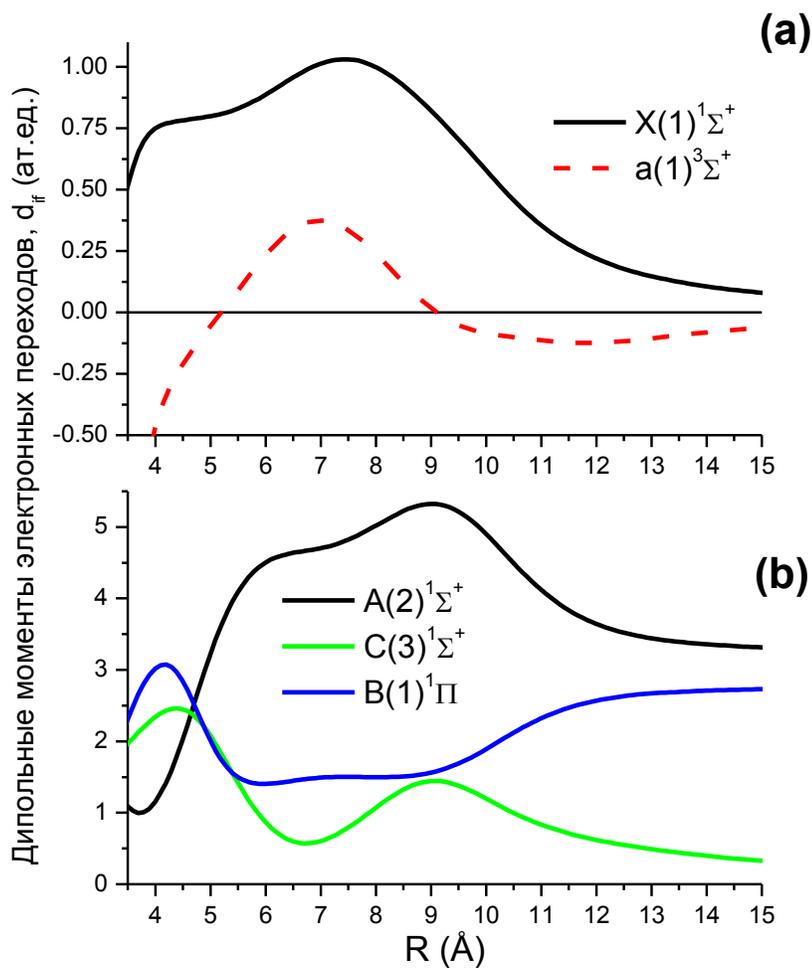


Рис. 6.17: Неэмпирические функции дипольных моментов переходов в основные $X(1)^1\Sigma^+$, $a(1)^3\Sigma^+$ состояния (a) и в возбужденные синглетные $A(2)^1\Sigma^+$, $C(3)^1\Sigma^+$, $B(1)^1\Pi$ состояния (b), соответствующие основным радиационным каналам распада $(4)^1\Sigma^+$ состояния молекулы RbCs .

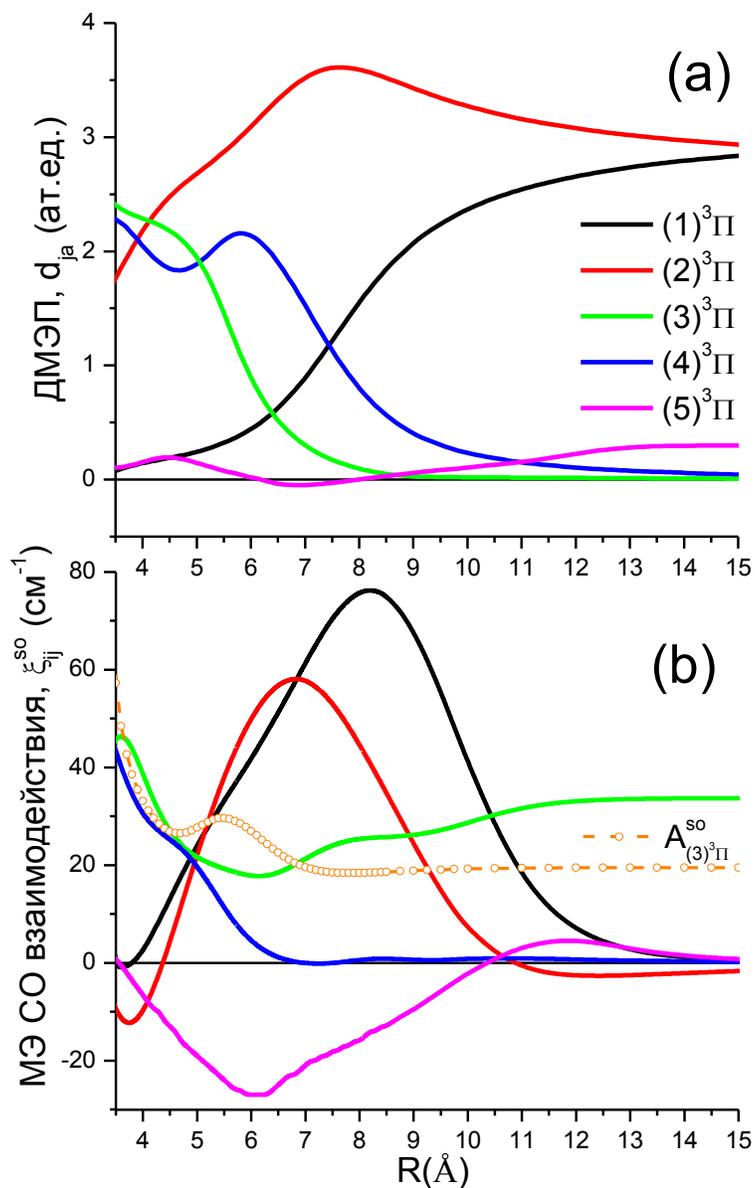


Рис. 6.18: *Ab initio* функции дипольных моментов триплет-триплетных $(1 - 5)^3\Pi - a(1)^3\Sigma^+$ переходов (а), матричные элементы спин-орбитального взаимодействия между $(4)^1\Sigma^+$ и $(1 - 5)^3\Pi$ электронными состояниями (б) молекулы RbCs

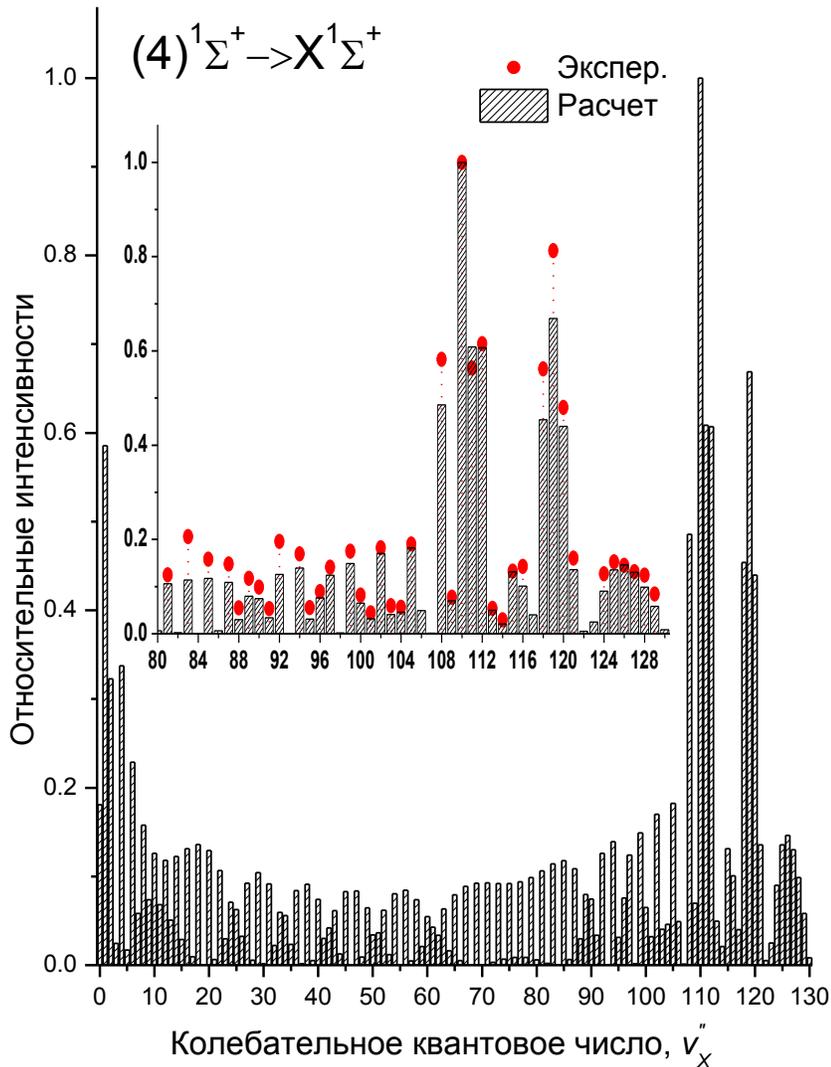


Рис. 6.19: «Интерференционная» структура спектра ЛИФ, рассчитанная по Ур.(6.13) для полной прогрессии $(4)^1\Sigma^+(v' = 59, J' = 40) \rightarrow X^1\Sigma^+(v''_X \in [0, 130])$ изотополога $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$. Экспериментальные данные ограничены набором высоких колебательных квантовых чисел v''_X из-за использования обрезающего рассеянный лазерный свет интерференционного фильтра. Величины $I_{(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+}^{v'J'}$ нормированы на наиболее интенсивный $v' = 59 \rightarrow v''_X = 110$ переход

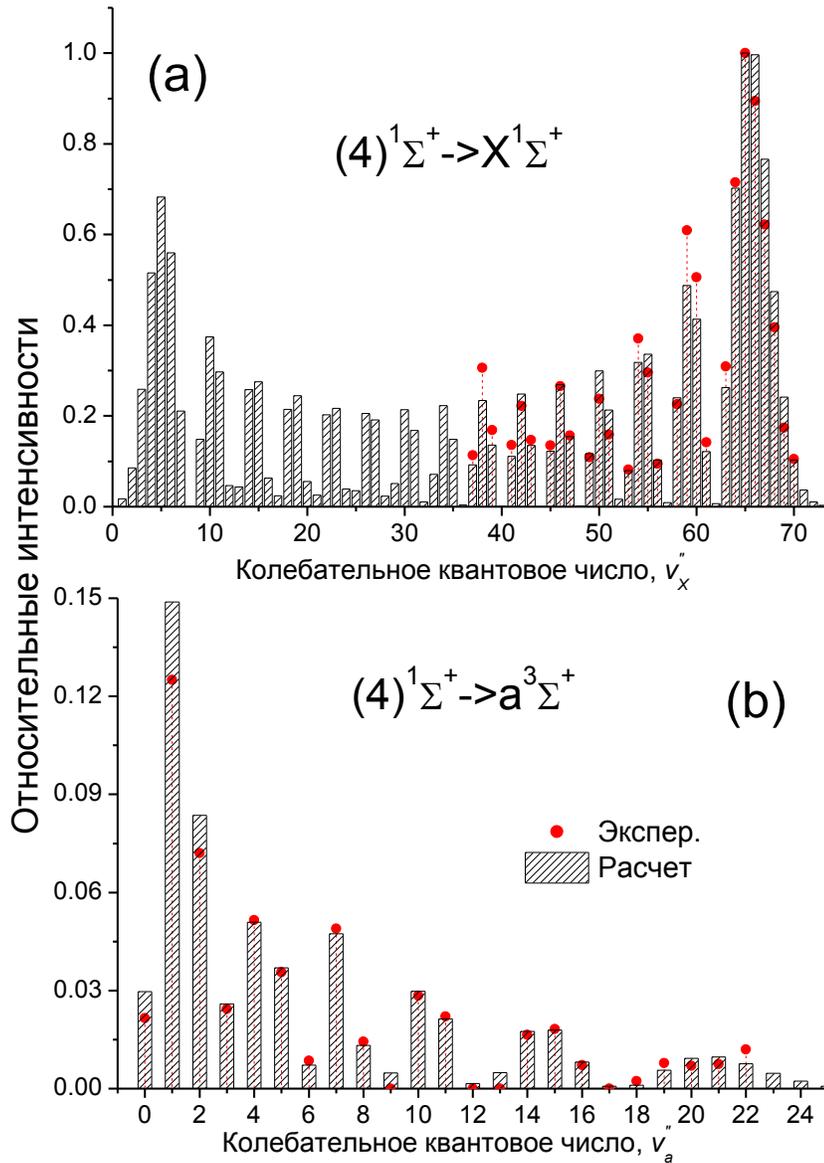


Рис. 6.20: Измеренное и рассчитанное распределение относительных интенсивностей ЛИФ прогрессий, начинающихся с общего верхнего ровибронного уровня $v' = 14$, $J' = 93$ $(4)^1\Sigma^+$ состояния изотополога $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$. Интенсивности спин-разрешенных (a) $I_{(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+}^{v'J'}$ и спин-запрещенных (b) $I_{(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+}^{v'J'}$ переходов нормированы на наиболее сильную полосу $v' = 14 \rightarrow v''_X = 65$ синглетного $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ перехода.

7 Моделирование 2-х ступенчатых циклов лазерной конверсии

Для поиска наиболее эффективных путей оптической конверсии слабо связанных атомных пар, образующихся при фотоассоциации или магнитоассоциации холодных атомов, в устойчивые (т.е. низшие по энергии) ровибронные синглетные молекулярные состояния необходим расчет полных вероятностей P^{tot} двухступенчатого оптического цикла, включающего вероятности лазерного поглощения из высоковозбужденных ровибронных уровней основного синглетного $X^1\Sigma^+$ и/или триплетного $a^3\Sigma^+$ состояния на промежуточный ровибронный уровень $f(v', J' = 1)$ электронно-возбужденного состояния с последующим спонтанным или стимулированным испусканием на основной ровибронный $v'' = 0, J'' = 0$ уровень $X^1\Sigma^+$ состояния:

$$P^{tot} \sim [P_{X,a \rightarrow f}^{v'', J''=0 \rightarrow v', J'=1}] [P_{f \rightarrow X}^{v', J'=1 \rightarrow v'', J''=0}], \quad (7.1)$$

где $P_{X,a \rightarrow f}$ и $P_{f \rightarrow X}$ - вероятности индивидуальных ровибронных переходов, пропорциональные произведениям соответствующих частот переходов и квадратов матричных элементов дипольных моментов переходов. Рассмотренные выше прецизионные спектроскопические модели, предложенные для описания как энергетических, так и радиационных свойств электронно - возбужденных состояний исследуемых димеров щелочных металлов позволяют получить требуемые оценки вероятностей ровибронных переходов на экспериментальном уровне точности, что является необходимым условием для реальной оптимизации обсуждаемых схем оптической конверсии.

7.1 $a^3\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+(v = 0, J = 0)$ оптический цикл

Использование в качестве промежуточных состояний ровибронных уровней синглет-триплетных $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплексов эксплуатирует, прежде всего, их сильно смешанный, в силу заметного спин-орбитального взаимодействия, синглет-триплетный характер, определяющий возможность оптических переходов с участием как синглетных $X^1\Sigma^+$, так и триплетных $a^3\Sigma^+$ электронных состояний. Тогда, при правильном выборе ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса, индуцированные лазерным излучением процессы накачки и испускания (PUMP-DUMP) $X, a \rightarrow A \sim b \rightarrow X$ могут привести к эффективному (почти 100%) образованию устойчивых ультрахолодных молекул ($v''_X = 0, J''_X = 0$) из трансляционно - вращательно холодных атомных пар, которые находятся на слабосвязанных колебательных уровнях триплетного $a^3\Sigma^+(N'' = 0)$ состояния, локализованных вблизи диссоциационного предела основного электронного состояния [5]. Необходимая высокая концентрация этих атомных пар может быть достигнута в процессе ассоциации холодных атомов при стабилизации Фешбаховскими резонансами, вызванными внешним магнитным полем [28, 29, 30, 35, 36].

Для моделирования 2-х ступенчатого оптического цикла $a^3\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ были рассчитаны волновые числа:

$$\begin{aligned}\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP} &= E_j^{CC}(J' = 1) - E_a(N_a = 0) \\ \nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP} &= E_j^{CC}(J' = 1) - E_X(v_X = 0; J_X = 0)\end{aligned}$$

и матричные элементы дипольных моментов для спин - разрешенных электронно - колебательных переходов:

$$\begin{aligned}M_{A \sim b - a}^{PUMP} &= |\langle \phi_{b\Omega} | d_{ba} | v_a \rangle| \\ M_{A \sim b - X}^{DUMP} &= |\langle \phi_A | d_{AX} | v_X \rangle|.\end{aligned}$$

Величины ν^{PUMP} и M^{UMP} были определены для последнего связанного и первого квази-связанного (виртуального) колебательного уровня (с энергией, равной энергии диссоциации) $a^3\Sigma^+$ состояния. Эти начальные уровни, лежащие в непосредственной близости к диссоциационному пределу, наиболее близко соответствуют условиям фотоассоциативного и магнитоассоциативного эксперимента по образованию ультрахолодных молекулярных пар. Влияние синглет-триплетного $X^1\Sigma^+ \sim a^3\Sigma^+$ смешения на колебательные волновые функции этих уровней, вызванное сверхтонким Ферми-контактным взаимодействием [29], не учитывалось при оценки вероятностей переходов. Для уменьшения экстраполяционных ошибок моделирования интервал рассмотренных промежуточных уровней $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплексов был ограничен экспериментально наблюдаемым диапазоном. Ровибронные энергии и волновые функции изолированных (адиабатических) $a^3\Sigma^+$ и $X^1\Sigma^+$ состояний были получены при решении одномерного (одноканального) радиального уравнения Шредингера с высокоточными эмпирическими потенциалами, известными для всех рассматриваемых молекул: NaRb [144], NaCs [58] и KCs [61].

Относительная точность рассчитанных матричных элементов M^{PUMP} и M^{DUMP} составила $\sim 5-10\%$ и лимитировалась, прежде всего, точностью полученных *ab initio* функций дипольных моментов соответствующих электронных переходов d_{ba} и d_{AX} . Точность определения волновых чисел эмиссионного перехода (DUMP) сопоставима с точностью воспроизведения энергий ровибронных термов $A \sim b$ комплексов, то есть составляет $\sim 0.01 \text{ см}^{-1}$. Точность предсказания волновых чисел накачки (PUMP) оценивается приблизительно в 0.1 см^{-1} , что соответствует ошибке в определении энергии диссоциации основного синглетного $X^1\Sigma^+$ и триплетного $a^3\Sigma^+$ состояний.

Для оценки степени эффективности (скорости) оптической конверсии также были рассчитаны радиационные времена жизни промежуточных уровней $A \sim b$ комплекса $\tau_{A \sim b}$

$$\frac{1}{\tau_{A \sim b}} = \frac{8\pi^2}{3\hbar c} [\langle \phi_A | \Delta U_{AX}^3 d_{AX}^2 | \phi_A \rangle + \langle \phi_b | \Delta U_{ba}^3 d_{ba}^2 | \phi_b \rangle] \quad (7.2)$$

и коэффициенты ветвления процессов спонтанного испускания $R_{A \sim b}$

$$R_{A \sim b} = \tau_{A \sim b} \times \left[\frac{8\pi^2}{3\hbar c} \nu_{A \sim b - X}^3 M_{A \sim b - X}^2 \right] \quad (7.3)$$

на низший по энергии ($v_X = 0, J_X = 0$) ровибронный уровень основного синглетного $X^1\Sigma^+$ состояния. Обе эти величины характеризуют скорость и селективность процесса спонтанного испускания, приводящего к заселению основного ровибронного уровня.

