

Autoreferat

Spis treści:

- I. Curriculum Vitae
 - II. Informacje o pracy naukowej przed otrzymaniem doktoratu
 - III. Informacje o pracy naukowej po otrzymaniu doktoratu
 - IV. Spis publikacji
 - V. Omówienie prac naukowych stanowiących podstawę wszczęcia postępowania habilitacyjnego
 1. Wstęp
 2. Badanie cząsteczki LiCs w warunkach ultraniskich temperatur
 3. Badanie cząsteczek w warunkach wysokich temperatur
 4. Podsumowanie
- Bibliografia

I. Curriculum Vitae

Dane osobowe

Nazwisko: Grochola

Imię: Anna

Data i miejsce urodzenia: 15 czerwca 1977, Radom

Narodowość: polska

Adres: Krasińskiego 38c m.52, 01-779 Warszawa, Polska

Uzyskane stopnie naukowe

Magistra: 2001 rok, Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki

Promotor: Prof. T. Stacewicz,

Temat pracy: Badanie zderzeń elektronów z atomami litu w stanie 2p.

Doktora: 2004 rok, Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki

Promotor: Prof. P. Kowalczyk,

Temat pracy: Badania struktury elektronowej dwuatomowych cząsteczek metali alkalicznych metodą laserowej spektroskopii polaryzacyjnej

Przebieg zatrudnienia i staże naukowe

09.2004 - 01.2005 - pracownik naukowo-techniczny w Zakładzie Optyki, IFD UW

od 02.2005 - adiunkt w Zakładzie Optyki, IFD UW

09.2007 - 02.2009 - wyjazd na stypendium Humboldta do Instytutu Fizyki, Uniwersytetu we Freiburgu (Niemcy)

II. Informacje o pracy naukowej przed otrzymaniem doktoratu

W 1996 roku rozpoczęłam studia na Międzywydziałowych Studiach Matematyczno-Przyrodniczych (MiSMaP) na Uniwersytecie Warszawskim, w trakcie których łączyłam zajęcia prowadzone na Wydziałach Fizyki i Chemii. Po trzech semestrach zdecydowałam się na kontynuację studiów na Wydziale Fizyki, gdzie po następnych trzech semestrach dostałam się na specjalizację w Zakładzie Optyki. Tam też, w trakcie studiów magisterskich, rozpoczęłam moją pracę naukową. Pod opieką prof. Tadeusza Stacewicza uczestniczyłam w badaniach zderzeń elektronów ze wzbudzonymi atomami w niskotemperaturowej plazmie. Celem tych badań było wyznaczenie wydajności zderzeń prowadzących do obsadzenia wyżej wzbudzonych stanów atomowych. Wyznaczenie wydajności zderzeń prowadzących do przejścia 2p-3p w atomach litu poprzez analizę ich fluorescencji było tematem mojej pracy magisterskiej. Wyniki doświadczeń zostały przedstawione również w dwóch publikacjach (nr 1 i 4 w spisie publikacji). W 2001 roku ukończyłam studia z wyróżnieniem, z oceną końcową bardzo dobrą. Tytuł magistra uzyskałam po obronie pracy „Badanie zderzeń elektronów ze wzbudzonymi atomami litu”.

W latach 2001-2004, w ramach Studiów Doktoranckich, podjęłam pod kierunkiem prof. Pawła Kowalczyka pracę dotyczącą badań wzbudzonych stanów elektronowych dimerów metali alkalicznych. Doświadczenia obejmowały zbadanie szeregu stanów, zarówno cząsteczek homojądrowych jak i heterojądrowych, nowoczesną metodą spektroskopii laserowej, tzw. metodą znakowania polaryzacyjnego poziomów. Ostatecznym celem każdej z prac było wyznaczenie dla badanych stanów krzywych energii potencjalnej, konstruowanych różnymi metodami numerycznymi. W szczególności do skonstruowania krzywych potencjału o nieregularnych i kształtach została wykorzystana metoda IPA (Inverted Perturbation Approach), rozwijana w naszym laboratorium.

Pierwsze doświadczenia przeprowadzone przeze mnie w Zakładzie Optyki IFD UW dotyczyły wysoko wzbudzonych, nie badanych dotąd doświadczalnie, stanów cząsteczki K_2 ($6^1\Sigma_u^+$ i $7^1\Pi_u$, praca nr 6 w spisie publikacji). Następna grupa doświadczeń pozwoliła na zbadanie stanów $6^1\Pi$ i $7^1\Pi$ cząsteczki NaK (praca nr 5). Wymienione stany dotychczas nie były w ogóle badane doświadczalnie. W kolejnych doświadczeniach wyznaczyłam krzywe energii potencjalnej dla kilku wzbudzonych stanów cząsteczki Na_2 – $C^1\Pi$, $D^1\Pi$, znanych wcześniej, lecz w dużo mniejszym zakresie oscylacyjnych i rotacyjnych liczb kwantowych, oraz $3^1\Pi_u$, $4^1\Sigma_u^+$, $6^1\Pi_u$, dotychczas nie badanych (nr 8, 9, 11-14 w spisie publikacji).

Równolegle prowadziłam eksperymenty dotyczące cząsteczki KLi (stany: $D^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$, $4^1\Pi$ – prace nr 2, 3, 10). Ta część doświadczeń, jak również następne pomiary dotyczące cząsteczki NaK (stan $C^1\Sigma^+$, praca nr 7) zostały wykonane w IF PAN, ze względu na istniejącą tam aparaturę pomiarową, umożliwiającą przeprowadzenie badań w innych obszarach widmowych niż w przypadku doświadczeń przeprowadzonych w Zakładzie Optyki IFD UW. W przypadku badania stanu $C^1\Sigma^+$ cząsteczki NaK część doświadczeń została także przeprowadzona w Lyonie (Francja) odmienną metodą badawczą i ostateczny wynik jest efektem współpracy z istniejącą tam grupą spektroskopową, kierowaną przez dr A. Ross.

Wykonane przez nas doświadczenia były porównywane z wynikami najnowszych obliczeń wiodących grup teoretycznych, pozwalając na weryfikację stosowanych modeli. Wyniki zostały opublikowane w sumie w dwunastu pracach w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, z czego siedem było podstawą pracy doktorskiej, oraz jako doniesienia konferencyjne opublikowane w recenzowanych czasopiśmie naukowych.

7 czerwca 2004 roku obroniłam z wyróżnieniem pracę doktorską p.t. „Badania struktury elektronowej dwuatomowych cząsteczek metali alkalicznych metodą laserowej spektroskopii polaryzacyjnej”, uzyskując oceny bardzo dobre z egzaminów doktorskich (z fizyki atomowej i cząsteczkowej, filozofii i języka angielskiego).

III. Informacje o pracy naukowej po otrzymaniu doktoratu

Następna grupa doświadczeń, podjęta po ukończeniu doktoratu, lecz będąca kontynuacją dotychczasowej tematyki, dotyczyła badania wzbudzonych stanów cząsteczek Li_2 oraz NaLi. Zwłaszcza w przypadku tej ostatniej cząsteczki szczególnym wyzwaniem był fakt, że jest ona niezwykle trudna do wytworzenia. Były to badania stanów dotychczas w większości nieznanymi. Nasze doświadczenia pozwoliły na wyznaczenie krzywych energii potencjalnej dla stanów $C^1\Pi_u$, $2^1\Sigma_u^+$, $5^1\Pi_u$ i $6^1\Pi_u$ oraz grupy stanów rydbergowskich w cząsteczce Li_2 , a także $3^1\Pi$, $4^1\Pi$, $5^1\Sigma^+$ i $6^1\Sigma^+$ w cząsteczce NaLi, a wyniki badań zostały opublikowane w cyklu dziewięciu prac (15 – 19, 22, 26, 28 i 31 w spisie publikacji).

Od września 2007 do lutego 2009 przebywałam jako stypendystka Fundacji Humboldta na Uniwersytecie we Freiburgu, gdzie pracowałam w grupie prof. Matthiasa Weidemüllera. Celem moich doświadczeń było znalezienie metod efektywnego tworzenia ultrazimnych cząsteczek LiCs metodą fotoasocjacji, a następnie sprowadzenie tych cząsteczek do absolutnego stanu podstawowego, tzn. niewzbudzonego elektronowo, oscylacyjnie ani rotacyjnie. Wytworzenie cząsteczek w takim stanie jest niezbędnym krokiem do uzyskiwania molekularnego kondensatu Bosego-Einsteina. Udało nam się ten cel osiągnąć - jako pierwsza grupa na świecie zaobserwowaliśmy heterojądrowe cząsteczki w stanie podstawowym o $v''=0, J''=0$.

Udało mi się także zaszczepić w grupie prof. Weidemüllera ideę badań spektroskopowych. W rezultacie, wykorzystując metodę REMPI (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionisation), zbadałam stany wzbudzone cząsteczki LiCs w warunkach ultrazimnych, z precyzją znacznie przewyższającą dokładność typowych doświadczeń spektroskopowych. Jako jedyni pokazaliśmy, że w określonych warunkach możliwa jest fotoasocjacja cząsteczek nie tylko w stanach o energii bliskiej energii dysocjacji (blisko asymptoty), ale możliwa jest również bezpośrednia fotoasocjacja do poziomów oscylacyjno-rotacyjnych głęboko związanych, a nawet $v'=0$. Podobne „zejście do dna” stanu $B^1\Pi$ pozwoliło na najdokładniejszą z możliwych obecnie spektroskopię tego stanu – zaobserwowaliśmy poziomy oscylacyjne od $v'=0$ do ostatniego poziomu poniżej asymptoty. Jest to jak do tej pory jedyny stan zbadany w ten sposób. Dodatkowym osiągnięciem było wyznaczenie doświadczalne, przy użyciu zjawiska Starka, momentu dipolowego cząsteczki LiCs w stanie podstawowym, wykorzystując dane spektroskopowe stanu $B^1\Pi$ oraz stanu podstawowego tej cząsteczki. Do tej pory istniały tylko obliczenia teoretyczne momentu dipolowego. Wyniki zostały opublikowane w cyklu sześciu prac w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym (pozycje nr 20, 23-25, 27 i 34). Badania te, będące podstawą wszczęcia postępowania habilitacyjnego, zostały bardziej szczegółowo omówione poniżej.

Doświadczenia wykonane we Freiburgu pozwoliły na poszerzenie mojej wiedzy dotyczącej różnych technik doświadczalnych, w szczególności spektroskopowych, a dzięki temu na kontynuację pracy nad poznaniem struktury cząsteczek zawierających ciężkie metale alkaliczne po powrocie do Polski. Jest to istotne dla rozwoju fizyki ultrazimnych cząsteczek, stanowiących obecnie jeden z wiodących w świecie tematów z dziedziny optyki – badania spektroskopowe, możliwe do przeprowadzenia w Polsce, mogą dostarczać informacji niezbędnych dla grup zajmujących się ultrazimnymi cząsteczkami.

Po powrocie na Wydział Fizyki UW, od 2009 roku, prowadzę badania spektroskopowe cząsteczek bądź tych samych, co we Freiburgu (LiCs), bądź zbliżonych, także istotnych z punktu widzenia zimnej fizyki (NaCs), przedstawione szczegółowo w artykułach będących podstawą wszczęcia postępowania habilitacyjnego (nr 29, 32 oraz 33) i omówione w następnym rozdziale. Cząsteczki zawierające atomy ciężkich metali alkalicznych, takich jak Cs, charakteryzują się wyjątkowo bogatymi widmami, m.in. ze względu na możliwość obserwacji wzbronionych przejść interkombinacyjnych singlet-tryplet. Wykonane przez nas doświadczenia, poza wartością poznawczą, pozwalają na stałe ulepszanie modeli stosowanych w obliczeniach teoretycznych, gdyż w każdym przypadku wyniki eksperymentów są porównywane z wynikami najnowszych obliczeń wiodących grup zajmujących się chemią kwantową.

Nasze prace spektroskopowe są również istotne dla rozwoju fizyki ultrazimnych cząsteczek, stanowiących wciąż jeden z głównych tematów badawczych na świecie. Prace te dostarczają informacji niezbędnych do poprawnej interpretacji doświadczeń dotyczących

zimnych cząsteczek, co wykazała np. niedawna wspólna praca z grupą doświadczalną prof. N. Bigelowa z Rochester (USA). Jednocześnie staramy się stworzyć odpowiednie instrumentarium naukowe także w Warszawie. W tym celu, wspólnie z prof. Pawłem Kowalczykiem, budujemy nowe laboratorium badawcze w ramach unijnego Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka. Jego celem będzie wytwarzanie i badanie ultrazimnych cząsteczek oraz, w dalszej perspektywie, badania nad kontrolą prostych reakcji chemicznych, dostępnością kanałów reakcji, ich wydajnością oraz stanami kwantowymi substratów i produktów.