В Таблицах 7.1, 7.2, 7.3 и 7.4 приведены результаты расчета, соответствующие максимально интенсивным PUMP-DUMP переходам. Полученные оценки показывают, что для практической реализации лазерной конверсии наиболее критичными параметрами оказываются низкие вероятности процессов поглощения (PUMP) из триплетного состояния $a^3\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$. Это связано как с малой величиной электронных матричных элементов дипольного момента триплет-триплетного $b^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$ перехода $d_{ba}(R)$ в рассматриваемой области межъядерных расстояний R (см. Рис.6.12), так и с малыми величинами соответствующих факторов Франка-Кондона $|\langle \phi_{b\Omega} | v_a \rangle|^2$ для слабосвязанных уровней a -состояния.

Тем не менее, относительно высокая эффективность процессов спонтанного и вынужденного испускания, предсказанная для ряда ровибронных уровней $A \sim b$ комплексов, позволяет найти экспериментально реализуемые схемы двухступенчатой конверсии. Так, например, для реализации STIRAP схемы необходимо достаточно мощное лазерное излучение порядка 100 мВт. Для процесса вынужденного испускания (эмиссии) в районе 770 нм может быть использован непрерывно перестраиваемый диодный или титан-сапфировый лазер. На данный момент для процесса накачки трудно предложить оптимальный лазер с необходимой мощностью излучения в требуемой области длин волн. Тем не менее, коммерчески доступный диодный лазер типа LD-1260-0070-1, выпускаемый фирмой Topica Photonics, с основной длиной волны генерации $1.31\mu m$ или $1.26\mu m$ может быть использован для этих целей.

Таблица 7.1: Волновые числа $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$, $\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$ процессов накачки-испускания для наиболее интенсивных переходов вынужденного рамановского процесса $a^3\Sigma^+(N'' = 0) \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(E_j^{CC}; J' = 1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0; J'' = 0)$ для Na^{85}Rb . Величины $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$ даны относительно энергии последнего связанного уровня $a^3\Sigma^+$ состояния $v''_a = 22$: $\Delta^{Na^{85}Rb} \approx -0.003 \text{ см}^{-1}$. M_{A-X} и M_{b-a} - матричные элементы дипольных моментов $A \sim b - X$ и $A \sim b - a$ переходов. $\tau_{A \sim b}$ - радиационные времена жизни промежуточных состояний. $R_{A \sim b}$ - доля канала спонтанного распада на основной $v''_X = 0; J''_X = 0$ уровень. P_A - доля синглетной ВФ A -состояния в полной неадиабатической ВФ $A \sim b$ комплекса.

$\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$	$\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$	M_{A-X}^2	M_{b-a}^2	$\tau_{A \sim b}$	$R_{A \sim b}$	P_A
см^{-1}	см^{-1}	(ат.ед.) ²	(ат.ед.) ²	нс	%	%
8112.63	13089.81	2.1(-1)	5.4(-6)	115	11	17
8304.22	13281.41	9.8(-2)	8.1(-6)	67	3	35
7915.25	12892.44	7.0(-1)	9.4(-7)	43	13	53
8016.43	12993.62	1.2(-1)	3.4(-6)	313	16	6
8473.03	13450.22	6.0(-2)	5.5(-6)	38	1	65
8289.57	13266.76	1.2(-1)	2.5(-6)	40	2	66
7740.69	12717.88	7.4(-1)	3.4(-7)	46	14	52
7927.68	12904.87	2.4(-1)	9.2(-7)	55	6	49
8206.85	13184.03	2.7(-2)	7.7(-6)	380	5	6
8232.39	13209.57	3.1(-1)	5.6(-7)	26	4	97
8488.18	13465.37	1.9(-2)	8.0(-6)	73	1	37
8418.81	13396.00	1.2(-1)	1.2(-6)	27	2	93
7860.61	12837.80	9.9(-1)	1.2(-7)	27	11	93
8354.65	13331.84	1.6(-1)	6.1(-7)	26	2	95
8658.42	13635.60	2.4(-2)	4.1(-6)	32	1	74
8108.24	13085.42	1.3(+0)	6.1(-8)	31	5	85
7668.12	12645.31	3.3(-1)	2.3(-7)	25	14	97
7793.99	12771.18	1.2(+0)	5.4(-8)	26	13	94

Таблица 7.2: Волновые числа $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$, $\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$ процессов накачки-испускания для наиболее интенсивных переходов вынужденного рамановского процесса $a^3\Sigma^+(N'' = 0) \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(E_j^{CC}; J' = 1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0; J'' = 0)$ для Na^{87}Rb . Величины $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$ даны относительно энергии последнего связанного уровня $a^3\Sigma^+$ состояния $v_a'' = 22$: $\Delta^{Na^{87}Rb} \approx -0.004 \text{ см}^{-1}$. M_{A-X} и M_{b-a} - матричные элементы дипольных моментов $A \sim b - X$ и $A \sim b - a$ переходов. $\tau_{A \sim b}$ - радиационные времена жизни промежуточных состояний. $R_{A \sim b}$ - доля канала спонтанного распада на основной $v_X'' = 0; J_X'' = 0$ уровень. P_A - доля синглетной ВФ A -состояния в полной неадиабатической ВФ $A \sim b$ комплекса.

$\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$ см ⁻¹	$\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$ см ⁻¹	M_{A-X}^2 (ат.ед.) ²	M_{b-a}^2 (ат.ед.) ²	$\tau_{A \sim b}$ нс	$R_{A \sim b}$ %	P_A %
8108.80	13086.11	2.7(-1)	7.3(-6)	83	10	24
8299.96	13277.27	1.0(-1)	1.1(-5)	63	3	38
7912.04	12889.36	6.8(-1)	1.4(-6)	46	14	50
8012.52	12989.84	1.2(-1)	5.0(-6)	321	17	5
8468.56	13445.87	6.0(-2)	8.4(-6)	39	1	63
8285.29	13262.60	1.2(-1)	4.0(-6)	41	2	64
7737.79	12715.11	7.6(-1)	4.6(-7)	44	14	54
7924.05	12901.37	2.7(-1)	1.2(-6)	52	6	52
8202.44	13179.76	2.6(-2)	1.1(-5)	365	4	6
8228.71	13206.02	3.1(-1)	9.0(-7)	26	4	97
8104.44	13081.76	2.1(-2)	1.1(-5)	34	4	77
8483.29	13460.61	2.8(-1)	7.9(-7)	69	1	39
8414.71	13392.03	1.2(-1)	1.6(-6)	27	2	93
7857.71	12835.03	9.9(-1)	1.7(-7)	27	11	93
8350.67	13327.99	1.7(-1)	9.6(-7)	26	2	95
8653.79	13631.11	2.5(-2)	5.9(-6)	33	1	72
7665.73	12643.05	1.3(+0)	9.2(-8)	25	14	97
7791.31	12768.63	1.2(+0)	9.0(-8)	26	13	94

Таблица 7.3: Волновые числа $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$, $\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$ и моменты переходов $|M_{A-X}|$, $|M_{b-a}|$ для наиболее интенсивных переходов $a^3\Sigma^+(v_a; N=0) \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(J'=1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X'' = 0; J_X'' = 0)$ димера NaCs. Волновые числа накачки $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$ даны относительно энергии последнего связанного уровня a состояния: $\Delta E_{v_a=24} \approx -0.01 \text{ см}^{-1}$. $\tau_{A \sim b}$ - радиационные времена жизни и $R_{A \sim b}$ - коэффициенты ветвления спонтанной эмиссии.

$\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$	$\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$	$ M_{b-a} $	$ M_{A-X} $	$\tau_{A \sim b}$	$R_{A \sim b}$
см^{-1}	см^{-1}	(ат.ед.)	(ат.ед.)	нс	%
7253.73	12158.613	6.40(-3)	0.236	106	2
7161.28	12066.157	6.05(-3)	0.317	122	4
7063.20	11968.076	4.44(-3)	0.557	49	5
7350.72	12255.595	4.41(-3)	0.206	51	1
7332.06	12236.944	4.18(-3)	0.035	101	0
7425.92	12330.796	3.79(-3)	0.043	127	0
6981.14	11886.014	3.35(-3)	0.206	124	2
7455.08	12359.964	3.28(-3)	0.141	41	0
7391.71	12296.586	3.02(-3)	0.136	50	0
7492.86	12397.736	2.86(-3)	0.066	78	0
7075.95	11980.831	2.66(-3)	0.045	103	0
7521.34	12426.222	2.47(-3)	0.064	69	0
6955.13	11860.013	2.11(-3)	0.726	41	7
7560.70	12465.579	2.08(-3)	0.090	42	0
6915.45	11820.326	2.08(-3)	0.422	70	4
6817.59	11722.473	2.01(-3)	0.328	114	4
6883.65	11788.530	1.88(-3)	0.433	74	5
6734.06	11638.941	1.68(-3)	1.127	44	18
6844.88	11749.759	1.49(-3)	0.915	40	11
7622.90	12527.784	1.15(-3)	0.054	47	0
7285.68	12190.558	1.15(-3)	0.211	44	1

Таблица 7.4: Волновые числа $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$, $\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$ (см^{-1}) и моменты переходов M_{A-X} , M_{b-a} (ат.ед.) для наиболее интенсивных переходов процесса $a^3\Sigma^+(N_a = 0) \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(J' = 1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X = 0; J_X = 0)$ димера ^{39}KCs . Значения $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$ представлены относительно энергии диссоциации основного синглетного X и триплетного a состояний. Величины $\tau_{A \sim b}$ (нс) и $R_{A \sim b}$ (%) - радиационные времена жизни и коэффициенты ветвления спонтанной эмиссии, соответственно.

$\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$	$\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$	$ M_{b-a} $	$ M_{A-X} $	$\tau_{A \sim b}$	$R_{A \sim b}$
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	117	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

7.2 $X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+ \rightarrow (4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$ оптический цикл

Детальный анализ энергетических и радиационных свойств возбужденных электронных $(4)^1\Sigma^+$ состояний молекул RbCs и KCs, показал возможность использования их ровибронных уровней в качестве промежуточных состояний в двухступенчатом оптическом цикле $X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+(v'', J''=0) \rightarrow (4)^1\Sigma^+(v', J'=1) \rightarrow X(v''=0, J''=0)$ для перевода трансляционно - вращательно ультрахолодных молекулярных пар в устойчивое (нижшее по энергии) молекулярное состояние. Особенность использования $(4)^1\Sigma^+$ состояний обусловлена двумя причинами:

- во-первых, из-за специфической формы потенциальной кривой $(4)^1\Sigma^+$ состояний (см. Рис. 6.9, 6.16), для ряда ровибронных уровней возможны интенсивные переходы как на основной $v_X=0$, так и высоковозбужденные колебательные уровни $X^1\Sigma^+$ состояния, лежащие вблизи диссоциационного предела. То есть, в отличие от рассмотренных $a^3\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X(v=0, J=0)$ циклов с участием спин - орбитальных комплексов, в данном случае процессы как стимулированной накачки (PUMP), так и испускания (DUMP) реализуются через спин - разрешенные синглетные переходы, в которых могут принимать участие ультрахолодные молекулярные пары, образующие на слабосвязанных колебательных v'' уровнях основного $X^1\Sigma^+$ - состояния;
- во-вторых, регулярное спин-орбитальное взаимодействие $(4)^1\Sigma^+$ состояний с близлежащими $(1-5)^3\Pi$ состояниями приводит к появлению запрещенных по спину $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ переходов (см. Рис. 6.14, 6.15, 6.20), поэтому в данных циклах может использоваться и триплетный канал $a^3\Sigma^+ \rightarrow (4)^1\Sigma^+ \rightarrow X(v=0, J=0)$.

Величины вероятностей ровибронных переходов $P_{(4)^1\Sigma^+ \leftrightarrow X, a}$, необходимые для оценки полной вероятности цикла (7.1), были рассчитаны как для спин-разрешенных $(4)^1\Sigma^+(v', J'=1) \leftrightarrow X^1\Sigma^+(v''_X, J''_X=0)$, так и для спин-запрещенных $(4)^1\Sigma^+(v', J'=1) \leftrightarrow a^3\Sigma^+(v''_a, N''_a=0)$ переходов в соответствии с выражениями:

$$P_{i \leftrightarrow f}^{v'J' \leftrightarrow v''J''} \sim \nu_{if} |M_{if}|^2$$

$$\nu_{if} = E_i^{v'J'} - E_f^{v''J''}$$

$$M_{if}^{v'J' \leftrightarrow v''J''} = \langle v_i^{J'} | d_{if} | v_f^{J''} \rangle.$$

Необходимые ровибронные энергии E^{vJ} и колебательные волновые функции $|v^J\rangle$ были получены при численном решении одномерного уравнения Шредингера с высокоточными эмпирическими адиабатическими потенциалами для основных $X; a$ и для возбужденных $(4)^1\Sigma^+$ состояний [218, 227]. Расчет МЭ дипольных моментов разрешенных $E - X$ и запрещенных $E - a$ электронных переходов был детально рассмотрен в разделе 6.2.

Систематические расчеты были выполнены для всех связанных уровней нижних $X^1\Sigma^+$ и $a^3\Sigma^+$ состояний:

- $v''_X \in [0, 104]$ и $v''_a \in [0, 32]$ для молекулы ^{39}KCs ; $v''_X \in [0, 136]$ и $v''_a \in [0, 44]$ для изотопологов $^{85,87}\text{RbCs}$;
- интервал рассматриваемых колебательных уровней для промежуточных $(4)^1\Sigma^+$ состояний ограничивался экспериментально наблюдаемой областью: $v'_E \in [0, 75]$ для молекулы ^{39}KCs [219] и $v'_E \in [0, 90]$ для изотопологов $^{85,87}\text{RbCs}$ [227].

Полные вероятности P^{tot} для рассматриваемых оптических переходов $X(v''_X) \rightarrow E(v'_E) \rightarrow X(0,0)$ и $a(v''_a) \rightarrow E(v'_E) \rightarrow X(0,0)$, рассчитанные согласно Ур.7.1, представлены на Рис. 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 в зависимости от величин квантовых чисел начальных v''_X , v''_a и промежуточных v'_E состояний в наиболее важных диапазонах их изменений. Самыми интенсивными оказались переходы с $v''_X = 90$, $v''_a = 7$ для ^{39}KCs , переходы с $v''_X = 102$, $v''_a = 11$ для $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ и с $v''_X = 103$, $v''_a = 12$ для $^{87}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ изотополога. Тем не менее, существует реальная возможность конверсии с колебательных уровней начальных состояний, лежащих вблизи энергии диссоциации: $v''_X \geq 100$, $v''_a \geq 30$ для ^{39}KCs и $v''_X \geq 134$, $v''_a \geq 38$ для $^{85,87}\text{RbCs}$. В случае синглетных циклов это возможно через промежуточные уровни $v'_E = 43, 44, 45$ для ^{39}KCs , $v'_E = 58, 59, 61$ для $^{85}\text{RbCs}$ и $v'_E = 59, 61$ для $^{87}\text{RbCs}$; в случае триплетных циклов - наиболее предпочтительные промежуточные уровни $v'_E \in [26, 42]$ для ^{39}KCs и $v'_E \in [30, 54]$ для $^{85}\text{RbCs}$ и $^{87}\text{RbCs}$.

Вероятность синглетного (спин-разрешенного) канала конверсии почти в 20 раз превышает вероятность спин-запрещенного цикла для обеих молекул, что однозначно определяется величинами соответствующих функций дипольных моментов электронных переходов. Интересно отметить, что при очень близких значениях функций дипольных моментов соответствующих синглетных $E - X$ переходов для KCs и RbCs (см. Рис. 6.12 и 6.17), полные вероятности P_s^{tot} для RbCs почти на порядок меньше рассчитанных величин для KCs . Это различие связано прежде всего с резким уменьшением величин факторов Франка-Кондона при увеличении значений квантовых чисел исходных колебательных уровней: для $^{85}\text{RbCs}$ - $v_X^{max} = 136$, $v_a^{max} = 44$ по сравнению с $v_X^{max} = 104$, $v_a^{max} = 33$ для ^{39}KCs .

Результаты численного моделирования, включающие длины волн и вероятности ровибронных $E - X$ и $E - a$ переходов для всего рассмотренного интервала колебательных квантовых чисел, а также поточечное представление рассчитанных функций дипольных моментов необходимых электронных переходов и спин - орбитального взаимодействия, представлены в электронных архивах (EPAPS). Для молекулы RbCs <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevA.87.022504> [227].

Для молекулы KCs <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevA.85.062520> [219].

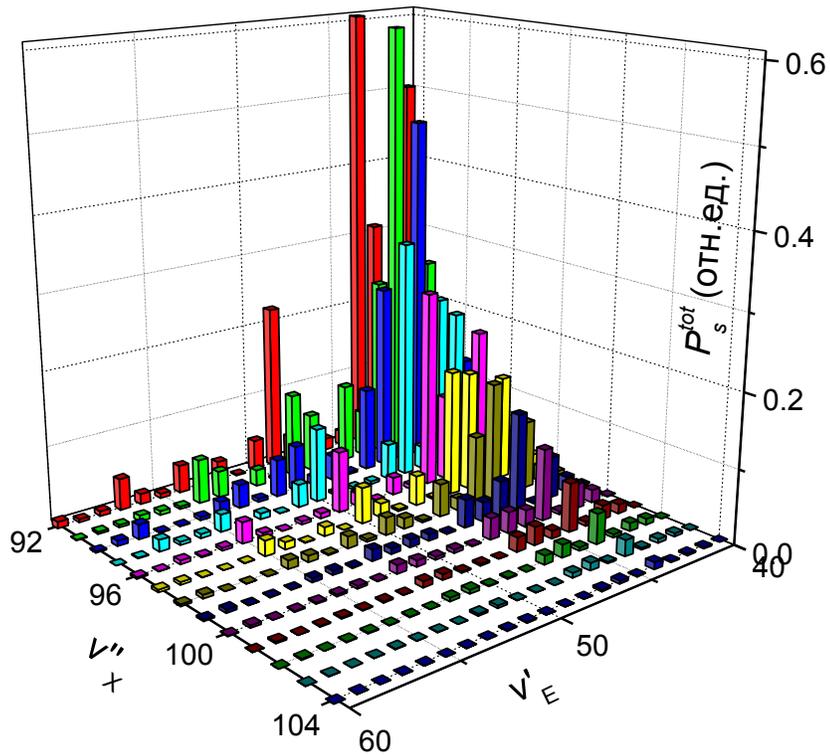


Рис. 7.1: Теоретические вероятности $P_s^{tot} X^1\Sigma^+(v'', J'' = 0) \rightarrow (4)^1\Sigma^+(v', J' = 1) \rightarrow X(0, 0)$ циклов, начинающихся с высоких колебательных уровней v''_X начального синглетного X состояния димера ^{39}KCs . Величины P_s нормированы на единицу относительно наиболее интенсивного перехода ($v''_X = 90$) \rightarrow ($v'_E = 42$), который не приведен на рисунке для лучшей визуализации области высоких колебательных квантовых чисел v''_X .