Wyniki moich badań zostały, poza formą pisemną, zaprezentowane na licznych konferencjach o zasięgu międzynarodowym:

- EGAS (European Group for Atomic Systems) Conference w latach: 2002, 2009, 2011, 2012;
- ECAMP (European Conference on Atoms, Molecules and Photons) w latach 2004 i 2010;
- HRMS (High Resolution Molecular Spectroscopy) Colloquium w latach: 2003, 2010, 2011;
- Deutsches Physikalisches Gesellschaft Tagung w latach 2008 i 2009;
- Faraday Discussion 2009.

W ramach tych konferencji wygłosiłam trzy referaty.

Byłam wykonawcą kilku różnych projektów badawczych:

- Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka
„Fizyka u podstaw nowych technologii - rozwój nowoczesnej infrastruktury badawczej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego”
nr projektu: POIG.02.01.00-14-122/09-02
- „Wysokorozdzielcze badania struktury elektronowej cząsteczek dwuatomowych”
Grant MNiSW: N202 203938
- „Spektroskopowa charakterystyka stanów elektronowych dimerów metali alkalicznych istotnych dla tworzenia i detekcji zimnych cząsteczek”
Grant MNiSW: N202 103 31/0753
- „Badania spektroskopowe heterojądrowych dimerów metali alkalicznych”
Grant MNiSW: 2 P03B 063 23
- „Badania stanów $4^1\Pi$ i $6^1\Sigma^+$ cząsteczki KLi”
Grant MNiSW: 1 P03B 080 26
- „Teoretyczne i doświadczalne badanie heterojądrowych dimerów metali alkalicznych”
Polsko-francuski projekt zintegrowany POLONIUM

Zostałam również, od grudnia 2011, kierownikiem projektu badawczego „Badanie sprzężeń Hunda w cząsteczkach dwuatomowych metali alkalicznych”, finansowanego w ramach programu Iuventus Plus.

Staże zagraniczne:

- W ramach programu POLONIUM: 09.2003
- Stypendium Fundacji Humboldta: 07.2007 – 02.2009

Nagrody i wyróżnienia:

- Nagroda im. Prof. Stefana Pieńkowskiego za badania cząsteczek dwuatomowych metali alkalicznych w 2011 roku
- Nagrody Rektora UW w latach 2006 i 2011

IV. Spis publikacji

1. N. A. Gorbunov, A. Grochola, P. Kruk, A. Pietruczuk, T. Stacewicz, "Studies of electron energy distribution in plasma produced by a resonant laser pulse", *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**, 492-497 (2002).
2. A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, P. Crozet, A.J. Ross, "The $C^1\Sigma^+$ state of KLi studied by polarisation labelling spectroscopy technique", *Acta Phys. Pol.* **102**, 729-738 (2002).
3. A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, A. Ross, P. Crozet "The molecular constants and potential energy curve of the $D^1\Pi$ state in KLi", *Chem. Phys. Lett.* **372**, 173-178 (2003).
4. N. A. Gorbunov, A. Grochola, P. Kruk, A. Pietruczuk, T. Stacewicz, "Investigation of electron – excited atom collisions", *Phys. Chem. News* **17**, 1-8 (2004).
5. A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Korytyka and P. Kowalczyk, "Experimental study of the $6^1\Pi$ and $7^1\Pi$ states of NaK by polarization labeling spectroscopy technique", *J. Mol. Spectrosc* **221**, 279-284 (2003).
6. A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, S. Magnier and M. Aubert-Frecon, "Experimental and theoretical investigation of the $6^1\Sigma^+_u$ and $7^1\Pi_u$ states of K_2 ", *J. Mol. Spectrosc.* **224**, 151-156 (2004).
7. A.J. Ross, P. Crozet, I. Russier-Antoine, A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski and P. Korytyka, "On the $C^1\Sigma^+$ state of NaK", *J. Mol. Spectrosc.* **226**, 95-102 (2004).
8. A. Grochola, W. Jastrzebski, and P. Kowalczyk, "The $3^1\Pi_u$ state in Na_2 ", *Chem. Phys. Lett.* **394**, 383-386 (2004).
9. A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski and A. Pashov, "A regularized inverted perturbation approach method: potential energy curve of the $4^1\Sigma^+_u$ state in Na_2 ", *J. Chem. Phys.* **121**, 5754-5760 (2004).
10. A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Korytyka and P. Kowalczyk, "Polarization labelling spectroscopy of the $4^1\Pi$ state in the KLi molecule", *Mol. Phys.* **102**, 1739-1742 (2004).
11. A. Grochola, W. Jastrzebski and P. Kowalczyk, "The $C^1\Pi_u$ state of Na_2 revisited: a comprehensive study by polarization labeling spectroscopy technique", *J. Mol. Spectrosc.* **232**, 291-295 (2005).

12. A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, "New analysis of the $D(4)^1\Pi_u$ state of Na_2 using polarization labelling spectroscopy", *Mol. Phys.* **104**, 2569 – 2573 (2006).
13. A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski, M. Głódź, "On the $6^1\Pi_u$ state of Na_2 ", *Chem. Phys. Lett.* **430**, 247 – 250 (2006).
14. A. Grochola, M. K. Kubkowska, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, "The $6^1\Pi_u$ state of Na_2 molecule", *Opt. Appl.* **36**, 469 – 473 (2006).
15. Nguyen Huy Bang, A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, H. Salami, "Investigation of a highly excited electronic $^1\Pi$ state of NaLi molecule", *Opt. Appl.* **36**, 499 – 504 (2006).
16. M. K. Kubkowska, A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, "The $C^1\Pi_u$ and $2^1\Sigma^+_u$ states in Li_2 : Experiment and comparison with theory", *Chem. Phys.* **333**, 214 – 218 (2007).
17. Nguyen Huy Bang, A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, " First observation of the $3^1\Pi$ and $4^1\Pi$ states of NaLi molecule", *Chem. Phys. Lett.* **440**, 199 – 202 (2007).
18. Z. Jędrzejewski-Szmek, A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, "Molecular constants and potential energy curve for the $5^1\Pi_u$ state of Li_2 ", *Chem. Phys. Lett.* **444**, 229 – 231 (2007).
19. A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, "Spectroscopic study of the $6^1\Pi_u$ state in Li_2 ", *Mol. Phys.* **106**, 1375 – 1378 (2008).
20. J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, K. Mörtilbauer, C. Glück, J. Lange, O. Dulieu, R. Wester, M. Weidemüller, „Formation of ultracold polar molecules in the rovibrational ground state“, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 133004 (2008).
21. N. H. Bang, A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, "Spectroscopy of mixed alkali dimers by the polarisation labelling technique: application to NaLi and NaRb molecules", *Opt. Mat.* **31**, 527 – 531 (2009).
22. Nguyen Huy Bang, A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, "Polarization labeling spectroscopy of highly excited $^1\Pi$ and $^1\Sigma^+$ states in NaLi ", *J. Chem. Phys.* **130**, art.no. 124307 (1-6) (2009).
23. J. Deiglmayr, P. Pellegrini, A. Grochola, M. Repp, R. Côté, O. Dulieu, R. Wester, M. Weidemüller, „Influence of a Feshbach resonance on photoassociation of LiCs “, *New J. Phys.* **11**, art no. 055034 (1-17) (2009).
24. J. Deiglmayr, M. Repp, A. Grochola, K. Mörtilbauer, C. Glück, O. Dulieu, J. Lange, R. Wester, M. Weidemüller, „Photoassociation of ultracold dipolar molecules in the lowest vibrational states“, *Faraday Discussions* **142**, 335-349 (2009).

25. A. Grochola, A. Pashov, J. Deiglmayr, M. Repp, E. Tiemann, R. Wester, M. Weidemüller, „Photoassociation spectroscopy of the $B^1\Pi$ state of LiCs”, *J. Chem. Phys.* **131**, art no. 054304 (1-6) (2009).
26. I. D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski, "Theoretical study of highly excited $1^1\Sigma^+$ and $1^1\Pi$ states of NaLi and experimental observation of the interacting $5^1\Sigma^+$ and $6^1\Sigma^+$ states", *Chem. Phys.*, **362**, 130-134 (2009)
27. J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, O. Dulieu, R. Wester, M. Weidemüller, "Permanent dipole moment of LiCs in the ground state", *Phys. Rev. A* **82**, 032503 (2010)
28. A. Grochola, P. Kowalczyk and W. Jastrzebski, „Rydberg states of the Li_2 molecule studied by polarization labelling spectroscopy”, *J. Phys. B* **43**, 155102 (2010)
29. A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski, "Investigation of the $B^1\Pi$ state in NaCs by polarisation labelling spectroscopy”, *Chem. Phys. Lett.* **497**, 22-25 (2010)
30. J. Szczepkowski, A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, „The $4^1\Sigma^+$ electronic state of KLi molecule”, *Chem. Phys. Lett.* **499**, 36-39 (2010)
31. Z. Jędrzejewski-Szmek, A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, „Analysis of the mutually perturbed ($3^1\Pi_u, 4^1\Pi_u$) $\leftarrow X^1\Sigma_g^+$ band system in Li_2 ”, *Opt. Appl.* **40**, 577-585 (2010)
32. A. Grochola, P. Kowalczyk, J. Szczepkowski, W. Jastrzebski, A. Wakim, P. Zabawa, N. P. Bigelow, "Spin-forbidden $c^3\Sigma^+ (\Omega = 1) \leftarrow X^1\Sigma^+$ transition in NaCs: Investigation of the $\Omega = 1$ state in hot and cold environments", *Phys. Rev. A* **84**, 012507 (2011)
33. A. Grochola, J. Szczepkowski, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, "Experimental investigation of electronic states of LiCs dissociation to Li(2^2S) and Cs(5^2D) atoms", *J. Chem. Phys.* **135**, 044318 (2011)
34. J. Deiglmayr, M. Repp, A. Grochola, O. Dulieu, R. Wester and M. Weidemüller, "Dipolar effects and collisions in an ultracold gas of LiCs molecules", *Journal of Physics: Conference Series* **264**, 012014 (2011)
35. A. Grochola, J. Szczepkowski, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, „The $A^1\Sigma^+$ electronic state of KLi molecule”, *Chem. Phys. Lett.* **535**, 17-20 (2012)
36. J. Szczepkowski, A. Grochola, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, „On the $4^1\Sigma^+$ state of the KCs molecule”, *J. Mol. Spectrosc.*, **276-277**, 19-21 (2012)

V. Omówienie prac naukowych stanowiących podstawę wszczęcia postępowania habilitacyjnego

1. Wstęp

W ostatnich latach dokonał się ogromny postęp w fizyce ultrazimnej materii, poczynając od metod laserowego chłodzenia i pułapkowania atomów, po atomowy kondensat Bosego-Einsteina, a wyniki ukoronowano już dwoma nagrodami Nobla: w 1997 i 2001 roku [1]. Obecnie dyscyplina ta rozdzieliła się na wiele gałęzi. Powstają liczne prace teoretyczne i doświadczalne, mające na celu m.in. pogłębienie znajomości podstawowych własności kondensatu [2-4], wykorzystanie ultrazimnych atomów we współczesnej metrologii [5], elektronice [6,7], informatyce kwantowej [8]. Jednym z najbardziej aktualnych nurtów jest rozszerzenie wspomnianych badań na ultrazimne cząsteczki. Problem jest skomplikowany, gdyż ze względu na złożoną strukturę energetyczną cząsteczek niemożliwe jest ich bezpośrednie chłodzenie metodami optycznymi dostępnymi dla atomów do najniższych osiągalnych temperatur – rzędu nanokelwinów. Bezpośrednie chłodzenie pozwoliło na otrzymanie cząsteczek o temperaturze rzędu milikelwinów, jak np. chłodzenie przy wykorzystaniu efektu Starka [9,10], czy Zeemana [11]. Obecnie istnieją jedynie dwie metody pozwalające na osiągnięcie temperatur rzędu mikrokelwinów i niższych: fotoasocjacja [12] i magnetoasocjacja [13], czyli metoda wykorzystująca tzw. rezonanse Feshbacha.

Jednym z głównych celów od samego początku doświadczeń z ultrazimnymi cząsteczkami było wytworzenie molekularnego kondensatu Bosego-Einsteina, a pierwszym krokiem, który to umożliwił, było otrzymanie ultrazimnych cząsteczek w absolutnym elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjnym stanie podstawowym. Warunek ten jest bardzo ważny ze względu na występujące zderzenia między cząsteczkami i zderzeniowy przekaz energii. Jedynie cząsteczki w absolutnym stanie podstawowym nie mogą wzbudzić zderzeniowo innych, przechodząc do niższego stanu energetycznego, a każde takie wzbudzenie powodowałoby ucieczkę cząsteczek z pułapki. Do tej pory powstały molekularne kondensaty jedynie dla cząsteczek homojądrowych; pierwszy molekularny kondensat powstał dla cząsteczek litu [14, 15] i potasu [16]. Jednak znacznie większą wagę przywiązuje się do chłodzenia i kondensacji cząsteczek heterojądrowych. Ze względu na stały moment dipolowy stają się one podatne na manipulacje przy użyciu zewnętrznych pól elektrycznych i magnetycznych. Pierwsze próby w kierunku wytworzenia kondensatu cząsteczek heterojądrowych również już zostały wykonane [17, 18].