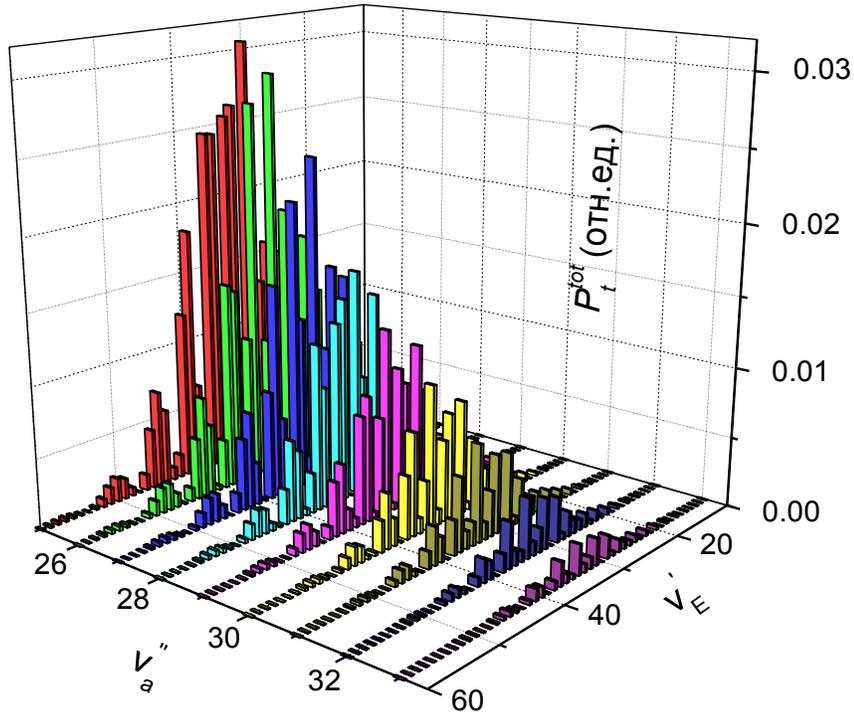


Рис. 7.2: Рассчитанные вероятности P_t^{tot} $a^3\Sigma^+(v'', J'' = 0) \rightarrow (4)^1\Sigma^+(v', J' = 1) \rightarrow X(0, 0)$ циклов, соответствующих высоким колебательным числам начального триплетного a состояния димера ^{39}KCs . Величины P_t нормированы на единицу относительно наиболее интенсивного электронно-колебательного $X - E$ перехода ($v''_X = 90$) \rightarrow ($v'_E = 42$), так же как в синглетном цикле (Рис. 7.1.)

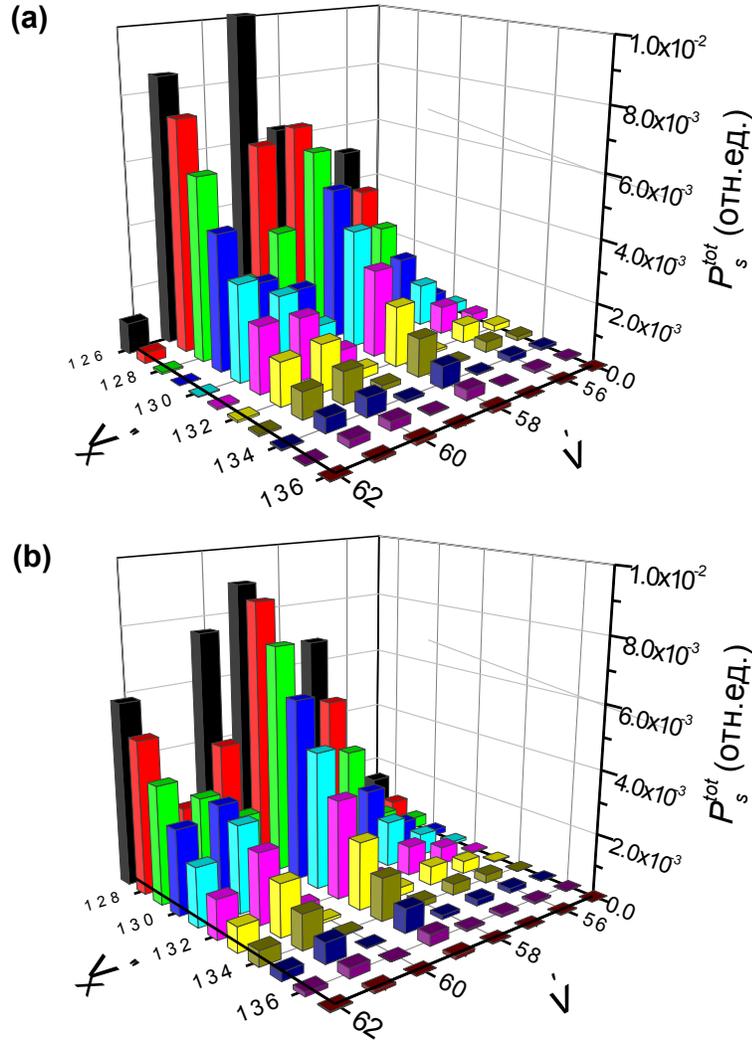


Рис. 7.3: Рассчитанные вероятности P_s^{tot} $X^1\Sigma^+(v'', J'' = 0) \rightarrow (4)^1\Sigma^+(v', J' = 1) \rightarrow X(0, 0)$ циклов, начинающихся с высоких колебательных уровней v''_X начального синглетного X состояния для $^{85}\text{RbCs}$ (a) и $^{87}\text{RbCs}$ (b). Величины P_s^{tot} нормированы на наиболее интенсивный переход ($v''_X = 102$) \rightarrow ($v' = 44$) для $^{85}\text{RbCs}$ изотополога и ($v''_X = 101$) \rightarrow ($v' = 42$) для $^{87}\text{RbCs}$ изотополога

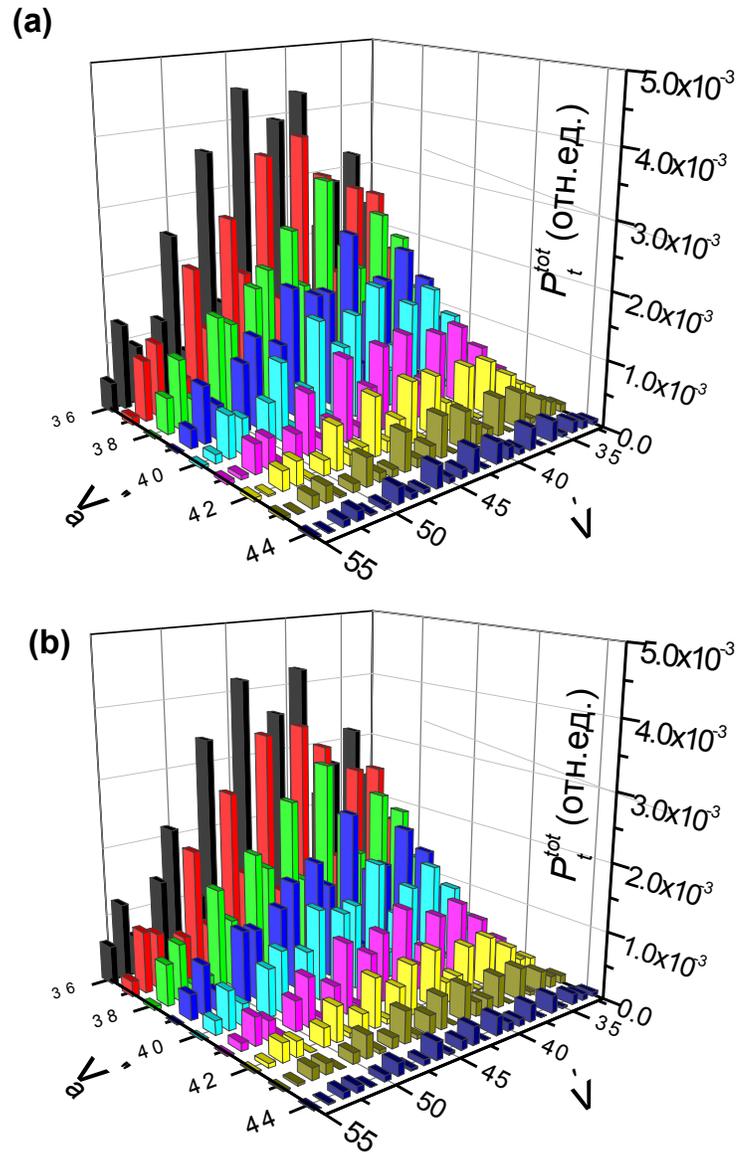


Рис. 7.4: Рассчитанные вероятности $P_t^{tot} a^3\Sigma^+(v'', J'' = 0) \rightarrow (4)^1\Sigma^+(v', J' = 1) \rightarrow X(0, 0)$ циклов, соответствующих высоким колебательным уровням начального триплетного a состояния для $^{85}\text{RbCs}$ (a) и $^{87}\text{RbCs}$ (b). Использовалась та же схема нормировки, что и для синглетного цикла (см. Рис. 7.3.)

7.2.1 Времена жизни и коэффициенты ветвления ровибронных уровней $(4)^1\Sigma^+$ состояний

Эффективность предложенного оптического цикла определяется не только величинами полных вероятностей $P_{s/t}^{tot}$ соответствующих переходов, но и радиационными характеристиками возбужденного (промежуточного) $(4)^1\Sigma^+$ состояния, такими как радиационные времена жизни ровибронных уровней и коэффициенты ветвления спин-разрешенных и спин-запрещенных переходов.

Радиационные времена жизни ровибронных уровней $\tau^{v'J'}$ были оценены с использованием приближенных правил суммирования согласно Ур. 2.45. При этом учитывались наиболее интенсивные 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. Полученные значения $\tau^{v'J'}$ для ровибронных уровней молекулы $^{85}\text{RbCs}$ приведены на Рис. 7.5а. Времена жизни монотонно увеличиваются с ростом колебательного квантового числа v' : от 70 до 120 нс в диапазоне $v'_E \in [0, 90]$ для $^{85}\text{RbCs}$ и от 67 до 135 нс для уровней $v'_E \in [0, 75]$ ^{39}KCs . Зависимость от вращательного квантового числа J' оказалась незначительной для обеих молекул.

Зависимости коэффициентов ветвления электронных переходов на связанные уровни ниже лежащих состояний от колебательного квантового числа $(4)^1\Sigma^+$ состояния приведены на Рис. 7.5b и 7.6b. Данные величины рассчитаны согласно Ур. 2.46. В силу большой величины электронного момента $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+$ перехода, этот канал распада практически равен по интенсивности $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ переходу, несмотря на существенно меньший энергетический фактор ν^3 . Вероятность спин-запрещенного перехода $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ в 50-100 раз меньше основных синглетных каналов распада, хотя и сравнима по величине с переходами в возбужденные синглетные состояния $C^1\Sigma^+, B^1\Pi$. Экспериментальное наблюдение связано-свободных переходов на ровибронные уровни $X^1\Sigma^+$ и $a^3\Sigma^+$ состояний доказывает существование нежелательного канала распада в континуальные области этих состояний. Для оценки относительной доли этих переходов использовалась сумма факторов Франка-Кондона (2.48) по всем связанным колебательным уровням $X^1\Sigma^+$ и $a^3\Sigma^+$ состояний:

$$S_{E \rightarrow f}^{FCF} = \sum_{v_f=0}^{v_f^{max}} |\langle v_E^{J'} | v_f^{J'} \rangle|^2 \quad (7.4)$$

или колебательные коэффициенты ветвления:

$$R_{E \rightarrow f}^{v'J'} \approx 1 - \frac{\sum_{v_f=0}^{v_f^{max}} \nu_{Ef}^3 |M_{Ef}|^2}{\langle v_E^{J'} | \sum_f \Delta U_{Ef}^3 d_{Ef}^2 | v_E^{J'} \rangle} \quad (7.5)$$

Рассчитанные величины показаны на Рис. 7.6а и 7.5b, соответственно. Как видно для электронного перехода $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ значительный вклад переходов в континуум наблюдается уже при низких значениях v'_E , а при $v'_E \geq 30$ в случае ^{39}KCs и при $v'_E \geq 10$ в случае $^{85}\text{RbCs}$ эти переходы становятся доминирующими. Для синглетных $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow$

$X^1\Sigma^+$ переходов доля связано-свободных переходов остается незначительной вплоть до уровней $v'_E \leq 50$. Например, для молекулы ^{39}KCs с наиболее подходящего, с точки зрения вероятности моделируемого цикла, колебательного уровня $v'_E = 44$ только 20% молекул переходят в континуум.

Таким образом, при использовании ровибронных уровней регулярно возмущенных $(4)^1\Sigma^+$ состояний в качестве промежуточных необходима техника стимулированного испускания (типа STIRAP) для подавления нежелательных каналов распада в связанные ($A^1\Sigma^+$) и континуальные состояния. Спектральная область возбуждения $\nu_{if} \in [13800, 13850] \text{ см}^{-1}$ и величины квадратов матричных элементов переходов $|M_{Ef}|^2 \approx 10^{-5} - 10^{-4} \text{ (ат.ед.)}^2$ с последних колебательных уровней $X^1\Sigma^+$ и $a^3\Sigma^+$ состояний на соответствующие колебательные уровни $(4)^1\Sigma^+$ состояний делают доступными процессы накачки с помощью мощного титан-сапфирового лазера. Процессы испускания, локализованные в области $\nu_{if} \in [17600, 17680] \text{ см}^{-1}$ и имеющие даже большие величины матричных элементов переходов $|M_{Ef}|^2 \approx 2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ (ат.ед.)}^2$, могут быть эффективно реализованы с помощью лазеров на красителях (родамин 6G).

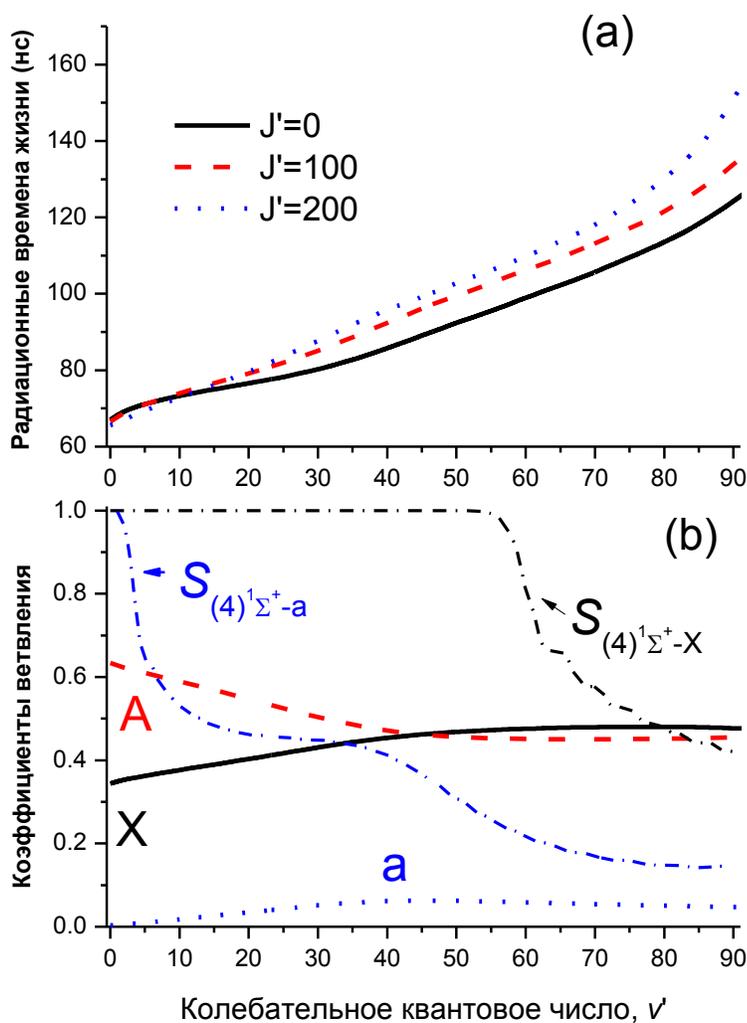


Рис. 7.5: (а) Рассчитанные радиационные времена жизни ровибронных уровней $(4)^1\Sigma^+$ состояния димера $^{85}\text{RbCs}$. (б) Коэффициенты ветвления радиационного распада $(4)^1\Sigma^+$ состояния в низколежащие $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$ и $a^3\Sigma^+$ состояния. $S_{(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X,a}$ - суммы факторов Франка-Кондона для соответствующих переходов.

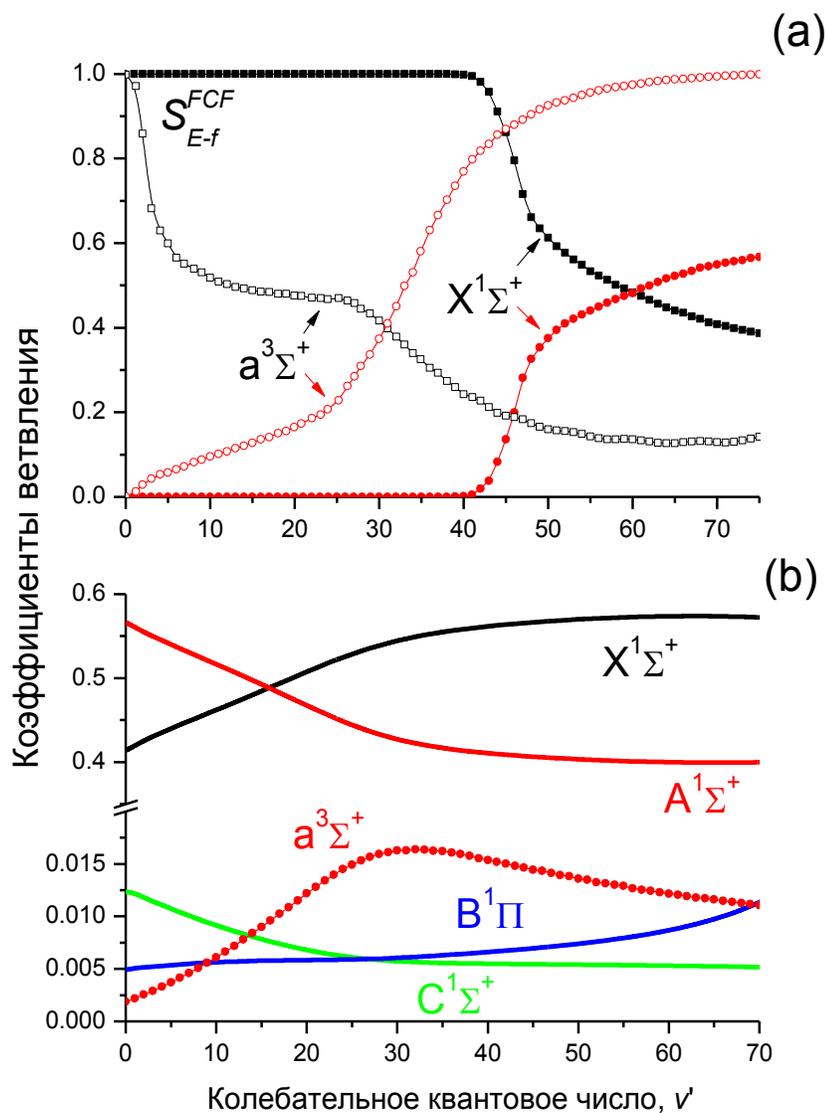


Рис. 7.6: Коэффициенты ветвления радиационного распада $(4)^1\Sigma^+$ состояния димера ^{39}KCs : (а) континуальная составляющая $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ (закрашенные красные символы) и $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ (открытые красные символы) переходов и соответствующие суммы факторов Франка-Кондона S_{E-f}^{FCF} (закрашенные и открытые черные символы). (б) в низколежащие синглетные $X, A, C^1\Sigma^+, B^1\Pi$ и триплетное $a^3\Sigma^+$ состояния.

8 Основные результаты

- В рамках метода связанных колебательных каналов разработаны спектроскопические модели для прецизионного описания энергетических и радиационных характеристик 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 и электронных матричных элементов спин-орбитального связывания для синглет-триплетных комплексов димеров щелочных металлов. Использование компактных аналитических функций позволило значительно повысить эффективность решения обратной задачи за счет вычисления аналитических производных по параметрам, которые необходимы в градиентных процедурах нелинейной оптимизации.
- На основании полученных 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 полностью совпадают с их экспериментальными аналогами в пределах погрешности измерений.
- 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 возбужденного $(4)^1\Sigma^+$ 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 ($v_X = 0; J_X = 0$).
- В рамках предложенной модели для спин-орбитального $A \sim b$ комплекса KCs, удалось предсказать положения низколежащих колебательных уровней обеих e и f компонент нерегулярно возмущенного $b^3\Pi_{\Omega=0}$ состояния с точностью, достаточной для их однозначного экспериментального отнесения. На основании расчетов *ab initio* электронной структуры впервые представлена количественная интерпретация эффекта $\Lambda = 1$ и $\Omega = 0^\pm$ удвоения в синглетных $(1-3)^1\Pi$ (NaRb, NaCs) и

триплетных $b(1)^3\Pi$ (KCs, Cs₂) состояниях, соответственно.