Stosowane dotąd z powodzeniem metody chłodzenia cząsteczek, zarówno fotoasocjacja jak i magnetoasocjacja, podobnie jak i późniejsza kontrola i manipulacja stanami energetycznymi badanych cząsteczek, wymagają bardzo dokładnej znajomości ich struktury energetycznej. Dotyczy to zarówno znajomości energii poziomów oscyłacyjno-rotacyjnych poszczególnych stanów elektronowych, jak i prawdopodobieństwa przejść pomiędzy nimi: momentów dipolowych przejść, czynników Francka-Condon oraz obecności zaburzeń między stanami, mogących mieć wpływ na powyższe własności cząsteczek. Metody spektroskopowe pozwalają na zdobycie niezbędnej wiedzy, która między innymi umożliwia prawidłowe zaplanowanie doświadczeń z dziedziny ultrazimnej materii. Odpowiednio zaplanowane doświadczenia dotyczące ultrazimnych cząsteczek, jak choćby obserwacja ich fotoasocjacji, pozwalają z kolei na uzyskanie komplementarnych informacji o strukturze cząsteczek.

Obecne doświadczenia z dziedziny ultrazimnej materii są jednymi z najbardziej wymagających, jeśli chodzi o potrzebną wiedzę z różnych gałęzi optyki, niezbędną do planowania doświadczeń, wysoki stopień skomplikowania aparatury badawczej i zazwyczaj wymagają współpracy różnych grup badawczych, zarówno teoretycznych, jak i doświadczalnych. Pozwalają jednak na zdobycie zupełnie nowej wiedzy i uzyskanie kontroli nad materią w niespotykany dotąd sposób.

Prezentowany przewodnik dzieli się na dwie zasadnicze części. Część pierwsza dotyczy doświadczeń wykonanych w warunkach ultraniskich temperatur dla cząsteczki LiCs. Z wymienionych poniżej, publikacje P1-P2 poświęcone są fotoasocjacji cząsteczki LiCs i otrzymaniu, po raz pierwszy na świecie, cząsteczek heterojądrowych w absolutnym stanie podstawowym. Publikacje P3-P5 dotyczą badania własności i struktury energetycznej cząsteczki LiCs w ultraniskich temperaturach, w tym wyznaczenia doświadczalnego jej momentu dipolowego. Druga część przewodnika jest poświęcona doświadczeniom spektroskopowym wykonanym dla cząsteczek LiCs i NaCs w warunkach wysokich temperatur. Publikacja P6 dotyczy badania elektronowych stanów trypletowych cząsteczki LiCs, po raz pierwszy zaobserwowanych doświadczalnie przy bezpośrednim wzbudzeniu optycznym ze stanu podstawowego. Publikacje P7-P8 przedstawiają wyniki analogicznych badań przeprowadzonych dla cząsteczki NaCs, zakończonych poznaniem niezbadanych dotąd lub słabo znanych doświadczalnie stanów elektronowych. Badania te umożliwiły przy tym interpretację wyników doświadczalnych otrzymanych dla tej cząsteczki w warunkach ultraniskich temperatur przez inną grupę badawczą.

Podstawę wystąpienia o wszczęcie postępowania habilitacyjnego stanowi grupa ośmiu prac jednotematycznych pod wspólnym tytułem „Badanie własności dimerów metali alkalicznych zawierających atomy cezu w warunkach wysokich i ultraniskich temperatur”, stanowiących osiągnięcie naukowe w rozumieniu art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

[P1] J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, K. Mörtlbauer, C. Glück, J. Lange, O. Dulieu, R. Wester, M. Weidemüller, „Formation of ultracold polar molecules in the rovibrational ground state”, *Phys. Rev. Lett.* **101**, art. no. 133004 (2008)

[P2] J. Deiglmayr, M. Repp, A. Grochola, K. Mörtlbauer, C. Glück, O. Dulieu, J. Lange, R. Wester, M. Weidemüller, „Photoassociation of ultracold dipolar molecules in the lowest vibrational states”, *Faraday Discussions* **142**, 335 (2009)

[P3] A. Grochola, A. Pashov, J. Deiglmayr, M. Repp, E. Tiemann, R. Wester, M. Weidemüller, „Photoassociation spectroscopy of the $B^1\Pi$ state of LiCs”, *J. Chem. Phys.* **131**, art. no. 054304 (2009)

[P4] J. Deiglmayr, P. Pellegrini, A. Grochola, M. Repp, R. Côté, O. Dulieu, R. Wester, M. Weidemüller, „Influence of a Feshbach resonance on photoassociation of LiCs”, *New J. Phys.* **11**, art. no. 055034 (2009)

[P5] J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, O. Dulieu, R. Wester, M. Weidemüller, “Permanent dipole moment of LiCs in the ground state”, *Phys. Rev. A* **82**, art. no. 032503 (2010)

[P6] A. Grochola, J. Szczepkowski, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, "Experimental investigation of electronic states of LiCs dissociation to Li(2^2S) and Cs(5^2D) atoms", J. Chem. Phys. **135**, art no. 044318 (2011)

[P7] A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzebski, "Investigation of the $B^1\Pi$ state in NaCs by polarisation labelling spectroscopy", Chem. Phys. Lett. **497**, 22 (2010)

[P8] A. Grochola, P. Kowalczyk, J. Szczepkowski, W. Jastrzebski, A. Wakim, P. Zabawa, N. P. Bigelow, "Spin-forbidden $c^3\Sigma^+$ ($\Omega = 1$) \leftarrow $X^1\Sigma^+$ transition in NaCs: Investigation of the $\Omega = 1$ state in hot and cold environments", Phys. Rev. A **84**, art. no. 012507 (2011)

2. Badanie cząsteczki LiCs w warunkach ultraniskich temperatur

2.1. Motywacja

Jednym z głównych celów w fizyce ultrazimnych cząsteczek jest wytworzenie stabilnego kwantowo zdegenerowanego gazu cząsteczek, w którym wszystkie cząsteczki obsadzają stan podstawowy układu, obejmujący zarówno ruch cząsteczek, jak i ich wewnętrzne stopnie swobody. Taki układ dostarcza wyjątkowych możliwości, jeśli chodzi o dalszą kontrolę i manipulację, i może służyć jako punkt wyjścia do licznych dalszych zastosowań, takich jak pomiar fundamentalnych stałych fizycznych [19], czy badanie reakcji chemicznych w skrajnie niskich temperaturach [20]. Cząsteczki polarne (heterojądrowe) budzą szczególne zainteresowanie, gdyż oddziaływania między nimi mogą być wykorzystane do badania kwantowych zjawisk wielociałowych [21,22] lub realizowania pomysłów z dziedziny informatyki kwantowej [23-26].

Najbardziej obiecującą drogą wytworzenia kwantowo zdegenerowanego gazu molekuł w absolutnym stanie podstawowym jest asocjacja ultrazimnych atomów, przy użyciu pól magnetycznych i/lub wiązek laserowych. W przypadku magnetoasocjacji cząsteczki są wytwarzane przy użyciu indukowanego polem magnetycznym tzw. rezonansu Feshbacha, sprzęgającego parę swobodnych atomów do słabo związanego stanu molekularnego. Transfer do absolutnego stanu podstawowego następuje wówczas przy użyciu metody STIRAP (Stimulated Raman Adiabatic Passage), wykorzystującej kombinację impulsowych pól laserowych. Ten schemat został zastosowany z sukcesem do wytworzenia głęboko związanych cząsteczek Rb_2 [27], Cs_2 [28] i KRb [29]. Alternatywne podejście, to bezpośrednia fotoasocjacja cząsteczek z ultrazimnego gazu atomowego, po której następuje emisja spontaniczna. Tu również następnym krokiem może (choć nie musi) być wzbudzenie i transfer wytworzonych cząsteczek do oscylacyjno-elektronowego stanu podstawowego. W taki sposób wytworzono cząsteczki w oscylacyjnym stanie podstawowym: K_2 [30], $RbCs$ [31], Cs_2 [32], $LiCs$ [P1] i LiK [33].

Magnetoasocjacja połączona z metodą STIRAP ma tę wielką zaletę, że jest to proces koherentny, który pozwala na zachowanie przestrzenno-fazowej gęstości początkowego gazu ultra zimnych atomów, podczas gdy fotoasocjacja w kombinacji z emisją spontaniczną daje mniejsze gęstości. Może być jednak za to przeprowadzona jako proces ciągły, pozwalając na gromadzenie cząsteczek, np. w pułapce optycznej.

Spośród wymienionych powyżej ultrazimnych molekuł wytworzonych w stanie podstawowym jedynie cząsteczki heterojądrowe: RbCs, KRb, LiCs i LiK są polarne. Wszystkie one posiadają znaczący moment dipolowy, a jego największą wartość przewidziano dla cząsteczki LiCs: $\mu=5.5$ Debye [34]. Stąd zainteresowanie właśnie tą cząsteczką, gdyż obecne wysiłki eksperymentatorów koncentrują się na badaniu efektów związanych właśnie z polarną naturą ultrazimnych cząsteczek.

2.2. Wytworzenie cząsteczki LiCs w absolutnym stanie podstawowym

- **Fotoasocjacja**

Jedną z dwóch podstawowych technik używanych do wytwarzania cząsteczek dwuatomowych, w tym również cząsteczek LiCs, w warunkach ultraniskich temperatur (rzędu kilkuset mikrokelwinów) jest fotoasocjacja. Jak zostało wspomniane we wstępie, bogata struktura energetyczna cząsteczek nie pozwala na ich bezpośrednio chłodzenie metodami stosowanymi w przypadku atomów. W omawianych doświadczeniach atomy litu i cezu zostały uwolnione do postaci gazowej w podwójnym piecu i wyprowadzone do obszaru chłodzenia przez ciekłą dyszę. Następnie ich prędkości zostały ograniczone w spowalniaczu zeemanowskim [35] po czym atomy zgromadzono (spuławkowano) w pułapkach magnetoptycznych (MOT) [36], przekrywających się przestrzennie. Szczegółowe omówienie układu doświadczalnego można znaleźć w pracach [P1-P3].

Jednym z głównych czynników powodujących straty – ucieczkę atomów z pułapek – są zderzenia. Zderzeniowy przekaz energii powoduje, że atomy mogą uzyskać energię translacyjną na tyle dużą, że umożliwi im to ucieczkę z pułapki. W tym przypadku zderzenia pomiędzy atomami litu i cezu powodowały znaczącą ucieczkę atomów cezu z pułapki. Dlatego też klasyczny MOT został przebudowany na pułapkę typu „forced dark-spot MOT” (SPOT) [37]. W pułapce tej atomy cezu znajdowały się w najniższym poziomie energetycznym struktury nadsubtelnej stanu podstawowego, co w dużym stopniu ograniczyło ich ucieczkę z pułapki, dzięki zmniejszeniu ich energii, która mogłaby być przekazywana w zderzeniach.

W procesie fotoasocjacji dwa zderzające się atomy litu i cezu absorbują foton tworząc cząsteczkę w elektronowym stanie wzbudzonym [12]. Warunkiem koniecznym jest to, aby suma energii kinetycznej atomów oraz energii fotonu odpowiadała wartości energii molekularnego stanu związanego. Aby w stanie wzbudzonym móc utworzyć cząsteczkę, atomy powinny znajdować się w momencie absorpcji blisko siebie - stąd chmury ultrazimnych atomów powinny mieć jak największą gęstość. We wszystkich omawianych doświadczeniach fotoasocjację przeprowadzono do wybranych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych stanu elektronowego $B^1\Pi$ cząsteczki LiCs, gdyż był to jedyny stan wzbudzony o dość dobrze poznanej strukturze energetycznej [38] i położenie jego poziomów można było przewidzieć z dokładnością rzędu 0.1 cm^{-1} , począwszy od dna stanu, aż do poziomu o kwantowej liczbie oscylacyjnej $v' = 26$, oddalonego od asymptoty atomowej o prawie 80 cm^{-1} . W wyniku procesu fotoasocjacji otrzymuje się zwykle cząsteczki na poziomach energetycznych leżących blisko asymptoty stanu wzbudzonego, gdyż warunkiem wydajnego procesu fotoasocjacji są duże wartości całek nakrywania funkcji falowej atomów swobodnych (funkcji falowej rozpraszania) oraz funkcji falowej molekularnego stanu związanego. Dlatego w procesie fotoasocjacji szczególnie preferowane są tzw. stany