- 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.

9 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, что составляет 0.003-0.02 см⁻¹ для энергии ровибронных термов и 5-15% для радиационных свойств, соответственно. Адекватность предложенных моделей подтверждается масс инвариантностью 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: $a^3\Sigma^+(X^1\Sigma^+) \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$ и $X^1\Sigma^+(a^3\Sigma^+) \rightarrow (4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+(v=0, J=0)$.
- Сильные внутримолекулярные взаимодействия приводят к неприменимости выводов одноканальной осцилляционной теоремы, что проявляется в изменении числа и положений экстремумов многоканальной неадиабатической волновой функции и ведет к «неожиданному» перераспределению интенсивностей в колебательной структуре спектров 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 расчеты *ab initio* электронной структуры возбужденных состояний димеров щелочных металлов позволяют оценить начальные параметры спин-орбитального взаимодействия и дипольных моментов электронных переходов с неопределенностью в несколько процентов, что оказывается достаточным для однозначного колебательного отнесения сильно возмущенных уровней синглет - триплетных $A \sim b$ комплексов.

10 Приложение

В приведенных ниже Таблицах (10.1 - 10.10) представлены результирующие параметры эмпирических аналитических функций потенциальной энергии и спин- орбитального взаимодействия для $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi$ состояний исследованных димеров щелочных металлов.

Полная численная информация, включающая в себя:

- экспериментальные и рассчитанные энергии ровибронных термов рассмотренных $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплексов;
- фракционный состав соответствующих неадиабатических ВФ;
- поточечное представление полученных функций диабатических ПЭ и МЭ спин - орбитального взаимодействия в интервале междъядерных расстояний $R \in [2, 25] \text{ \AA}$

представлена в электронных в архивах (EPAPS).

- Для NaRb EPAPS Document No. E-PLRAAN-75-206703
<http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>. [197].
- Для NaCs EPAPS Document No E- PLRAAN-78-112812
<http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>. [206].
- Для KCs <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevA.81.042509> [213] и <http://dx.doi.org/10.1063/1.4844275> [220].
- Для Cs₂ <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevA.83.032514> [222].

Таблица 10.1: Масс- инвариантные параметры функций потенциальной энергии для $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ адиабатических состояний молекулы NaRb

	$A^1\Sigma^+$	$b^3\Pi_0$
Область $R_l \leq R \leq R_r$ (4.13)		
${}^\dagger T^{dis}[59, 200], \text{ см}^{-1}$	17767.825	17688.601
$D_e, \text{ см}^{-1}$	6079.539	6377.559
$R_e, \text{ \AA}$	4.400357767	3.634872298
p	2.883208647	6.824399015
a_1	0.6366497649	1.285050816
a_2	-0.1712229898	0.6476081431
a_3	-0.2966081503	0.4877347492
a_4	-1.289466410	0.3087764448
a_5	-1.838692770	0.3206376730
a_6	-0.7715827075	0.3234481049
a_7	0.9098596994	0.1713686756
Область $0 < R < R_l$ (4.11)		
${}^\dagger R_l, \text{ \AA}$	3.1	2.6
$A_l, \text{ см}^{-1} \text{ \AA}^\alpha$	2.58522×10^5	3.46813×10^5
$B_l, \text{ см}^{-1}$	7177.885	7919.657
α_l	3.006516818	3.873726877
Область $R > R_r$ (4.12)		
${}^\dagger R_r, \text{ \AA}$	7.5	5.5
${}^\dagger C_6[135], \text{ см}^{-1} \text{ \AA}^6$	8.97417×10^7	3.60707×10^7
${}^\dagger C_8[135], \text{ см}^{-1} \text{ \AA}^8$	4.00024×10^9	2.97309×10^8
$A_r, \text{ см}^{-1} / \text{ \AA}^\beta$	$-2.15138574 \times 10^{-13}$	$-1.824582991 \times 10^{-13}$
α_r	39.6495986	52.68444083
$\beta_r, 1/\text{ \AA}$	5.83690903	9.788335902

† фиксированные параметры

Таблица 10.2: Масс- инвариантные параметры функций спин - орбитального взаимодействия (4.17) для молекулы NaRb

	ζ_{Ab}^{so}	$A_{b^3\Pi}^{so}$
$D^{so}, \text{ см}^{-1}$	37.8445	38.5542
$R^{so}, \text{ \AA}$	†4.80067	4.453253784
$\beta^{so}, 1/\text{ \AA}$	†0.84969	2.942367838
† $\zeta_{Rb}^{so}[200], \text{ см}^{-1}$	79.2242	

† фиксированные параметры

Таблица 10.3: Параметры функций потенциальной энергии для адиабатических $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояний молекулы NaCs (4.18). Фиксированное значение параметра $p = 3$ использовалось для обоих состояний. Фиксированные значения ${}^\dagger T_{dis}^A = D_e^X + \Delta E_{Cs} - \xi_{Cs}^{so}$ и ${}^\dagger T_{dis}^{b_0} = T_{dis}^A - \xi_{Cs}^{so}$ рассчитаны с использованием: энергии диссоциации основного состояния - $D_e^X = 4954.24 \text{ см}^{-1}$ [58], спин -орбитального расщепления для атома Cs в 6^2P состоянии $\xi_{Cs}^{so} = 184.68 \text{ см}^{-1}$ [208, 209], энергии атомного перехода $6^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}$ для атома Cs $\Delta E_{Cs} = 11732.31 \text{ см}^{-1}$ [208]

параметр	$A^1\Sigma^+$	$b^3\Pi_0$
${}^\dagger T_{dis}, \text{ см}^{-1}$	16501.87	16317.19
${}^\dagger r_{ref}, \text{ \AA}$	4.65	3.78
$T_e, \text{ см}^{-1}$	10509.810	10236.048
$D_e, \text{ см}^{-1}$	5992.060	6081.142
$r_e, \text{ \AA}$	4.65431678872284	3.77999922692013
$a_0, 1/\text{ \AA}$	0.409201927134440(0)	0.665828316447219(0)
$a_1, 1/\text{ \AA}$	-0.316930094322587(-1)	0.159655197110690(0)
$a_2, 1/\text{ \AA}$	0.118889237998245(0)	0.144813242483051(0)
$a_3, 1/\text{ \AA}$	0.272082736776197(0)	0.964993864916689(-1)
$a_4, 1/\text{ \AA}$	0.206826824112031(0)	-0.452724688520158(-2)
$a_5, 1/\text{ \AA}$	-0.147778977004416(0)	0.320383473138789(0)
$a_6, 1/\text{ \AA}$	-0.491933649692577(0)	0.148834980740537(1)
$a_7, 1/\text{ \AA}$	0.288158643376113(-2)	-0.180900998067171(1)
$a_8, 1/\text{ \AA}$	0.839886790201783(0)	-0.388373323943793(0)
$a_9, 1/\text{ \AA}$	0.358215463426036(0)	

Числа в скобках - показатель степени основания 10

† - фиксированные параметры

Таблица 10.4: Параметры диагональных A_{01}^{so} , A_{12}^{so} и недиагональных ξ_{Ab}^{so} функций спин-орбитального взаимодействия молекулы NaCs (4.19). Фиксированные значения $p = 1$ и $\xi_{Cs} = 184.68 \text{ см}^{-1}$ [208, 209] использовались для всех спин-орбитальных функций.

параметр	ξ_{Ab}^{so}	A_{01}^{so}	A_{12}^{so}
$V_e, \text{ см}^{-1}$	95.88	108.41	90.88
$R_e, \text{ \AA}$	4.851716	4.652394	4.399871
${}^\dagger r_{ref}, \text{ \AA}$	4.8	4.6	
${}^\dagger a_0, 1/\text{ \AA}$	0.34334	0.48369	
${}^\dagger a_1, 1/\text{ \AA}$	-0.29306	1.13622	
${}^\dagger a_2, 1/\text{ \AA}$	-1.31449	2.67951	
${}^\dagger a_3, 1/\text{ \AA}$	5.67884	3.34248	
${}^\dagger a_4, 1/\text{ \AA}$	14.01202		

† - фиксированные параметры

Таблица 10.5: Параметры ЕМО - функций потенциальной энергии для адиабатических $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояний молекулы КСs (4.18). T_{dis} , D_e и T_e выражены в см^{-1} , R_{ref} и R_e - в Å , a_i - в Å^{-1} , p - безразмерный параметр. T_{dis} , R_{ref} и p - фиксированные параметры.

Параметр	$A^1\Sigma^+$	$b^3\Pi_0$
T_{dis}	15616.95	
p	3	4
R_{ref}	5.0	4.2
D_e	5567.546	6599.300
R_e	4.981380	4.179865
a_0	0.44685377	0.56383223
a_1	0.01153475	0.11731134
a_2	0.01224621	0.10163399
a_3	0.12946458	-0.04095288
a_4	0.16407832	-0.37280647
a_5	0.28366171	0.11826773
a_6	-0.27382905	2.22890307
a_7	-0.61363449	0.57576966
a_8	1.05182596	-5.39299688
a_9	0.87045466	-3.16111671
a_{10}	-1.00928649	8.86174318
a_{11}	-0.72414478	4.22763021
a_{12}	0.00055024	-7.36542364
a_{13}		-0.00010791
a_{14}		0.12543766

Таблица 10.6: Параметры диагональных A_{01}^{so} , A_{12}^{so} и недиагональных ξ_{Ab}^{so} функций спин - орбитального взаимодействия молекулы КСs (4.19). $\dagger\xi_{Cs}^{so}$, D_e^{so} и T_e^{so} выражены в см^{-1} , $\dagger R_{ref}$ и R_e^{so} - в Å , a_i in Å^{-1} , $\dagger p = 1$ - безразмерные параметры. Эмпирический, не зависящий от R , параметр $\zeta_{Ab1} = 0.04935$ (4.22).

Параметр	ξ_{Ab0}^{so}	A_{01}^{so}	A_{12}^{so}
$\dagger\xi_{Cs}^{so}$		184.68	
$\dagger R_{ref}$	5.3		5.5
D_e^{so}	102.998	106.419	101.539
R_e^{so}	5.054338	5.442732	5.576276
a_0	0.31895	0.42157	0.37735
$\dagger a_1$	0.40997	1.02228	
$\dagger a_2$	0.49244	2.23836	
$\dagger a_3$		-1.71726	
$\dagger a_4$		-9.84181	
T_e^{so}	81.68	78.26	83.14

\dagger - фиксированные параметры.

Таблица 10.7: Параметры MLR - функций потенциальной энергии для $A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi_{0+}$ и $b^3\Pi_{0-}$ диабатических состояний молекулы KCS (3.7). $T_{dis} = 15616.86 \text{ см}^{-1}$, $q = 2$, C_6 , C_8 и R_{ref} - фиксированные параметры.

Параметр	$A^1\Sigma^+$	$b^3\Pi_{0+}$	$b^3\Pi_{0-}$
$C_6 [\text{см}^{-1}/\text{Å}^6]$	3.0983D+08	1.0472D+08	
$C_8 [\text{см}^{-1}/\text{Å}^8]$	9.1934D+09	8.5858D+08	
$R_{ref} [\text{Å}]$	7.5	6.0	
p	3	4	
$D_e [\text{см}^{-1}]$	5568.131	6599.770	6601.26
$R_e [\text{Å}]$	4.981592	4.177351	4.178674
β_0	-0.286211D+01	-0.225665D+01	-0.225854D+01
β_1	-0.682827D+00	-0.157676D-01	0.440440D-01
β_2	0.246384D+01	0.336346D+01	0.442151D+01
β_3	0.959713D+01	0.112718D+02	0.163127D+02
β_4	0.127926D+02	0.985612D+01	0.953621D+01
β_5	-0.590669D+01	-0.175794D+02	-0.932215D+02
β_6	-0.111109D+03	-0.834292D+02	-0.268078D+03
β_7	-0.210450D+03	-0.136590D+03	0.778226D+02
β_8	0.146173D+03	-0.275022D+01	0.136413D+04
β_9	0.854064D+03	0.446858D+03	0.130802D+04
β_{10}	0.442306D+03	0.587659D+03	-0.275571D+04
β_{11}	-0.123116D+04	-0.382541D+03	-0.552362D+04
β_{12}	-0.145646D+04	-0.103096D+04	0.754203D+03
β_{13}	0.300184D+03	-0.417324D+02	0.829391D+04
β_{14}	0.109175D+04	0.463980D+03	0.400204D+04
β_{15}	0.407922D+03	-0.347076D+01	-0.438377D+04
β_{16}	-0.443634D+01	0.225556D+01	-0.359313D+04

Таблица 10.8: Параметры «морфированных» диагональных A^{so} и недиагональной ξ_{Ab}^{so} функций спин- орбитального взаимодействия молекулы KCs (Ур.(3.25)). Значения $\xi_{C_s}^{so} = 184.68 \text{ см}^{-1}$, $q = 2$ и R_{ref} были фиксированы. Эмпирические, R -независящие параметры взаимодействия 2-ого порядка: $\zeta_{Ab1} = -0.110646$ (4.22) и $\gamma_b = 0.111670$ (4.26).

параметр	ξ_{Ab}^{so}	A_{01}^{so}	A_{12}^{so}
$R_{ref}/\text{\AA}$	7.5	6.0	
a_0	0.993635	1.048665	0.913108
a_1	0.001389	0.242101	-0.271596
a_2		1.504545	0.008208
b_0	0.999994	0.987878	0.997329
b_1		0.171867	-0.110237

Таблица 10.9: Параметры ЕМО функций потенциальной энергии для $A^1\Sigma_u^+$ и $b^3\Pi_{0u}$ состояний молекулы Cs_2 . Молекулярные постоянные R_e , T_e , D_e и ω_e , рассчитанны с ЕМО и *ab initio* потенциалами. Величины R_e даны в \AA , T_e , D_e и ω_e в см^{-1} , остальные параметры - безразмерны. Фиксированные параметры $R_{ref}= 5.0 \text{\AA}$, $p=3$. Потенциал *ab initio* для $b^3\Pi_{0u}$ состояния получен как $U(^3\Pi_1) - A_{01}^{so}$. Величины ω_e получены как вторые производные потенциалов при $R = R_e$.

	ЕМО		<i>ab initio</i>	
	$b^3\Pi_{0u}$	$A^1\Sigma_u^+$	$b^3\Pi_{0u}$	$A^1\Sigma_u^+$
R_e	4.457305690(2)	5.32956(2)	4.5065	5.3756
T_e	7977.8367(21)	9587.1582(13)	8104.5	9799.1
D_e	7038.84195	5609.3034		
ω_e	41.238(4)	32.009(6)	42.758	32.071
a_0	0.522760774	0.433068094		
a_1	0.134937976	0.043374240		
a_2	0.164931109	-0.014070586		
a_3	-0.09330846	0.121289104		
a_4	-0.51833798	-0.109902925		
a_5	1.893416656	0.08102533005		
a_6	1.735280659	0.41411084743		
a_7	-8.033517570	-0.4193233667		
a_8	0.050074491			
a_9	9.04925017637			
a_{10}	-3.37503128608			
a_{11}	5.32956146172			
ζ	-0.08147275			

Таблица 10.10: Параметры недиагональной ξ_{Ab}^{so} и диагональных A_{01}^{so} , A_{12}^{so} функций спин - орбитального взаимодействия молекулы Cs_2 . Фиксированное значение $\xi_{C_s}^{so} = 184.6794$ см^{-1} . Величины D_e^{so} в см^{-1} , R_e^{so} - в Å^{-1} , параметры a, b и c безразмерные.

	ξ_{Ab0}^{so}	A_{01}^{so}	A_{12}^{so}
D_e^{so}	71.01207	45.74090	37.2907
R_e^{so}	6.288671	6.341088	
a	2.25226	3.34059	3.13278
b	1.213739	0.474170	0.421783
c	0.295624	0.4060706	0.3027172

Список иллюстраций

1.1	Схема кривых потенциальной энергии молекулы KCs. Черными стрелками показан процесс фотоассоциации холодных атомов с образованием неустойчивых электронно-колебательно-возбужденных молекул. Красными и синими стрелками указаны возможные пути перевода этих молекул на низший ровибронный уровень основного электронного состояния.	14
2.1	Спин-орбитальные взаимодействия между компонентами $1,3\Sigma$ и $1,3\Pi$ состояний, как пример <i>гомогенных</i> возмущений	26
2.2	Электронно-вращательные взаимодействия между компонентами $1,3\Sigma$ и $1,3\Pi$ состояний, как пример <i>гетерогенных</i> возмущений	27
3.1	Неэмпирические матричные элементы спин-орбитального взаимодействия между $(4)^1\Sigma^+$ состоянием и триплетными $(1-5)^3\Pi$ состояниями молекулы KCs.	47
3.2	Неэмпирические матричные элементы спин-орбитального взаимодействия между мультиплетными состояниями молекулы NaCs, сходящимися ко второму диссоциационному пределу. SO расщепление для атома цезия в 6^2P состоянии [190]: $\xi_{Cs}^{so} = E_{3/2}^{6P} - E_{1/2}^{6P} /3 = 184.68 \text{ см}^{-1}$	48
3.3	Неэмпирические матричные элементы электронно -вращательного взаимодействия между $b^3\Pi_u$ и $(1-3)^3\Sigma_u^+$ состояниями молекулы Cs ₂ , рассчитанные с различными ECP потенциалами: ECP1 согласованный по форме (shape consistent) [179], ECP2 согласованный по энергии (energy consistent) [176]	49
4.1	Массив экспериментальных данных энергий ровибронных уровней $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса молекулы $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$, полученный в международном лазерном центре Латвийского Университета [213, 220]. Черные и красные точки соответствуют эксперименту по 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.	65
4.2	Схема электронных состояний молекулы NaRb по данным расчетов <i>ab initio</i> [165]. Синие стрелки показывают схему прямого лазерного возбуждения ровибронных уровней $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса, красные- спектры ЛИФ с высоковозбужденных электронных состояний $C^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$ и $D^1\Pi \rightarrow A \sim b$	70

- 4.3 Локальные возмущения (нерегулярности) в колебательно - вращательной структуре спектра ЛИФ молекулы Na^{85}Rb . (а) Колебательный интервал $\Delta(Q) = \nu(v_A^*, J'' = 25) - \nu(v_A^* + 1, J'' = 25)$ в прогрессии $D^1\Pi(v' = 12, J' = 25 \rightarrow A^1\Sigma^+(v_A^*, J'' = 25)$. (b) Вращательный интервал $\Delta(R - P) \approx B_{v_A^*}(4J'' + 2)$ в прогрессии $D^1\Pi(v' = 13, J' = 56 \rightarrow A^1\Sigma^+(v_A^*, J'' = 57, 58)$. Пунктирные линии соответствуют адиабатическому поведению соответствующих зависимостей. 71
- 4.4 Спектр ЛИФ изотополога Na^{85}Rb , полученный при возбуждении $X^1\Sigma^+(v_X'' = 2, J_X'' = 30) \rightarrow A^1\Sigma^+(v_A^* = 30, J_A' = 31)$ перехода. Детально показаны P и R сателлитные линии (вызванные столкновительной релаксацией), соответствующие «материнским» переходам $(v_A^* = 30, J_A' = 31) \rightarrow (v_X'' = 51, J_X'' = 30, 32)$ (вызванные прямым лазерным возбуждением). Красные точки (правая группа линий) соответствуют ровибронным уровням, имеющим преимущественно синглетный характер, прозрачные (левая группа линий) – уровням с триплетным характером [197]. 72
- 4.5 (а) Эмпирические [197] и *ab initio* [165] функции потенциальной энергии для $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ электронных состояний состояний NaRb . Горизонтальные линии показывают экспериментально исследованную область энергий. (b) Функции спин-орбитального взаимодействия для $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса NaRb [183, 197]. 73
- 4.6 Схема электронных состояний молекулы NaCs по данным расчетов *ab initio* [163]. Стрелки (сплошные линии) показывают схему лазерного возбуждения ровибронных уровней $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса и более высоколежащего $(4)^1\Sigma^+$ состояния, а также регистрируемые спектры лазерно-индуцированной флуоресценции (пунктирные линии) $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ и $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b; X^1\Sigma^+ 78$
- 4.7 Для димера NaCs (а) фрагмент спектра ЛИФ $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ на колебательный уровень $v_X = 16$ при возбуждении переходов $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(v_A = 1, J' = 52) \leftarrow X^1\Sigma^+(v_X = 7, J'' = 51)$ и $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(v_A = 1, J' = 42) \leftarrow X^1\Sigma^+(v_X = 7, J_X = 43)$. Короткие вертикальные линии показывают отнесение P и R переходов с соседних вращательных уровней $A \sim b$ комплекса, заселяемых за счет процессов столкновительной релаксации; (b) фрагмент спектра ЛИФ $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ на колебательный уровень $v_X = 17$ при возбуждении перехода $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(v_A = 1, J' = 79) \leftarrow X^1\Sigma^+(v_X = 6, J_X = 78)$ [206]. 79
- 4.8 Сравнение *ab initio* (ab1 - [163], ab2 - [182], ab3 - [206]) и эмпирических [206] функций потенциальной энергии, а также электронных матричных элементов спин-орбитального взаимодействия [206] для $A \sim b$ комплекса молекулы NaCs 80