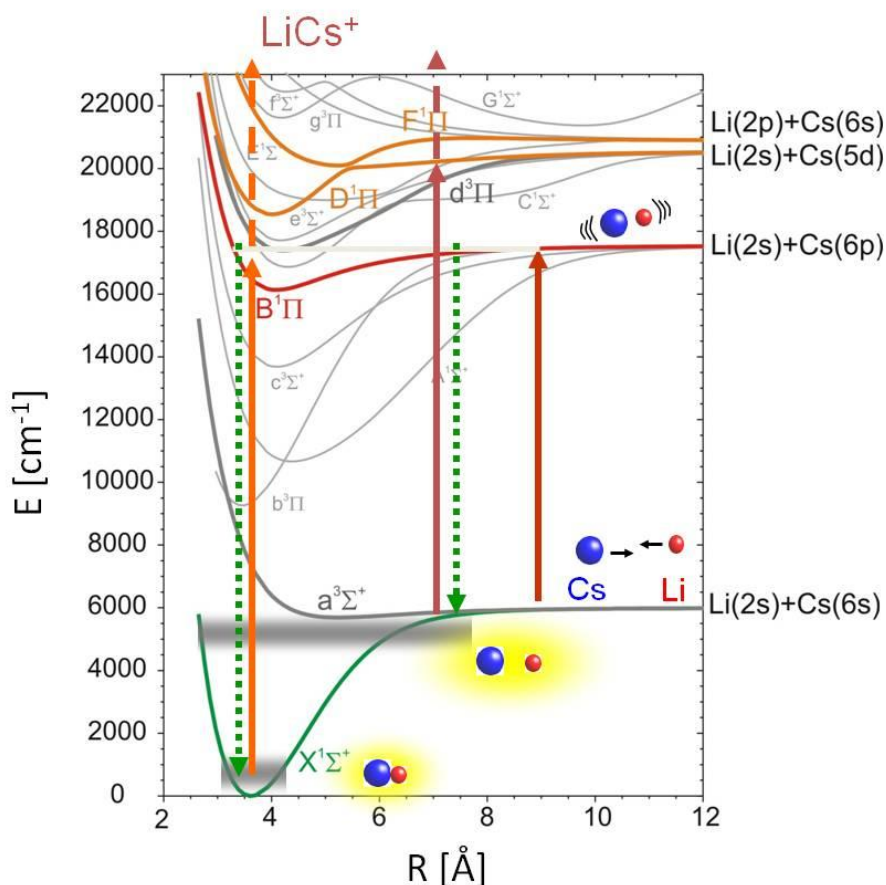
długozasięgowe, dla których położenie równowagi jąder atomowych ma dużą wartość, stany o studni potencjału rozciągającej się do dużych odległości międzyatomowych, jak to miało miejsce w przypadku stanu $B^1\Pi$ cząsteczki LiCs, lub stany o podwójnym minimum, w których wykorzystuje się drugie (zewnątrzne) minimum potencjału.

- **Spektroskopia fotoasocjacyjna**

W pierwszej części omawianych doświadczeń zbadano stan $B^1\Pi$ metodą tzw. spektroskopii fotoasocjacyjnej, polegającej na znalezieniu energii fotonów pozwalających na wytworzenie cząsteczki LiCs w wybranych poziomach oscylacyjno-rotacyjnych stanu $B^1\Pi$. Schemat doświadczeń, przedstawiony na rysunku 1, był następujący: światło lasera służącego do fotoasocjacji (wąski spektralnie laser tytanowo-szafirowy) było przestrajane w wybranym obszarze energetycznym. W przypadku wstrojenia w rezonans fotoasocjacyjny i wytworzenia wzbudzonych cząsteczek LiCs, następowała emisja spontaniczna i cząsteczki przechodziły do stanu podstawowego. Detekcja wytworzonych cząsteczek następowała poprzez dwufotonową jonizację ze stanu podstawowego. Do dwufotonowej jonizacji cząsteczek służyło światło impulsowego lasera barwnikowego o ustalonej długości fali. Wytworzone jony $LiCs^+$ były odseparowywane od innych jonów (Cs^+ , Cs_2^+) i rejestrowane w spektrometrze masowym dużej zdolności rozdzielczej typu time-of-flight [39].

Pierwszym ważnym odkryciem było stwierdzenie, że w przypadku stanu $B^1\Pi$ możliwy jest proces fotoasocjacji nie tylko do poziomów oscylacyjno-rotacyjnych leżących w pobliżu asymptoty, ale do wszystkich, nawet głęboko związanych poziomów oscylacyjnych tego stanu, włącznie z poziomem najniższym, o oscylacyjnej liczbie kwantowej $v' = 0$. Jest to cecha niezwykła i mająca kluczowe znaczenie w procesie wytwarzania cząsteczek LiCs w absolutnym stanie podstawowym, co stanowiło główny cel doświadczeń.

Znajomość krzywych energii potencjalnej stanu podstawowego cząsteczki LiCs [40] oraz stanu $B^1\Pi$ [38], umożliwiła wybranie, na podstawie obliczonych wartości całek nakrywania, takiego poziomu oscylacyjno-rotacyjnego stanu B, dla którego obsadzenie poziomu o oscylacyjnej liczbie kwantowej $v''=0$ stanu podstawowego w wyniku emisji spontanicznej będzie maksymalne. Jednocześnie wymagana była stosunkowo duża wydajność procesu fotoasocjacji, która również zmieniała się okresowo, odpowiednio do zmiennej wartości całek nakrywania dla funkcji falowej rozpraszania i funkcji falowej kolejnych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych stanu B. Do dalszych eksperymentów został wybrany poziom o oscylacyjnej liczbie kwantowej $v'=4$ stanu B ze względu na stosunkowo dużą wydajność procesu fotoasocjacji do tego stanu oraz obiecująco wysokie obsadzenie poziomu $v''=0$ w stanie podstawowym w wyniku emisji spontanicznej.



Rys. 1 Schemat wzbudzeń w spektroskopii fotoasocjacyjnej: kolor czerwony-fotoasocjacja, kolor zielony-emisja spontaniczna, kolor pomarańczowy-jonizacja dwufotonowa.