- 4.9 Для димера NaCs: **(a)** экспериментальные энергии ровибронных термов, полученные из спектров ЛИФ, представленных на Рис. 4.7, и рассчитанные в адиабатическом приближении; **(b)** отклонения рассчитанных в неадиабатическом приближении значений энергий от экспериментальных аналогов; **(c)** доля синглетного состояния в ВФ анализируемых уровней. 81
- 4.10 **(a)** Спектр ЛИФ $A \sim b \rightarrow X$ изотополога $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$, зарегистрированный при возбуждении $(v^*, 49) \leftarrow (6, 50); (v^*, 81) \leftarrow (17, 82); (v^*, 25) \leftarrow (13, 26); (v^*, 135) \leftarrow (12, 134); (v^*, 150) \leftarrow (11, 149)$ ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса. **(b)** Фрагмент наиболее интенсивной ЛИФ прогрессии с $J' = 49$ в области перехода на колебательный уровень $v_X = 20$ основного электронного состояния. Идентифицированы три группы (II-IV) спутных дублетных P, R прогрессий, сдвинутых относительно основных вращательных релаксационных линий (группа I). На вставке представлены зависимости полученных ровибронных энергий от параметра $J(J+1)$ [213]. 87
- 4.11 **(a)** Спектр ЛИФ прогрессии, полученной при лазерно-диодном возбуждении $(v^*, 158) \leftarrow (4, 157)$ перехода изотополога $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$. **(b)** Фрагмент спектра в области перехода на $v_X = 12$. Красные и синие линии показывают отнесение спутных вращательных ветвей. Более длинными линиями отмечены переходы с триплетного ровибронного уровня [213]. . 88
- 4.12 **(a)** Фрагмент J' -зависимости экспериментальных (кривые I, II и III; см. Рис. 4.10) и рассчитанных адиабатических (цветные линии) энергий ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса изотополога $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$. Приведенная шкала энергий: $E^{red} = E - 0.0222 \times J'(J' + 1)$. 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. 4.28). **(b)** Отклонения между экспериментальными и рассчитанными в СКК приближении энергиями рассматриваемых уровней. **(c)** Фракционный состав ВФ ровибронных уровней (кривая II). Стрелками отмечены области взаимодействия с $b^3\Pi_2$ компонентой. 89
- 4.13 **(a)** Экспериментальные значения ровибронных уровней энергии $A \sim b$ комплекса молекулы $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ в области локального $J' = 157/158$ взаимодействия (см. Рис. 4.11), вызванного $v_{b1} = 17$ уровнем (сплошная линия) $b^3\Pi_{\Omega=1}$ состояния. Приведенная шкала энергий: $E^{red} = E - 10266 - 0.0237 \times J'(J' + 1)$. **(b)** Отклонения между экспериментальными и рассчитанными в СКК приближении энергиями рассматриваемых уровней. **(c)** Фракционный состав ВФ ровибронных уровней. 90

4.14	Эмпирические потенциальные кривые димера KCs, полученные в диабатическом (пунктирные линии) и адиабатическом (сплошные линии) приближении [214]. Потенциалы <i>ab initio</i> , рассчитаны в работе [212] для случая связи. На вставке - функция радиального МЭ $B_{2,3}^{0+}$, полученная по Ур. 4.25. R_c - точка пересечения диабатических потенциальных кривых взаимодействующих состояний.	95
4.15	Спектр ЛИФ $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$, зарегистрированный для двух прогрессий, начинающихся с уровней $(v' = 15, J' = 44)$ и $(v' = 21, J' = 47)$ возбужденного $(4)^1\Sigma^+$ состояния молекулы $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$. Красными и зелеными маркерами отмечены P и R переходы на колебательные уровни $b^3\Pi_0^+$ компоненты для прогрессий с $J' = 44$ и 47 , соответственно [220].	98
4.16	Отклонение экспериментальных значений термов E_{expt} от их теоретических аналогов E_{calc} : (a) для изотополога $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$. Красные точки соответствуют E_{calc} , полученным в окончательном MLR -анализе [220], черные точки - E_{calc} , рассчитанным с ЕМО- потенциалами [213]. (b) для изотополога $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$. Красные и зеленые символы соответствуют экспериментальным данным ЛИФ прогрессий $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$, черные - относятся к E_{expt} , полученным при прямом возбуждении в работе [213].	99
4.17	Схема электронных состояний u - симметрии гомоядерного димера Cs_2 по данным расчетов <i>ab initio</i> [223].	103
4.18	Отклонение энергий экспериментальных ровибронных термов димера Cs_2 от рассчитанных в рамках предложенной модели для (а) высокоточных данных из всех источников; (b) для данных из спектров с низким разрешением.	104
4.19	Вклад спин-орбитального взаимодействия 2-ого порядка в сдвиг ПЭ для $b^3\Pi_{0u}^\pm$ состояний, рассчитанные по Ур. 4.29 - 4.32 для молекулы Cs_2	105
4.20	Сравнение рассчитанных в соответствии с Ур. 4.33 и 4.34 (непрерывные линии) v_b - зависимостей величин $\Omega = 0$ - расщепления $\Delta^{e/f} = E_{b0}^f - E_{b0}^e$ $b^3\Pi_0^{e/f}$ компоненты изотополога ^{39}KCs с экспериментальными данными (символы) при фиксированных значениях вращательного квантового числа J_b	109
4.21	Схема $^1\Sigma^+$ и $^1\Pi$ электронных состояний димера NaCs по данным расчетов <i>ab initio</i> [163].	110
4.22	Экспериментальные и рассчитанные зависимости $ q $ - факторов от колебательного квантового числа v' для $(3)^1\Pi$ состояния димера NaCs . Цифрами указаны значения вращательного квантового числа J'	111
4.23	Зависимости $ q $ - факторов от колебательного квантового числа v' для $(2)^1\Pi$ и $(4)^1\Pi$ состояний изотополога $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$	112
4.24	Неэмпирические МЭ электронно-вращательного взаимодействия $L_{\Pi\Sigma}(R)$ между $(3)^1\Pi$ и $(1-6)^1\Sigma^+$ состояниями димера NaCs [205].	113

- 4.25 Экспериментальное и теоретическое распределение относительных интенсивностей в $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(v_A = 19, J' = 50) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X \in [0, 43])$ прогрессии спектра ЛИФ димера Na^{85}Rb , рассчитанное в рамках диабатической Франк-Кондоновской (ФК) аппроксимации и в многоканальном неадиабатическом (СКК) приближении. 118
- 4.26 Экспериментальное и теоретическое распределение относительных интенсивностей в колебательной структуре прогрессии $D^1\Pi(v' = 30, J' = 50) \rightarrow A \sim b$ спектра ЛИФ для димера Na^{85}Rb 119
- 4.27 Для молекулы NaCs : **(а)** распределение относительных интенсивностей в прогрессиях $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ спектров ЛИФ, начинающихся с регулярно возмущенных колебательных уровней $v_A = 0$ и $v_A = 32$; **(б)** распределение относительных интенсивностей в прогрессиях спектров ЛИФ, начинающихся с $v_A = 26$ колебательного уровня. В скобках указана доля синглетного $A^1\Sigma^+$ состояния 120
- 4.28 Для молекулы ^{39}KCs распределение относительных интенсивностей в полных прогрессиях $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$, начинающихся: **(а)** с близко лежащих ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса (см. Рис. 4.12) с разной долей синглетного 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 - соответствующие неадиабатические ВФ, $\chi_A^v(R)$ - диабатические ВФ, соответствующие v - колебательному уровню 121
- 4.29 Для молекулы ^{39}KCs распределение относительных интенсивностей в $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$ ЛИФ прогрессиях, начинающихся с уровня $(4)^1\Sigma^+(v' = 15, J' = 44)$ (см. для сравнения оригинальный спектр на Рис. 4.15). **(а)** - область максимального перекрытия $A - b$ состояний; **(б)** - область ниже дна синглетного A состояния. Цифры обозначают колебательные квантовые числа v_{b0} триплетного $b^3\Pi_0$ состояния 122
- 4.30 Спектр ЛИФ молекулы ^{39}KCs : распределение относительных интенсивностей в колебательной структуре прогрессии $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow A \sim b$, начинающейся с $(4)^1\Sigma^+(v' = 60, J' = 56)$ ровибронного состояния. 123
- 4.31 Неэмпирический анализ вероятностей $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_{0\pm}$ и $(1)^3\Delta_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ переходов молекулы KCs : **(а)** электронные матричные элементы спин-орбитального взаимодействия $(1)^3\Delta \sim (1-3)^1\Pi$; **(б)** дипольные моменты электронных переходов. 124
- 5.1 Распределение относительных интенсивностей в прогрессиях ЛИФ молекулы NaCs , начинающихся с сильно «смешанных» ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса. **(а)** $A \sim b(v'_A = 3; J' = 99) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ **(б)** $A \sim b(v'_A = 9; J' = 101) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ 128

5.2	Распределение относительных интенсивностей в ЛИФ прогрессиях $A \sim b \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X)$ молекулы ^{39}KCs , начинающихся с основного колебательного уровня синглетного состояния $v_A = 0$, имеющего преимущественно синглетный характер ($P_A > 50\%$), при различных значениях вращательного квантового числа J' ; ϕ_A, ϕ_b - соответствующие неadiaбатические и $\chi_A^{v=0}$ - диабатические ВФ.	129
5.3	(a) Распределение относительных интенсивностей в ЛИФ прогрессии $D^1\Pi \rightarrow A \sim b$ молекулы $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$. (b) Квадраты соответствующих ВФ и интегралы их перекрывания в зависимости от величины межъядерного расстояния.	130
5.4	Число узлов n_A, n_{b0} двухкомпонентных неadiaбатических ВФ ϕ_A и ϕ_{b0} $A \sim b$ комплекса димера KCs в зависимости от порядкового номера $v \in [0, 1, 2 \dots N]$ и параметра взаимодействия λ . Прямая линия соответствует предельному случаю (5.13), когда $n_A = n_b = v$	136
5.5	Нодальная структура неadiaбатических волновых функций $\phi_A(R), \phi_{b0}(R)$, вычисленных для низколежащих колебательных уровней $v = 1, 11, 18$ спин-орбитального $A \sim b(J' = 0)$ комплекса молекулы KCs при значениях масштабирующего множителя $\lambda = 1$ и $\lambda = 5$, соответственно.	137
5.6	Нодальная структура неadiaбатических волновых функций $\phi_A(R), \phi_{b0}(R)$, вычисленных для высоколежащих колебательных уровней $v = 100$ спин-орбитального $A \sim b(J' = 0)$ комплекса молекулы KCs при значениях масштабирующего множителя $\lambda = 1$ и $\lambda = 5$, соответственно.	138
5.7	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 ($P_{b0} > 0.5$); неadiaбатические ВФ ϕ_A, ϕ_{b0} , имеющие $n_A = n_{b0}$ число узлов. v - «условное» колебательное квантовое число, соответствующее $n + 1$ собственному значению при решении системы (5.3).	139
5.8	Схема $B^1\Pi \sim b^3\Pi \sim c^3\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ переходов для молекулы KCs	140
5.9	Нодальная структура неadiaбатических ВФ $B^1\Pi \sim b^3\Pi \sim c^3\Sigma^+$ комплекса молекулы ^{39}KCs	141
6.1	Схема потенциальных кривых для низколежащих электронных состояний молекулы NaRb [165] и возможные каналы радиационного распада $C(3)^1\Sigma^+$ состояния.	146
6.2	Рассчитанные <i>ab initio</i> функции дипольных моментов электронных $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ и $C^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+$ переходов для молекулы NaRb . Закрашенные символы - MRCI; открытые символы - MPPT [148].	147
6.3	Экспериментальные и теоретические радиационные времена жизни $C^1\Sigma^+$ состояния молекулы NaRb	148

6.4	Схема потенциальных кривых для низколежащих синглетных состояний молекулы NaCs [163]. Для упрощения картины соответствующие триплетные состояния не показаны (за исключением низших $a^3\Sigma^+$, $b^3\Pi$, $c^3\Sigma^+$ и $(1)^3\Delta$ состояний). Вставка представляет в увеличенном масштабе область локально возмущенного $(2)D^1\Pi$ состояния.	149
6.5	Рассчитанные <i>ab initio</i> функции дипольных моментов $(1-3)^1\Pi-X^1\Sigma^+$ и $D^1\Pi-A^1\Sigma^+$ электронных переходов димера NaCs: MPPT (закрашенные символы) и MRCI (прерывистая линия) [204]	150
6.6	Радиационные времена жизни NaCs $(1-3)^1\Pi(J' = 1)$ состояний, рассчитанные по Ур. 2.45 с MPPT (закрашенные символы) и MRCI (пустые символы) функциями дипольных моментов переходов и соответствующими разностными потенциалами.	151
6.7	Экспериментальные значения времен жизни молекулы NaCs, находящейся в $(3)^1\Pi$ и $D(2)^1\Pi$ состояниях. Теоретические радиационные времена жизни рассчитаны по Ур. 2.45 с <i>ab initio</i> MPPT (сплошная линия) и MRCI (прерывистая линия) функциями дипольных моментов переходов и соответствующими разностными потенциалами.	152
6.8	Теоретические радиационные времена жизни ровибронных уровней $A \sim b$ комплекса молекулы NaCs в зависимости от энергии колебательных термов E^{cc} , рассчитанные при низких ($J = 2$) и высоких ($J = 150$) значениях вращательного квантового числа.	153
6.9	Схема <i>ab initio</i> кривых потенциальной энергии молекулы KCs [163]. Стрелки показывают возможные переходы $X \rightarrow E$, $a \rightarrow E$ в широком диапазоне колебательных уровней основного состояния: стимулированные лазером процессы поглощения (накачки) $X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+ \rightarrow (4)^1\Sigma^+$ и испускания (эмиссии) $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+(v = 0, J = 0)$	159
6.10	Пример синглет-синглетной $E^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ и синглет-триплетной $E^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ (см. вставку) ЛИФ прогрессий молекулы $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$, начинающихся с ровибронного уровня $v'_E = 25$, $J'_E = 82$, $E_E^{v'J'} = 17620.437 \text{ см}^{-1}$	160
6.11	Схема доминирующих каналов радиационного распада возбужденного E состояния молекулы KCs. (a) спин-разрешенные $E \rightarrow X; A; B; C$ и (b) спин-запрещенные $E \rightarrow a; b; c$ эмиссионные переходы	161
6.12	Функции спин разрешенных дипольных моментов молекулы KCs, рассчитанные <i>ab initio</i> для: (a) d_{Ef}^{s-s} синглет-синглетных $E(4)^1\Sigma^+ - X; A; C^1\Sigma^+; B^1\Pi$; (b) d_{ia}^{t-t} триплет-триплетных $(1-5)^3\Pi - a^3\Sigma^+$ переходов. Линии - результаты настоящей работы, открытые символы - литературные данные (частное сообщение О.Дюлье)	162

- 6.13 (а) Функции спин-орбитального взаимодействия между $(4)^1\Sigma^+$ и $(1-5)^3\Pi$ состояниями молекулы KCs и A^{so} - функция спин-орбитального расщепления $(3)^3\Pi$ состояния. (б) Рассчитанные дипольные моменты d_{Ef}^{s-t} запрещенных по спину синглет-триплетных $E^1\Sigma^+ - (a; c)^3\Sigma^+; b^3\Pi$ переходов, индуцированных регулярным спин-орбитальным взаимодействием 163
- 6.14 Теоретические и экспериментальные распределения относительных интенсивностей в полных прогрессиях спектров ЛИФ молекулы ^{39}KCs , соответствующих спин-разрешенному $E^1\Sigma^+(v' = 45, J' = 21) \rightarrow X^1\Sigma^+(v''_X)$ (а), и спин-запрещенному $E^1\Sigma^+(v' = 22, J' = 70) \rightarrow a^3\Sigma^+(v''_a)$ переходам (б). Линии в каждой прогрессии нормированы отдельно на соответствующий переход с максимальной интенсивностью. 164
- 6.15 Экспериментальное (см. спектр на Рис. 6.10) и рассчитанное распределение интенсивностей в спин-разрешенных $E^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ (а) и спин-запрещенных $E^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ (б) переходах, начинающихся с одного и того же верхнего уровня $v'_E = 25, J'_E = 82$ молекулы ^{39}KCs 165
- 6.16 Схема электронных состояний молекулы RbCs по данным работы [167]. Стрелки обозначают основные каналы распада $(4)^1\Sigma^+$ состояния и стимулированные лазером процессы поглощения (pump) $X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+ \rightarrow (4)^1\Sigma^+$ и эмиссии (dump) $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+(v = 0, J = 0)$ 166
- 6.17 Неэмпирические функции дипольных моментов переходов в основные $X(1)^1\Sigma^+$, $a(1)^3\Sigma^+$ состояния (а) и в возбужденные синглетные $A(2)^1\Sigma^+$, $C(3)^1\Sigma^+$, $B(1)^1\Pi$ состояния (б), соответствующие основным радиационным каналам распада $(4)^1\Sigma^+$ состояния молекулы RbCs 167
- 6.18 *Ab initio* функции дипольных моментов триплет-триплетных $(1-5)^3\Pi - a(1)^3\Sigma^+$ переходов (а), матричные элементы спин-орбитального взаимодействия между $(4)^1\Sigma^+$ и $(1-5)^3\Pi$ электронными состояниями (б) молекулы RbCs 168
- 6.19 «Интерференционная» структура спектра ЛИФ, рассчитанная по Ур.(6.13) для полной прогрессии $(4)^1\Sigma^+(v' = 59, J' = 40) \rightarrow X^1\Sigma^+(v''_X \in [0, 130])$ изотополога $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$. Экспериментальные данные ограничены набором высоких колебательных квантовых чисел v''_X из-за использования обрезающего рассеянный лазерный свет интерференционного фильтра. Величины $I_{(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+}^{v'J'}$ нормированы на наиболее интенсивный $v' = 59 \rightarrow v''_X = 110$ переход 169
- 6.20 Измеренное и рассчитанное распределение относительных интенсивностей ЛИФ прогрессий, начинающихся с общего верхнего ровибронного уровня $v' = 14, J' = 93$ $(4)^1\Sigma^+$ состояния изотополога $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$. Интенсивности спин-разрешенных (а) $I_{(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+}^{v'J'}$ и спин-запрещенных (б) $I_{(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+}^{v'J'}$ переходов нормированы на наиболее сильную полосу $v' = 14 \rightarrow v''_X = 65$ синглетного $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ перехода 170

- 7.1 Теоретические вероятности $P_s^{tot} X^1\Sigma^+(v'', J'' = 0) \rightarrow (4)^1\Sigma^+(v', J' = 1) \rightarrow X(0, 0)$ циклов, начинающихся с высоких колебательных уровней v''_X начального синглетного X состояния димера ^{39}KCs . Величины P_s нормированы на единицу относительно наиболее интенсивного перехода ($v''_X = 90$) \rightarrow ($v'_E = 42$), который не приведен на рисунке для лучшей визуализации области высоких колебательных квантовых чисел v''_X 180
- 7.2 Рассчитанные вероятности $P_t^{tot} a^3\Sigma^+(v'', J'' = 0) \rightarrow (4)^1\Sigma^+(v', J' = 1) \rightarrow X(0, 0)$ циклов, соответствующих высоким колебательным числам начального триплетного a состояния димера ^{39}KCs . Величины P_t нормированы на единицу относительно наиболее интенсивного электронно-колебательного $X - E$ перехода ($v''_X = 90$) \rightarrow ($v'_E = 42$), так же как в синглетном цикле (Рис. 7.1.) 181
- 7.3 Рассчитанные вероятности $P_s^{tot} X^1\Sigma^+(v'', J'' = 0) \rightarrow (4)^1\Sigma^+(v', J' = 1) \rightarrow X(0, 0)$ циклов, начинающихся с высоких колебательных уровней v''_X начального синглетного X состояния для $^{85}\text{RbCs}$ (**a**) и $^{87}\text{RbCs}$ (**b**). Величины P_s^{tot} нормированы на наиболее интенсивный переход ($v''_X = 102$) \rightarrow ($v' = 44$) для $^{85}\text{RbCs}$ изотополога и ($v''_X = 101$) \rightarrow ($v' = 42$) для $^{87}\text{RbCs}$ изотополога 182
- 7.4 Рассчитанные вероятности $P_t^{tot} a^3\Sigma^+(v'', J'' = 0) \rightarrow (4)^1\Sigma^+(v', J' = 1) \rightarrow X(0, 0)$ циклов, соответствующих высоким колебательным уровням начального триплетного a состояния для $^{85}\text{RbCs}$ (**a**) и $^{87}\text{RbCs}$ (**b**). Использовалась та же схема нормировки, что и для синглетного цикла (см. Рис. 7.3.) 183
- 7.5 (**a**) Рассчитанные радиационные времена жизни ровибронных уровней $(4)^1\Sigma^+$ состояния димера $^{85}\text{RbCs}$. (**b**) Коэффициенты ветвления радиационного распада $(4)^1\Sigma^+$ состояния в низколежащие $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$ и $a^3\Sigma^+$ состояния. $S_{(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X, a}$ - суммы факторов Франка-Кондона для соответствующих переходов. 186
- 7.6 Коэффициенты ветвления радиационного распада $(4)^1\Sigma^+$ состояния димера ^{39}KCs : (**a**) континуальная составляющая $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ (закрашенные красные символы) и $(4)^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ (открытые красные символы) переходов и соответствующие суммы факторов Франка-Кондона S_{E-f}^{FCF} (закрашенные и открытые черные символы). (**b**) в низколежащие синглетные $X, A, C^1\Sigma^+, B^1\Pi$ и триплетное $a^3\Sigma^+$ состояния. 187

Список таблиц

3.1	Сравнение величин электронной энергии T_e (см^{-1}) и равновесного межъядерного расстояния R_e (Å), полученных для $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi$ состояний молекулы NaRb из оригинальных <i>ab initio</i> потенциалов U^{ab} и их «разностных» аналогов U^{dif} (см. Ур.(3.14))	43
3.2	Асимптотические значения матричных элементов электронно-вращательного взаимодействия, вычисленные по уравнению (3.19), между молекулярными состояниями одинаковой мультиплетности, сходящимися к $S - P$ и $P - D$ атомным пределам	51
3.3	Матричные элементы углового момента, вычисленные по уравнению (3.23), для разрешенных по спину дипольных электронных переходов между молекулярными состояниями, сходящимися к $S - P$ и $P - D$ атомным пределам	52
4.1	Частоты гармонических колебаний ω_e^A и ω_e^b для $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояний, рассчитанные через вторые производные <i>ab initio</i> функций ПЭ в точке равновесия $R = R_e$; неэмпирический МЭ спин - орбитального взаимодействия ξ_{Ab0}^{so} в точке пересечения R_c адиабатических потенциальных кривых; параметр спин-орбитальной «неадиабатичности» γ_{so} (см.Ур. 4.1). Значения ω_e^A , ω_e^b и ξ_{Ab0}^{so} в см^{-1} , R_c в Å , γ - безразмерная величина.	61
4.2	E^{expt} (в см^{-1}) - экспериментальные уровни энергии $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплекса $^{41}\text{K}^{133}\text{Cs}$ изотополога. $\Delta = E^{expt} - E^{CC}$ (в см^{-1})- разность между экспериментальными и предсказанными значениями энергии. P_i (в %) - фракционный состав ВФ рассматриваемых уровней.	84
4.3	Экспериментальные значения энергий E^{expt} наиболее распространенного изотополога $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$, отнесенные к низколежащим ровибронным уровням $b^3\Pi_{\Omega=0}^+$ состояния (отмеченные * - уровни, соответствующие прямому диодно-лазерному возбуждению из основного электронного состояния). $\delta_{calc} = E^{expt} - E^{calc}$ и $\delta^{fit} = E^{expt} - E^{fit}$ разности между экспериментальными и теоретическими (экстраполяционными и интерполированными) значениями энергий. P_i - фракционный состав ВФ рассматриваемых уровней. Для упрощения визуализации представлен вклад только доминирующих состояний: P_{b0} и P_A	92
4.4	Статистика массива экспериментальные данных, использованных в СКК анализе $A \sim b$ комплекса молекулы Cs_2 . N - число полученных энергий ровибронных термов. $\Delta_{exp/fit}$ - ошибка экспериментального определения и воспроизведения энергий ровибронных термов.	100

- 7.1 Волновые числа $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$, $\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$ процессов накачки-испускания для наиболее интенсивных переходов вынужденного рамановского процесса $a^3\Sigma^+(N'' = 0) \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(E_j^{CC}; J' = 1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0; J'' = 0)$ для Na^{85}Rb . Величины $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$ даны относительно энергии последнего связанного уровня $a^3\Sigma^+$ состояния $v_a'' = 22$: $\Delta^{Na^{85}Rb} \approx -0.003 \text{ см}^{-1}$. M_{A-X} и M_{b-a} - матричные элементы дипольных моментов $A \sim b - X$ и $A \sim b - a$ переходов. $\tau_{A \sim b}$ - радиационные времена жизни промежуточных состояний. $R_{A \sim b}$ - доля канала спонтанного распада на основной $v_X'' = 0; J_X'' = 0$ уровень. P_A - доля синглетной ВФ A -состояния в полной неадиабатической ВФ $A \sim b$ комплекса. 174
- 7.2 Волновые числа $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$, $\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$ процессов накачки-испускания для наиболее интенсивных переходов вынужденного рамановского процесса $a^3\Sigma^+(N'' = 0) \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(E_j^{CC}; J' = 1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0; J'' = 0)$ для Na^{87}Rb . Величины $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$ даны относительно энергии последнего связанного уровня $a^3\Sigma^+$ состояния $v_a'' = 22$: $\Delta^{Na^{87}Rb} \approx -0.004 \text{ см}^{-1}$. M_{A-X} и M_{b-a} - матричные элементы дипольных моментов $A \sim b - X$ и $A \sim b - a$ переходов. $\tau_{A \sim b}$ - радиационные времена жизни промежуточных состояний. $R_{A \sim b}$ - доля канала спонтанного распада на основной $v_X'' = 0; J_X'' = 0$ уровень. P_A - доля синглетной ВФ A -состояния в полной неадиабатической ВФ $A \sim b$ комплекса. 175
- 7.3 Волновые числа $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$, $\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$ и моменты переходов $|M_{A-X}|$, $|M_{b-a}|$ для наиболее интенсивных переходов $a^3\Sigma^+(v_a; N = 0) \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(J' = 1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X'' = 0; J_X'' = 0)$ димера NaCs . Волновые числа накачки $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$ даны относительно энергии последнего связанного уровня a состояния: $\Delta E_{v_a=24} \approx -0.01 \text{ см}^{-1}$. $\tau_{A \sim b}$ - радиационные времена жизни и $R_{A \sim b}$ - коэффициенты ветвления спонтанной эмиссии. 176
- 7.4 Волновые числа $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$, $\nu_{A \sim b \rightarrow X}^{DUMP}$ (см^{-1}) и моменты переходов M_{A-X} , M_{b-a} (ат.ед.) для наиболее интенсивных переходов процесса $a^3\Sigma^+(N_a = 0) \rightarrow A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi(J' = 1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v_X = 0; J_X = 0)$ димера ^{39}KCs . Значения $\nu_{a \rightarrow A \sim b}^{PUMP}$ представлены относительно энергии диссоциации основного синглетного X и триплетного a состояний. Величины $\tau_{A \sim b}$ (нс) и $R_{A \sim b}$ (%) - радиационные времена жизни и коэффициенты ветвления спонтанной эмиссии, соответственно. 177
- 10.1 Масс-инвариантные параметры функций потенциальной энергии для $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ адиабатических состояний молекулы NaRb 192
- 10.2 Масс-инвариантные параметры функций спин-орбитального взаимодействия (4.17) для молекулы NaRb 193

- 10.3 Параметры функций потенциальной энергии для диабатических $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояний молекулы NaCs (4.18). Фиксированное значение параметра $p = 3$ использовалось для обоих состояний. Фиксированные значения ${}^\dagger T_{dis}^A = D_e^X + \Delta E_{Cs} - \xi_{Cs}^{so}$ и ${}^\dagger T_{dis}^{b_0} = T_{dis}^A - \xi_{Cs}^{so}$ рассчитаны с использованием: энергии диссоциации основного состояния - $D_e^X = 4954.24 \text{ см}^{-1}$ [58], спин-орбитального расщепления для атома Cs в 6^2P состоянии $\xi_{Cs}^{so} = 184.68 \text{ см}^{-1}$ [208, 209], энергии атомного перехода $6^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}$ для атома Cs $\Delta E_{Cs} = 11732.31 \text{ см}^{-1}$ [208] 194
- 10.4 Параметры диагональных A_{01}^{so} , A_{12}^{so} и недиагональных ξ_{Ab}^{so} функций спин-орбитального взаимодействия молекулы NaCs (4.19). Фиксированные значения $p = 1$ и $\xi_{Cs} = 184.68 \text{ см}^{-1}$ [208, 209] использовались для всех спин-орбитальных функций. 195
- 10.5 Параметры ЕМО - функций потенциальной энергии для диабатических $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Pi_0$ состояний молекулы KCs (4.18). T_{dis} , D_e и T_e выражены в см^{-1} , R_{ref} и R_e - в Å , a_i - в Å^{-1} , p - безразмерный параметр. T_{dis} , R_{ref} и p -фиксированные параметры. 196
- 10.6 Параметры диагональных A_{01}^{so} , A_{12}^{so} и недиагональных ξ_{Ab}^{so} функций спин-орбитального взаимодействия молекулы KCs (4.19). ${}^\dagger \xi_{Cs}^{so}$, D_e^{so} и T_e^{so} выражены в см^{-1} , ${}^\dagger R_{ref}$ и R_e^{so} - в Å , a_i in Å^{-1} , ${}^\dagger p = 1$ - безразмерные параметры. Эмпирический, не зависящий от R , параметр $\zeta_{Ab1} = 0.04935$ (4.22). 197
- 10.7 Параметры MLR - функций потенциальной энергии для $A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi_{0+}$ и $b^3\Pi_{0-}$ диабатических состояний молекулы KCs (3.7). $T_{dis} = 15616.86 \text{ см}^{-1}$, $q = 2$, C_6 , C_8 и R_{ref} - фиксированные параметры. 198
- 10.8 Параметры «морфированных» диагональных A^{so} и недиагональной ξ_{Ab}^{so} функций спин-орбитального взаимодействия молекулы KCs (Ур.(3.25)). Значения $\xi_{Cs}^{so} = 184.68 \text{ см}^{-1}$, $q = 2$ и R_{ref} были фиксированы. Эмпирические, R -независящие параметры взаимодействия 2-ого порядка: $\zeta_{Ab1} = -0.110646$ (4.22) и $\gamma_b = 0.111670$ (4.26). 199
- 10.9 Параметры ЕМО функций потенциальной энергии для $A^1\Sigma_u^+$ и $b^3\Pi_{0u}$ состояний молекулы Cs₂. Молекулярные постоянные R_e , T_e , D_e и ω_e , рассчитаны с ЕМО и *ab initio* потенциалами. Величины R_e даны в Å , T_e , D_e и ω_e в см^{-1} , остальные параметры - безразмерны. Фиксированные параметры $R_{ref} = 5.0 \text{ Å}$, $p=3$. Потенциал *ab initio* для $b^3\Pi_{0u}$ состояния получен как $U(^3\Pi_1) - A_{01}^{so}$. Величины ω_e получены как вторые производные потенциалов при $R = R_e$ 200
- 10.10 Параметры недиагональной ξ_{Ab}^{so} и диагональных A_{01}^{so} , A_{12}^{so} функций спин-орбитального взаимодействия молекулы Cs₂. Фиксированное значение $\xi_{Cs}^{so} = 184.6794 \text{ см}^{-1}$. Величины D_e^{so} в см^{-1} , R_e^{so} - в Å^{-1} , параметры a , b и c безразмерные. 201

Список литературы

- [1] Gould P.L. Cold molecules beat the shakes // *Science*. - 2008. - V.322. - P.203-204.
- [2] Quéméner G. and Julienne P. S. Ultracold molecules under control // *Chem. Rev.* - 2013. - V.112. - P.4949-5011.
- [3] Carr L. D., DeMille D., KREMS R. V., and Ye J. Cold and ultracold molecules: science, technology and applications // *New Journal of Physics* - 2009. - V.11. - P.055049-88.
- [4] *Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications* edited by R. KREMS, W.C. Stwalley, and B. Friedrich, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, - 2009. - P.721.
- [5] KREMS R. V. Cold controlled chemistry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2008. - V.10. - P.4079–4092.
- [6] Dulieu O. and Gabbanini C. The formation and interactions of cold and ultracold molecules: new challenges for interdisciplinary physics // *Rep. Prog. Phys.* - 2009. - V.72. - P.86401-35.
- [7] Bella M.T. and Softley T.P. Ultracold molecules and ultracold chemistry // *Mol. Phys.* - 2009. - V.107. - N2. - P.99-1323.
- [8] Ospelkaus S., Ni K., Wang D., De Miranda M. H. G., Neyenhuis B., Quéméner G., Julienne P. S., Bohn J. L., Jin D. S., Ye J. Quantum-State Controlled Chemical Reactions of Ultracold Potassium-Rubidium Molecules // *Science*. - 2010. - V.327. - P.853-857.
- [9] Danzl G. R., Haller E., Gustavsson M., Mark M. J., Hart R., Bouloufa N., Dulieu O., Ritsch H.T., and Nagerl H.C. Quantum gas of deeply bound ground state molecules // *Science*. - 2008. - V.321. - P.1062-1066.
- [10] Ni K.-K., Ospelkaus S., de Miranda M. H. G., Peer A., Neyenhuis B., Zirbel J. J., Kotochigova S., Julienne P. S., Jin D. S., and Ye J. A high phase-space-density gas of polar molecules // *Science*. - 2008. - V.322. - P.231-235.
- [11] Ni K.-K., Ospelkaus S., Wang D., Quéméner G., Neyenhuis B., de Miranda M. H. G., Bohn J. L., Ye J., Jin D. S. Dipolar collisions of polar molecules in the quantum regime // *Nature* -2010. - V.464. - P.1324–1328
- [12] Abrahamsson E., Tscherbil T. V., and KREMS R. V. Inelastic collisions of cold polar molecules in nonparallel electric and magnetic fields // *J. Chem. Phys.* - 2007. - V.127. - P.044302-10

- [13] Cheng Chin, Flambaum V. V., and Kozlov M. G. Ultracold molecules: new probes on the variation of fundamental constants // *New Journal of Physics* - 2009. - V.11. - P.055048-14.
- [14] Bergmann K., Theuer H., and Shore B. W. Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules // *Reviews of Modern Physics*. - 1998. - V.70. - N3. - P.1003-1025.
- [15] Koch C. P., Luc-Koenig E., and Masnou-Seeuws F. Making ultracold molecules in a two-color pump-dump photoassociation scheme using chirped pulses // *Phys. Rev. A*. - 2006. - V.73. - P.033408-13.
- [16] Stwalley W.C., Wang He Ultra photoassociative spectroscopy of heteronuclear alkali-metal diatomic molecules // *J. Chem. Phys.* - 1998. - V.108. - N14. - P.5767-5771.
- [17] Sage J.M., Sainis S., Bergeman T., and DeMille D. Optical production of ultracold polar molecules // *Phys. Rev. Lett.* - 2005. - V.94. - P.203001-203004.
- [18] Deiglmayr J., Grochola A., Repp M., Mörtlbauer K., Glück C., Lange J., Dulieu O., Wester R., and Weidemüller M. Formation of ultracold polar molecules in the rovibrational ground state // *Phys. Rev. Lett.* - 2008. - V.101. - P.133004-133007.
- [19] DeMille D. Quantum computation with trapped polar molecules // *Phys. Rev. Lett.* - 2002. - V.88. - P.067901-067904.
- [20] Micheli A., Brennen G. K., Zoller P. A toolbox for lattice-spin models with polar molecules // *Nature Physics*. - 2006.- V.2. - P.341-347.
- [21] Levy T., Cohen G., Rabani E. Simulating Lattice Spin Models on Graphics Processing Units // *J. Chem. Theory Comput.* - 2010. - V.6. - P.3293–3301.
- [22] Vexiau R., Bouloufa N., Aymar M., Danzl J. G., Mark M.J., Nagerl H.C., and Dulieu O. Optimal trapping wavelengths of Cs₂ molecules in an optical lattice // *Eur. Phys. J. D*. - 2011. - V.65. - P.243–250.
- [23] Bahns J.T., Stwalley W.C., and Gould P.L. Laser cooling of molecules: a sequential scheme for rotation, translation, and vibration // *J. Chem. Phys.* - 1996. - V.104. - N24. - P.9689-9697.
- [24] Viteau M., Chotia A., Allegrini M., Bouloufa N., Dulieu O., Comparat D., and Pillet P. Optical pumping and vibrational cooling of molecules // *Science*. - 2008. - V.321. - P.232-234.
- [25] Wang H., Gould P.L., and Stwalley W.C. Photoassociative spectroscopy of pure long-range molecules // *Z. Phys. D*. - 1996. - V.36. - P.317-323.

- [26] Kerman A.J., Sage J.M., Sainis S., Bergeman T., and DeMille D. Production of ultracold, polar RbCs molecules via photoassociation // *Phys. Rev. Lett.* - 2004. - V.92. - P.033004-033007.
- [27] Stwalley W.C. 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.
- [28] Pilch K., Lange A. D., Prantner A., Kerner G., Ferlaino F., Nägerl H.-C., and Grimm R. Observation of interspecies Feshbach resonances in an ultracold Rb-Cs mixture // *Phys. Rev. A* - 2009. - V.79. - P.042718-7.
- [29] Takekoshi T., Debatin M., Rameshan R., Ferlaino F., Grimm R., Nägerl H. -C., Le Sueur C. R., Hutson J. M., Julienne P. S., Kotochigova S., Tiemann E. Towards the production of ultracold ground-state RbCs molecules: Feshbach resonances, weakly bound states, and the coupled-channel model // *Phys. Rev. A* - 2012. - V.85. - P.032506-14.
- [30] Pellegrini P., Gacesa M., and Côté R. Giant formation rates of ultracold molecules via Feshbach-optimized photoassociation // *Phys. Rev. Lett.* - 2008. - V.101. - P.053201-4.
- [31] Junker M., Dries D., Welford C., Hitchcock J., Chen Y. P., and Hulet R. G. Photoassociation of a Bose-Einstein condensate near a Feshbach resonance // *Phys. Rev. Lett.* - 2008. - V.101. - P.060406-4.
- [32] Debatin M., Takekoshi T., Rameshan R., Reichsöllner L., Ferlaino F., Grimm R., Vexiau R., Bouloufa N., Dulieu O., Nägerl H. -C. Molecular spectroscopy for ground-state transfer of ultracold RbCs molecules // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2011. - V.13. - P.18926-18935
- [33] Bergeman T., Kerman A. J., Sage J., Sainis S., DeMille D. Prospects for production of ultracold $X^1\Sigma^+$ RbCs molecules // *Eur. Phys. J. D* - 2004.- V.31 - P.179-188.
- [34] Ghosal S., Doyle R. J., Koch C. P., and Hutson J. M. Stimulating the production of deeply bound RbCs molecules with laser pulses: the role of spin-orbit coupling in forming ultracold molecules // *New Journal of Physics* - 2009. - V.11. - P.055011-26.
- [35] Kuznetsova E., Gacesa M., Pellegrini P., Yelin S. F., and Côté R. Efficient formation of ground-state ultracold molecules via STIRAP from the continuum at a Feshbach resonance // *New Journal of Physics* - 2009. - V.11. - P.055028-18.
- [36] Kim J.T., Lee Y., Kim B., Wang D., Stwalley W.C., Gould P.L., and Eyler E. E. Spectroscopic prescription for optimal stimulated Raman transfer of ultracold heteronuclear molecules to the lowest rovibronic level // *Phys. Rev. A* - 2011. - V.84. - P.062511-7.

- [37] Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Tamanis M.Ya., and Ferber R.S. Global deperturbation analysis from energetic, magnetic and radiative measurements: application to Te_2 // *J. Chem. Phys.* - 1993. - V.99. - N10. - P.7873-7887.
- [38] 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 // *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* - 2005. - V.95. - N2. - P.165-174.
- [39] Xie X., Field R. W. The ${}^6\text{Li}_2$ $A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ spin-orbit perturbations: sub-Doppler spectra and steady state kinetic lineshape model // *Chem. Phys.* - 1985. - V.99. - N.2. - P.337-345.
- [40] Xie X., Field R. W. Perturbation Facilitated Optical-Optical Double Resonance spectroscopy of the ${}^6\text{Li}_2$ $3^3\Sigma_g^+$, $2^3\Pi_g$, $1^3\Delta_g$, $b^3\Pi_u$, and $a^3\Sigma_u^+$ states // *J. Mol. Spectrosc.* - 1986. - V.117. - N.2.- P.228-244.
- [41] Linton C., Martin F., Russier I., Ross A. J., Crozet P., Churassy S., Bacis R. Observation and Analysis of the $A^1\Sigma_u^+$ State of ${}^6\text{Li}_2$ from $v = 0$ to the Dissociation Limit // *J. Mol. Spectrosc.* - 1996. - V.175.- N.2. - P.340-353.
- [42] Urbanski K., Antonova S., Lyyra A. M., Yiannopoulous A., Stwalley W.C. All optical triple resonance spectroscopy of the $A^1\Sigma_u^+$ state of ${}^7\text{Li}_2$ // *Chem. Phys.* - 1996. - V.104. - N.8. - P.2813-2817.
- [43] Li L., Lyyra A. M. Triplet states of Na_2 and Li_2 by perturbation facilitated optical-optical double resonance spectroscopy // *Spectrochim. Acta A.* - 1999. - V.55. - P.2147-2178.
- [44] Atkinson J. B., Becker J., Demtröder W. Experimental observation of the $a^3\Pi_u$ state of Na_2 // *Chem. Phys. Lett.* - 1982. - V.87. - N.1. - P.92-97.
- [45] Effantin C., Babaky O., Hussein K., d'Incan J., Barrow R. F. Interactions between $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states of Na_2 // *J. Phys. B.* - 1985. - V.18. - N.20. - P.4077-4087.
- [46] Katô H., Otani M., Baba M. Perturbations of the $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states of Na_2 and the effects on the transition intensity and the line splitting // *J. Chem. Phys.* - 1988. - V.89.- N.2. - P.653-659.
- [47] Whang T. -J. , Stwalley W. C., Li L., Lyyra A. M. Perturbation facilitated all optical triple resonance spectroscopy of the Na_2 $b^3\Pi_u$ state // *J. Chem. Phys.* - 1992. - V.97.- N.10. - P.7211-7219.
- [48] Qi P., Bai J., Ahmed E., Lyyra A. M., Kotochigova S., Ross A. J., Effantin C., Zalicki P., Vigué J., Chawla G., Field R. W., Whang T. -J., Stwalley W. C., Knöckel H., Tiemann E., Shang J., Li L., Bergeman T. New spectroscopic data, spin-orbit functions,

- and global analysis of data on the $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states of Na_2 // J. Chem. Phys. - 2007. - V.127. - P.044301-17
- [49] Sun H., Huennekens J. Spin-orbit perturbations between the $A(2)^1\Sigma^+$ and $b(1)^3\Pi_0$ states of NaK // J. Chem. Phys. - 1992. - V.97. - N7. - P.4714-4722.
- [50] Ross A.J. , Crozet P., Effantin C., d'Incan J., Barrow R. F. Interactions between the $A(1)^1\Sigma_u^+$ and $b(1)^3\Pi_u$ states of K_2 // J. Phys. B. - 1987. - V.20. - N.23. - P.6225-6231.
- [51] Jong G., Li L., Whang T. -J., Lyyra A. M., Stwalley W. C., Li M., Coxon J. CW all-optical triple-resonance spectroscopy of K_2 : Deperturbation analysis of the $A^1\Sigma_u^+$ ($v \leq 12$) and $b^3\Pi_u$ ($13 \leq v \leq 24$) states // J. Mol. Spectrosc. - 1992. - V.155.- N.1. - P. 115–135.
- [52] Kim J. T., Wang H., Tsai C. C., Bahns J. T., Stwalley W. C., Jong G., Lyyra A. M. Observation of the $4^3\Sigma_g^+$, $3^3\Pi_g$, $2^3\Delta_g$, and $b^3\Pi_u$ states of $^{39}\text{K}_2$ by perturbation facilitated optical-optical double resonance spectroscopy // J. Chem. Phys. - 1995. - V.102.- N.17. - P.6646-6652.
- [53] Manaa M. R., Ross A. J., Martin F., Crozet P., Lyyra A. M., Li L., Amiot C., Bergeman T. Spin-orbit interactions, new spectral data, and deperturbation of the coupled $b^3\Pi_u$ and $A^1\Sigma_u^+$ states of K_2 // J. Chem. Phys. - 2002. - V.117. - P.11208-11215
- [54] Lisdat C., Dulieu O., Knöckel H. and Tiemann E. Inversion analysis of K_2 coupled electronic states with the Fourier grid method // Eur. Phys. J. D. - 2001. - V.17. - P.319-328.
- [55] Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Zaitsevskii A.V., Ferber R.S., Kowalczyk P., and 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. - N6. - P.955-961.
- [56] Ferber R., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Zaitsevskii A., Kowalczyk P., Chen H., Wang H., and Stwalley W.C. The $c^3\Sigma^+$, $b^3\Pi$, and $a^3\Sigma^+$ states of NaK revisited // J. Chem. Phys. - 2000. - V.112. - N13. - P.5740-5750.
- [57] Amiot C., Dulieu O., and Vergès J. Resolution of the apparent disorder of the Rb_2 $A^1\Sigma_u^+(0_u^+)$ and $b^3\Pi_u(0_u^+)$ spectra: a case of fully coupled electronic states // Phys. Rev. Lett. - 1999. - V.83. - P.2316–2319.
- [58] Docenko O., Tamanis M., Zaharova J., Ferber R., Pashov A., Knöckel H., Tiemann E. The coupling of the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of the atom pair $\text{Na}+\text{Cs}$ and modelling cold collisions // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. - 2006. - V.39. - P.929-941.

- [59] Pashov A., Docenko O., Tamanis M., Ferber R., Knöckel H., and Tiemann E. Potentials for modeling cold collisions between Na (3S) and Rb (5S) atoms // *Phys. Rev. A.* - 2005. - V.72. - P.062505-10.
- [60] Sta anum P., Pashov A., Knöckel H., Tiemann E. $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of LiCs studied by Fourier-transform spectroscopy // *Phys. Rev. A.* - 2007. - V.75. - P.042513-9.
- [61] Tamanis M., Ferber R., Nikolayeva O., Tamanis M., Knöckel H., Tiemann E. Long-range coupling of $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of the atom pair K+Cs // *Phys. Rev. A.* - 2013. - V.88. - P.012516-9.
- [62] Lefebvre-Brion H. and Field R.W. *Perturbations in the spectra of diatomic molecules* N.Y.: Academic Press, - 1986. - 420 p.
- [63] Lefebvre-Brion H. and Field R.W. *The spectra and dynamics of diatomic molecules* Elsevier. - 2004. - 796 p.
- [64] Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика. т.III. Квантовая механика, нерелятивистская теория.* М. Наука. - 1989. - 767 с.
- [65] Mizushima M. *The theory of rotating diatomic molecules* N.Y.: Academic Press. - 1975. - 512 p.
- [66] Kolos W. and Wolniewicz L. Nonadiabatic theory for diatomic molecules and its application to the hydrogen molecule // *Rev. Mod. Phys.* - 1963. - V.35. - N3. - P.473-483.
- [67] Pack R.T. and Hirschfelder J.O. Separation of rotational coordinates from the N -electron diatomic Schrodinger equation // *J. Chem. Phys.* - 1968. - V.49. - N9. - P.4009-4020.
- [68] Wolniewicz L. Nonadiabatic corrections to the rotational energies of the hydrogen molecule // *J. Mol. Spectrosc.* - 1976. - V.63. - P.537-546.
- [69] Bunker P.R. On the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation for a diatomic molecule // *J. Mol. Spectrosc.* - 1972. - V.5. - P.478-494.
- [70] Bunker P.R. The nuclear mass dependence of Dunham coefficients and the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation // *J. Mol. Spectrosc.* - 1977. - V.68. - P.367-371.
- [71] Bunker P.R. The effect of the the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation on the determination of ω_e and B_e for a diatomic molecule // *J. Mol. Spectrosc.* - 1970. - V.35. - P.306-313.

- [72] Van Vleck J.H. On the isotope corrections in molecular spectra // J. Chem. Phys. - 1936. - V.4. - N6. - P.327-338.
- [73] Watson J.K.G. The isotope dependence of diatomic Dunham coefficients // J. Mol. Spectrosc. - 1980. - V.80. - P.411-421.
- [74] Grosser J., Menzel T., and Belyaev A.K. Approach to electron translation in low-energy atomic collisions. // Phys. Rev. A. - 1999. - V.59. - N2. - P.1309-1316.
- [75] Belyaev A.K., Egorova D., Grosser J., and Menzel T. Electronic translation and asymptotic couplings in low-energy atomic collisions. // Phys. Rev. A. - 2001. - V.64. - N5. - P.052701-8
- [76] Belyaev A.K., Dalgarno A., and McCarroll R. The dependence of nonadiabatic couplings on the origin of electron coordinates. // J. Chem. Phys. - 2000. - V.116. - N13. - P.5395-5400.
- [77] Браун П.А., Кисилев А.А. Введение в теорию молекулярных спектров. Л. Изд-во ЛГУ. - 1983. - 232 с.
- [78] Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М. Иностранная литература. - 1949. - 403 с.
- [79] Флайгер У., Строение и динамика молекул. В 2-х томах М. МИР. - 1982. - 872 с.
- [80] Hougen J.T. The calculation of rotational energy levels and rotational line intensities in diatomic molecules U.S. Wash. Nat.Bur.Stand. Monograph. - 1970. - V.115. - 52 p.
- [81] Child M.S. Molecular collision theory N.Y. Dover Publications. - 1996. - 300 p.
- [82] Таунс Ч. и Шавлов А. Радиоспектроскопия М. Изд-во ИнЛит. - 1959. - 344 с.
- [83] Степанов Н.Ф. и Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия М. Изд-во МГУ. - 1991. - 384 с.
- [84] Bernath P.F. Spectra of atoms and molecules Oxford University Press. - 1995. - 420 p.
- [85] Brown J.M. and Carrington A. Rotational spectroscopy of diatomic molecules Cambridge University Press. London and New York. - 2003. - 720 p.
- [86] Нагакура С. и Накадзима Т. Введение в квантовую химию М. МИР. - 1982. - 264 с.
- [87] Atkins P.W. and Friedman R.S. Molecular Quantum Mechanics N.Y. Oxford University Press. - 1997. - 545 p.

- [88] Brown J.M. and Howard B.J. An approach to the anomalous commutation relations of rotational angular momenta in molecules // *Mol. Phys.* - 1976. - V.31. - P.1517-1525.
- [89] Mohr P.J. and Taylor B.N., CODATA recommended values of the fundamental physical constants // *J. Phys. Chem. Ref. Data* - 1998. - V.28. - N6. - P.1-7.
- [90] Jensen P. and Bunker P.R. *Computational molecular spectroscopy* N.Y. - 2000. - 370 p.
- [91] Richards W.G, Trivedi H.P. and Cooper D.L. *Spin-orbit coupling in molecules* UK, Oxford. Clarendon Press. - 1981. - 173 P.
- [92] Veseth L. Hund's coupling case (c) in diatomic molecules. I. Theory. II. Examples // *J. Phys. B.* - 1973. - V.6. - P.1473-1496.
- [93] Veseth L. Spin-orbit and spin-other-orbit interaction in diatomic molecules // *Theoret. Chim. Acta* - 1970. - V.18. - P.368-384.
- [94] Berning A., Schweizer M., Werner H.-J., Knowles P.J., and Palmieri P. Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions // *Mol. Phys.* - 2000. - V.98. - N21. - P.1823-1833.
- [95] Банкер Ф. и Йенсен П. *Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия* М.: МИР. - 2004. - 763 с.
- [96] Judd B.R. *Angular momentum theory for diatomic molecules* N.Y., San Fransisco, London. Academic Press. - 1975. - 238 p.
- [97] Зар Р. *Терия углового момента* М. МИР. - 1993. - 351 с.
- [98] Brink D.M. and Satchler G.R. *Angular Momentum* Oxford: Clarendon Press. - 1993. - 170 p.
- [99] Юцис А.П., Левинсон И.Б и Ванагас В.В. *Математический аппарат теории момента количества движения* Вильнюс. ГИПНЛ. - 1960. - 242 с.
- [100] Larsson M. Phase conventions for rotating diatomic mMolecules // *Phys. Scr.* - 1981. - V.23. - P.835-836.
- [101] Brown J.M., Hougen J.T., Huber K.-P., Johns J.W.C., Kopp I., Lefebvre-Brion H., Merer A.J., Ramsay D.A., Rostas J., and Zare R.N. The labeling of parity doublet levels in linear molecules. // *J. Mol. Spectrosc.* - 1975. - V.55. - P.500-503.
- [102] Alexander M.H., Andresen P., Bersohn R., Comes F.J., Dagdigian P.J., Dixon R.N., Field R.W., Flynn G.W., Gericke K. -H., Grant E.R., Howard B.J., Huber J.R., King D.S., Kinsey J.L., Kleinermanns K., Kuchitsu K., Luntz A.C., McCaffery A.J., Pouilly

- B., Reisler H., Rosenwaks S., Rothe E.W., Shapiro J.P., Vasudev R., Wiesenfeld J.R., Wittig C., and Zare R.N. A nomenclature for Λ -doublet levels in rotating linear molecules. // J. Chem. Phys. - 1988. - V.89. - N4. - P.1749-1753.
- [103] Katô H. Energy levels and line intensities of diatomic molecules. Application to alkali metal molecules // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1993. - V.66. - P.3203-3234.
- [104] Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я. и Пластинин Ю.А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М. Наука. - 1980. - 320 с.
- [105] Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А. и Кузяков Ю.Я. Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул. М.: Изд-во МГУ, - 1984. - 344 с.
- [106] Tellinghuisen J. and Julienne P.S. A simple sum rule for total radiative decay rates - Comparison of quantum and classical methods for diatomics // J. Chem. Phys. - 1984. - V.81. - N12. - P.5779-5785.
- [107] Tellinghuisen J. A simple sum rule for total radiative decay rates in diatomics // Chem. Phys. Lett. - 1984. - V.105. - N3. - P.241-243.
- [108] Пупышев В.И. Об оценке времени жизни возбужденного электронного состояния. Теория // Опт. и спектр. - 1987. - Т.63. - N3. - С.570-574.
- [109] Stolyarov A.V. and Pupyshev V.I. Approximate sum rule for diatomic vibronic states // Phys. Rev. A. - 1994. - V.49, N3. - P.1693-1697.
- [110] Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., and 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.
- [111] Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., and Pupyshev V.I. Improvement on Van Vleck's formula for diatomic non-adiabatic energy shifts // Chem. Phys. Lett. - 1997. - V.267. - P.207-214.
- [112] Зайцевский А.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В. Радиационные свойства низколежащих триплетных состояний молекулы NaK // Опт. и спектр. - 1999. - Т.87. - N2. - С.243-248.
- [113] Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., and Flannery B.P. Numerical Recipes in Fortran 77 Cambridge University Press. - 1999. - 647 p.
- [114] Watson J. K. G. Robust weighting in least-squares fits // J. Mol. Spectrosc. - 2003. - V.219. -P.326-328.
- [115] LeRoy R.J. Molecular Spectroscopy. Chemical Soc., London. Specialist Periodical Report. - 1973. - V.1. - 113 P.

- [116] LeRoy R.J. Equilibrium Structures of Molecules. Chapter 6 J. Demaison and A. G. Csaszar editors, Taylor and Francis. London. - 2011. - P.159-203
- [117] Dunham J.L. The energy levels of a rotating vibrator // Phys. Rev. A. - 1932. - V.41. - P.721-731.
- [118] Hulburt M. and Hirschfelder J. O. Potential energy functions for diatomic molecules // J. Chem. Phys. - 1941. - V.9. - P.61-69.
- [119] Huffaker J.N. Diatomic molecules as perturbed Morse oscillators. I. Energy levels // J. Chem. Phys. - 1976. - V.64. - N8. - P.3175-3181.
- [120] Engelke R. Diatomic molecule vibrational potentials. Accuracy of representation // J. Chem. Phys. - 1978. - V.68. - N8. - P.3514-3521.
- [121] Gruebele M. Numerical potential functions for diatomic molecules. The f -potentials of CF^+ and CCl^+ // Mol. Phys. - 1990. - V.69. - P.475-496.
- [122] Coxon J. A. and Hajigeorgiou P. G. Born–Oppenheimer breakdown in the ground state of carbon monoxide: A direct reduction of spectroscopic line positions to analytical radial Hamiltonian operators // Can. J. Phys. - 1992. - V.70. - N1. - P.40-54.
- [123] Hajigeorgiou P.G. and LeRoy R.J. A modified Lennard-Jones oscillator model for diatomic potential functions. // J. Chem. Phys. - 2000. - V.112. - N9. - P.3949-3957.
- [124] Seto J.Y., LeRoy R.J., Verges J., and Amiot C. Direct potential fit of the $X^1\Sigma_g^+$ state of Rb_2 : nothing else will do // J. Chem.Phys. - 2000. - V.113. - N8. - P.3067-3076.
- [125] Bernath P.F. Extracting potentials from spectra // Science. - 2009. - V.324. - P.1526-1527.
- [126] Zare R.N., Schmeltekoff A.L., Harrop W.J., and Albritton D.L. A direct approach for the reduction of diatomic spectra to molecular constants for the construction of RKR potentials // J. Mol. Spectrosc. - 1973. - V.46. - P.37-66.
- [127] Kosman W.M. and Hinze J. Inverse perturbation analysis: improving the accuracy of potential energy curves // J. Mol. Spectrosc. - 1975. - V.56. - P.93-103.
- [128] Vidal C.R., and Scheingraber H. Determination of Diatomic Molecular Constants Using An Inverted Perturbation Approach. Application to the $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ System of Mg_2 . // J. Mol. Spectrosc. - 1977. - V.65. - P.46-64.
- [129] Pashov A., Jastrzebski W., and Kowalczyk P. Construction of potential curves for diatomic molecular states by the IPA method // Comp. Phys. Comm. - 2000. - V.128. - N3. - P.622–634.

- [130] LeRoy R.J. and Bernstein R.B. Dissociation energy and long-range potential of diatomic molecules from vibrational spacing of higher levels // J. Chem. Phys. - 1970. - V.52. - N8. - P.3869-3879.
- [131] Chibisov M.I. and Janev R.K. Asymptotic exchange interactions in ion-atom system. // Phys. Rep. - 1988. - V.166. - P.1-88.
- [132] Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. - 312 с.
- [133] Hirschfelder J.O. and Meath W.J. The nature of intermolecular forces // Advances in Chem. Phys. - 1968. - V.12. - P.3-106.
- [134] Buckingham A.D. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces // Advances in Chem. Phys. - 1968. - V.12. - P.107-142.
- [135] Marinescu M. and Sadeghpour H.R. Long-range potentials for two-species alkali-metal atoms // Phys. Rev. A. - 1999. - V.59. - N1. - P.390-404.
- [136] Knöckel H., Ruhmann S., and Tiemann E. The $X^1\Sigma_g^+$ ground state of Mg_2 studied by Fourier-transform spectroscopy // J. Chem. Phys. - 2013. - V.138. - P.094303-9.
- [137] Le Roy R.J. BetaFit, A computer program to fit pointwise potentials to selected analytic functions. University of Waterloo. Chemical Physics Research Report CP-666. -2013.
- [138] Bussery B., Achkar Y. and Aubert-Frecon M. Long-range molecular states dissociating to the three or four lowest asymptotes for the ten heteronuclear diatomic alkali molecules // Chem. Phys. - 1987. - V.116. - P.319-338.
- [139] Радциг А.А. и Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М. АТОМИЗДАТ. - 1980. - 240 С.
- [140] Ross A.J., Effantin C., d'Incan J., Barrow R. F. Long-range potentials for the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of the NaK molecule // Mol. Phys. - 1985. -V.56. - P.903-912.
- [141] Fellows C. E., Gutterres R. F., Campos A. P. C., Vergès J., Amiot C. The RbCs $X^1\Sigma^+$ Ground Electronic State: New Spectroscopic Study // J. Mol. Spectrosc. - 1999. - V.197.- N.1. - P.19-27.
- [142] Docenko O., Tamanis M., Ferber R., Pashov A., Knöckel H., and Tiemann E. Spectroscopic studies of NaCs for the ground state asymptote of Na plus Cs pairs // Eur. Phys. J. D. - 2004. - V.31. - N2. - P.205-211.
- [143] Docenko O., Tamanis M., Ferber R., Pashov A., Knöckel H., Tiemann E. Potential of the ground state of NaRb // Phys. Rev. A. - 2004. - V.69. - P.042503-7.

- [144] 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.052508-8.
- [145] Ferber R., Klincare I., Nikolayeva O., Tamanis M., Knöckel H., Tiemann E., Pashov A. The ground electronic state of KCs studied by Fourier transform spectroscopy // J. Chem. Phys. - 2008. - V.128. - P.244316-9.
- [146] Coxon J. A., Hajigeorgiou P. G. The ground $X^1\Sigma_g^+$ electronic state of the cesium dimer: Application of a direct potential fitting procedure // J. Chem. Phys. - 2010. - V.132. - P.094105-17.
- [147] Pashov A., Docenko O., Tamanis M., Ferber R., Knöckel H., Tiemann E. Coupling of the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of KRb // Phys. Rev. A. - 2007. - V.76. - P.022511-10.
- [148] Zaitsevskii A., Adamson S. O., Pazyuk E. A., Stolyarov A. V., Nikolayeva O., Docenko O., Klincare I., Auzinsh M., Tamanis M., Ferber R., and Cimiriaglia R. Energy and radiative properties of the low-lying NaRb states // Phys. Rev. A. - 2001. - V.63. - P.052504-10.
- [149] Docenko O., Tamanis M., Ferber R., Pashov A., Knöckel H., Tiemann E. The $D^1\Pi$ state of the NaRb molecule // Eur. Phys. J. D. - 2005. - V.36. - N1. - P.49-55.
- [150] Jastrzebski W., Kortyka P., Kowalczyk P., Docenko O., Tamanis M., Ferber R., Pashov A., Knöckel H., Tiemann E. Accurate characterisation of the $C(3)^1\Sigma^+$ state of the NaRb molecule // Eur. Phys. J. D. - 2005. - V.36. - N1. - P. 57-65.
- [151] Birzniece I., Nikolayeva O., Tamanis M., Ferber R. $B(1)^1\Pi$ state of KCs: High-resolution spectroscopy and description of low-lying energy levels // J. Chem. Phys. - 2012. - V.136. - P.064304-9.
- [152] Szczepkowski J., Grochola A., Jastrzebski W., Kowalczyk P. On the $4^1\Sigma^+$ state of the KCs molecule // J. Mol. Spectrosc. - 2012. -V.276. - P.19-21.
- [153] Urban M., Sadlej A.J. Electronic structure and electric properties of the alkali metal dimers // J. Chem. Phys. - 1995. - V.103. - P.9692-9704.
- [154] Werner H.-J., Knowles P.J. A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence // J. Chem. Phys. - 1985. - V.82. - P.5053-5063.
- [155] Knowles P.J., Werner H.-J. Internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction calculations for excited states // Theor. Chim. Acta. - 1992. - V.84. - P.95-103.

- [156] Szalay P.G., Bartlett R.J. Approximately extensive modifications of the multireference configuration interaction method: A theoretical and practical analysis // J. Chem. Phys. - 1995. - V.103. - P.3600-3613.
- [157] Edvardsson D. , Lunell S., Marian C.M. Calculation of potential energy curves for Rb₂ including relativistic effects // Mol. Phys. - 2003. - V.101. - N15. - P.2381-02389.
- [158] Kotochigova S., Julienne P. S., Tiesinga E. *Ab initio* calculation of the KRb dipole moments // Phys. Rev. A. - 2003. - V.68. - P.022501-7.
- [159] Kotochigova S., Tiesinga E. *Ab initio* relativistic calculation of the RbCs molecule // J. Chem. Phys. - 2005. - V.123. - P.174304-7.
- [160] Kotochigova S., Tiesinga E., Julienne P.S. Relativistic *ab initio* treatment of the second-order spin-orbit splitting of the $a^3\Sigma_u^+$ potential of rubidium and cesium dimers // Phys. Rev. A. - 2000. - V.63. - P.012517-4.
- [161] Lim I. S. , Lee W. C., Lee Y.S., Jeung G.-H. Theoretical investigation of RbCs via two-component spin-orbit pseudopotentials: Spectroscopic constants and permanent dipole moment functions // J. Chem. Phys. - 2006. - V.124. - P.234307-12.
- [162] Aymar M., Dulieu O. Calculation of accurate permanent dipole moments of the lowest $1,3\Sigma^+$ states of heteronuclear alkali dimers using extended basis sets // J. Chem. Phys. - 2005. - V.122. - P.204302-9.
- [163] Korek M., Allouche A. R., Fakhreddine K., Chaalan A. Theoretical study of the electronic structure of LiCs, NaCs, and KCs molecules // Can. J. Phys. - 2000. - V.78. - P.977-988.
- [164] Korek M., Moghrabi Y. A., Allouche A. R. Theoretical calculation of the excited states of the KCs molecule including the spin-orbit interaction // J. Chem. Phys. - 2006. - V.124. - P.094309-10.
- [165] Korek M., Allouche A.R., Kobeissi M., Chaalan A., Dagher M., Fakherddin K., and Aubert-Frécon M. Theoretical study of the electronic structure of the LiRb and NaRb molecules. // Chem. Phys. - 2000. - V.256. - P.1-6.
- [166] Park S.J., Suh S.W., Lee Y.S., Jeung G.-H Theoretical Study of the Electronic States of the Rb₂ Molecule // J. Mol. Spectroscopy - 2001. - V.207. - P.129–135.
- [167] Allouche A.R., Korek M., Fakherddin K., Chaalan A., Dagher M., Taher F., Aubert-Frécon M. Theoretical electronic structure of RbCs revisited // J. Phys. B. - 2000. - V.33. - P.2307–2316.
- [168] Fahs H., Allouche A. R., Korek M., Aubert-Frécon M. The theoretical spin-orbit structure of the RbCs molecule // J. Phys. B. - 2002. - V.35. - P.1501–1508.

- [169] Allouche A.R., Aubert-Frecon M. Transition dipole moments between the low-lying $\Omega_{g,u}^{(+/-)}$ states of the Rb₂ and Cs₂ molecules // J. Chem. Phys. - 2012. - V.136. - P.114302-16.
- [170] Zaitsevskii A., Cimiraglia R. Diagrammatic formulation of the second-order many-body multipartitioning perturbation theory // International Journal of Quantum Chemistry. - 1999. - V.73. - N5. - P. 395-401.
- [171] Zaitsevskii A., Malrieu J.P. Spin-adapted multipartitioning perturbation theory // Theoretical Chemistry Accounts. - 1997. -V.96. - N4. - P. 269-276.
- [172] Tomza M., Goerz M.H., Musia M., Moszynski R., and Koch Ch.P. Optimized production of ultracold ground-state molecules: stabilization employing potentials with ion-pair character and strong spin-orbit coupling // Phys. Rev. A. - 2012. - V.86. - P.043424-13.
- [173] Tomza M., Goerz M.H., Musia M., Moszynski R., and Koch Ch.P. Interatomic potentials, electric properties and spectroscopy of the ground and excited states of the Rb₂ molecule: *ab initio* calculations and effect of a non-resonant field // Mol. Phys. - 2013. - V.111. - P.1781-1797.
- [174] Sadlej A.J., Urban M. Medium-size polarized basis sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties III. Alkali (Li, Na, K, Rb) and alkaline-earth (Be, Mg, Ca, Sr) atoms // J. Mol. Struct. THEOCHEM - 1991. - V.234. - P.147-171.
- [175] Roos B.O., Velyazov V., Widmark P.-O Relativistic atomic natural orbital type basis sets for the alkaline and alkaline-earth atoms applied to the ground-state potentials for the corresponding dimers // Theor. Chem. Acc. - 2004. - V.111. - P.345-351.
- [176] Lim I. S., Schwerdtfeger P., Metz B., Stoll H. All-electron and relativistic pseudopotential studies for the group 1 element polarizabilities from K to element 119 // J. Chem. Phys. - 2005. - V.122. - P.104103-12.
- [177] Magnier S.,Millié Ph. Potential curves for the ground and numerous highly excited electronic states of K₂ and NaK // Phys. Rev. A. - 1996. - V.54. - P. 204-218.
- [178] Hurley M. M., Pacios L. F., Christiansen P. A., Ross R. B., Ermler W. C. *Ab initio* relativistic effective potentials with spin-orbit operators. II. K through Kr // J. Chem. Phys. - 1986. - V.84. - P.6840-6853.
- [179] Ross R. B., Powers J. M., Atashroo T., Ermler W. C., LaJohn L. A., Christiansen P. A. *Ab initio* relativistic effective potentials with spin-orbit operators. IV. Cs through Rn // J. Chem. Phys. - 1990. - V.93. - P.6654-6670.

- [180] Dolg M. *Effective Core Potentials*, published in Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst (Ed.) John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series. - 2000. - V.1. - P.479-508.
- [181] Werner H.-J., Knowles P. J., Lindh R., Manby F. R., Schutz M., Celani P., Korona T., Rauhut G., Amos R. D., Bernhardsson A., Berning A., Cooper D. L., Deegan M. J. O., Dobbyn A. J., Eckert F., Hampel C., Hetzer G., Lloyd A. W., McNicholas S. J., Meyer W., Mura M. E., Nicklass A., Palmieri P., Schumann U., Stoll H., Stone A. J., Tarroni R., Thosteinsson T. MOLPRO, Version 2010.1, a package of *ab initio* programs.
- [182] Aymar M., Dulieu O. Calculations of transition and permanent dipole moments of heteronuclear alkali dimers NaK, NaRb and NaCs // Mol. Phys. - 2007. - V.105. - P.1733-1742.
- [183] 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 the $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ complex of NaRb. // J. Chem. Phys. - 2002. - V.117. - N17. - P.7980-7988.
- [184] Berning A., Schweizer M., Werner H.-J., Knowles P.J., Palmieri P. Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions // Mol. Phys. - 2000. - V.98. - N21. - P.1823-1833
- [185] Tamanis M.Ya., Auzinsh M.P., Klincare I.P., Nikolayeva O.S., Ferber R.S., Zaitsevskii A., Pazyuk E.A., and Stolyarov A.V. Lifetimes and transition dipole moment functions of NaK low-lying singlet states: emperical and *ab initio* approach // J. Chem. Phys. - 1998. - V.109. -N16. - P.6725-6735.
- [186] Adamson S. O., Zaitsevskii A., Pazyuk E. A., Stolyarov A. V., Tamanis M., Ferber R., Cimiraglia R. The origin of Λ -doubling effect for the $B^1\Pi$ and $D^1\Pi$ states of NaK // J. Chem. Phys. - 2000. - V.113. - P.8589-8593.
- [187] 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.
- [188] Muller W., Flesch J., Meyer W. Treatment of intershell correlation effects in *ab initio* calculations by use of core polarization potentials. Method and application to alkali and alkaline earth atoms // J. Chem. Phys. - 1984. - V.80. - P.3297-3310.
- [189] NIST Atomic data base. <http://physics.nist.gov/>
- [190] Wiese W.L., Smith M.W., and Glennon B.M. Atomic Transition Probabilities. U.S. Washington: Nat. Bur. Stand. - 1966. - 447 p.

- [191] Moore C.E. Table of Atomic Energy Levels. U.S. Washington: Nat. Bur. Stand. - 1971. - 328 p.
- [192] Stolyarov A.V. and Child M.S. Radiative properties of diatomic Rydberg states in quantum-defect theory. Application to the hydrogen molecule // J. Phys. B. - 1999. - V.32. - N2. - P.527-535.
- [193] Spirko V. Potential energy curve of Be₂ in its ground electronic state // J. Mol. Spectroscopy. - 2006. - V.235. - P.268–270.
- [194] Patkowski K., Spirko V., and Szalewicz K. On the elusive twelfth vibrational state of beryllium dimer // Science. - 2009. - V.326. - P.1382-1383
- [195] More J., Garbow B., Hillstrom K. MINPACK software for solving nonlinear equations and nonlinear least-squares problems, <http://www.netlib.org/minpack> University of Chicago, Argonne National Laboratory - 1999.
- [196] Willner K., Dulieu O., Masnou-Seeuws F. Mapped grid methods for long-range molecules and cold collisions // J. Chem. Phys. - 2004. - V.120. - P.548-561.
- [197] Docenko O., Tamanis M., Ferber R., Pazyuk E. A., Zaitsevskii A., Stolyarov A.V., Pashov A., Knöckel H., and Tiemann E. Deperturbation treatment of the $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ complex of NaRb and prospects for ultracold molecule formation in $X^1\Sigma^+(v = 0; J = 0)$ // Phys. Rev. A. - 2007. - V.75. - P.042503-13.
- [198] Truhlar D. G. Finite difference boundary value method for solving one-dimensional eigenvalue equations // J. Comp. Phys. - 1972. - V.10. - P.123-132.
- [199] Lenoucq R. B. , Sorensen D. C., Yang C. ARPACK Users Guide: Solution of Large Scale Eigenvalue Problems with Implicitly Restarted Arnoldi Methods, Society for Industrial and Applied Mathematics Philadelphia PA. - 1997. - 140 p.
- [200] Barwood G.P., Gill P., Rowley G.W.C. Frequency measurements on optically narrowed *Rb*-stabilised laser diodes at 780 *nm* and 795 *nm* // Appl. Phys. B - 1991. - V.53. - P.142-147.
- [201] Theodosiou C.E. Lifetimes of alkali-metal—atom Rydberg states // Phys. Rev. A - 1984. - V.30. - P.2881–2909.
- [202] Klincare I., Tamanis M., Ferber R. Spontaneous lifetimes and relaxation cross-sections of the $D^1\Pi$ state of NaRb // Chem. Phys. Lett. - 2003. - V.382. - N5-6. - P.593-598.
- [203] Klincare, I., Tamanis, M., Ferber, R., Zaitsevskii A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. Radiative lifetimes of the NaRb $C(3)^1\Sigma^+$ state: experiment and theory // Eur. Phys. J. D. - 2006. - V.39. - N3. - P.373-378.

- [204] 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.
- [205] 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. - N18. - P.184318-8.
- [206] 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 dimer // Phys. Rev. A - 2009. - V.79. - P.012508-14.
- [207] Korek M., Bleik S., Allouche A. R. Theoretical calculation of the low laying electronic states of the molecule NaCs with spin-orbit effect // J. Chem. Phys. - 2007. - V.126. - P.124313-9.
- [208] Eriksson K. B. S., Wenaker I. New Wavelength Measurements in Cs I // Phys. Scr. - 1970. - V.1. - P.21-24
- [209] Weber K.-H., Sansonetti C. J. Accurate energies of nS, nP, nD, nF, and nG levels of neutral cesium // Phys. Rev. A - 1987. - V.35. - P.4650-4660.
- [210] 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).
- [211] Kim J.T., Lee Y., and Stolyarov A.V. Quasi-relativistic treatment of the low-lying KCs states // J. Mol. Spectrosc. - 2009. - V.256. - P.57-67.
- [212] Korek M., Moghrabi Y. A., Allouche A. R. Theoretical calculation of the excited states of the KCs molecule including the spin-orbit interaction // J. Chem. Phys. - 2006. - V.124. - P.094309-10.
- [213] 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.
- [214] 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.
- [215] Reed M., Simon B. Methods of Modern Mathematical Physics. IV. Analysis of Operators Academic Press, New York. - 1978. - 325 p.

- [216] Thorson W. R. , Delos J. B., Boorstein S. A. Studies of the Potential-Curve Crossing Problem. I. Analysis of Stueckelberg's Method // Phys. Rev. A. - 1971. - V.4. - P.1052-1066.
- [217] 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.
- [218] Busevica L., Klincare I., Nikolayeva O., Tamanis M., Ferber R., Meshkov V. V., Pazyuk E. A., and Stolyarov A.V. Fourier transform spectroscopy and direct potential fit of a shelllike state: Application to $E(4)^1\Sigma^+$ KCs // J.Chem. Phys. - 2011. - V.134. - P.104307-10.
- [219] Klincare I., Nikolayeva O., Tamanis M., Ferber R., Pazyuk E.A., and 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.
- [220] 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.
- [221] Kim B.,Yoshihara K. $^3\Delta_1 - ^1\Sigma^+$ transition of RbCs observed in a very cold molecular beam // Chem. Phys. Lett. - 1993. - V.212. - N.3-4. - P.271-276.
- [222] 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.N., Pazyuk E.A., Stolyarov A. V., Danzl J. G., Nágerl 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.
- [223] Xie F., Li D., Tyree L., Li Li, Sovkov V. B., Ivanov V. S., Magnier S.,Lyyra A. M. Observation and calculation of the Cs_2 $2^3\Delta_{1g}$ and $b^3\Pi_{0u}$ states // J. Chem. Phys. - 2008. - V.128. - P.204313-8.
- [224] Tamanis M., Auzinsh M., Klincare I., Nikolayeva O., Stolyarov A. V., Ferber R. NaK $D^1\Pi$ electric dipole moment measurement by Stark level crossing and $e\tilde{f}$ mixing spectroscopy // J. Chem. Phys. - 1997. - V.106. - P.2195-2204.
- [225] Tamanis M., Auzinsh M., Klincare I., Nikolayeva O., Ferber R., 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. - N3. - P.1932-1943.

- [226] 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 - N12. - P.4896-4900.
- [227] Zutters V., Docenko O., Tamanis M., Ferber R., Meshkov V. 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.