- **Spektroskopia REMPI**

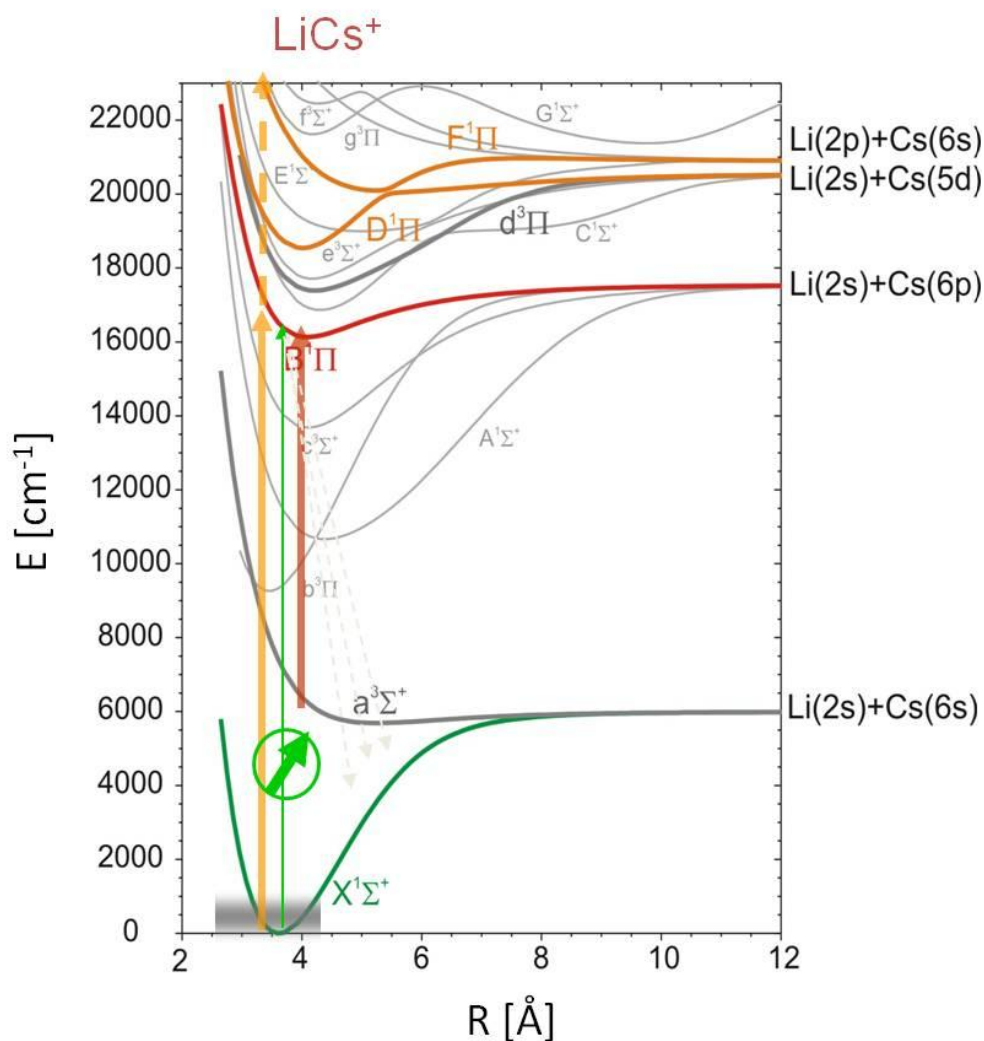
Następnym ważnym etapem doświadczeń była identyfikacja, jakie poziomy oscylacyjno-rotacyjne stanu podstawowego cząsteczki LiCs są w rzeczywistości obsadzone w procesie emisji spontanicznej i sprawdzenie, czy otrzymany wynik zgadza się z wcześniejszymi przewidywaniami. Do tego celu posłużyła tzw. spektroskopia REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation). Jak już zostało wspomniane, proces detekcji odbywał się poprzez dwufotonową jonizację. Spektroskopia REMPI opiera się na wzroście wydajności procesu jonizacji w przypadku pojawienia się rezonansowego poziomu pośredniego.

Schemat doświadczeń wyglądał następująco: światło lasera służącego do fotoasocjacji miało ustaloną długość fali, potrzebną do wytworzenia cząsteczek w wybranym poziomie oscylacyjno-rotacyjnym stanu B. Laser odpowiadający za jonizację był przestrajany w obszarze dobranym tak, aby możliwe było wzbudzenie cząsteczek, w wyniku absorpcji pojedynczego fotonu, ze stanu podstawowego do stanu pośredniego, a absorpcja drugiego fotonu umożliwiała jonizację cząsteczki. Jeżeli częstość fali lasera była dopasowana dokładnie do energii przejścia pomiędzy dwoma rzeczywistymi poziomami energetycznymi stanu podstawowego i wzbudzonego, liczba jonów wzrastała i wzrastał sygnał otrzymany na wyjściu spektrometru. Zarejestrowane w ten sposób widmo umożliwiało, po identyfikacji kolejnych rezonansów i przyporządkowaniu im konkretnych wartości oscylacyjnych liczb kwantowych poziomów energetycznych stanu podstawowego i wzbudzonego, kontrolę

obsadzenia poziomów stanu podstawowego po emisji spontanicznej. Jako stan pośredni został wybrany również stan $B^1\Pi$, gdyż wcześniejsza znajomość energii jego poziomów oscylacyjno-rotacyjnych umożliwiała jednoznaczną identyfikację linii widmowych. Odpowiednie widmo jonizacji cząsteczki LiCs, otrzymane techniką REMPI, przy fotoasocjacji cząsteczek do poziomu $v'=4$ stanu B, potwierdziło obsadzenie poziomu $v''=0$ w stanie podstawowym, zgodnie z oczekiwaniami.

- „Depletion spectroscopy”

Obsadzenie najniższego poziomu oscylacyjnego stanu podstawowego było częściowym sukcesem. Jednakże dla wytwarzania molekularnego kondensatu Bosego-Einsteina istotne jest, aby cząsteczki znalazły się również w rotacyjnym stanie podstawowym, $J''=0$. Aby potwierdzić (albo zaprzeczyć) istnienie cząsteczek w tym stanie w naszej próbce, została zastosowana technika tzw. „depletion spectroscopy”. Istotą tej metody jest użycie dodatkowego lasera o bardzo wąskiej spektralnej linii do „wypompowania” cząsteczek z poszczególnych podpoziomów rotacyjnych danego poziomu oscylacyjnego stanu podstawowego, czego potwierdzeniem jest odpowiednie zmniejszenie natężenia sygnału jonowego.



Rys. 2 Schemat wzbudzeń w spektroskopii typu „depletion”.

Schemat wzbudzeń w tym doświadczeniu został przedstawiony na rysunku 2. W pierwszym etapie został wybrany poziom oscylacyjno-rotacyjny stanu B do procesu fotoasocjacji. Jak wspomniano powyżej, był to poziom $v'=4$ stanu $B^1\Pi$. Cechą charakterystyczną fotoasocjacji jest to, że możliwe jest wytworzenie cząsteczek jedynie w stanach o małych wartościach rotacyjnej liczby kwantowej J (zazwyczaj $J'=0-3$), zwykle nieosiągalnych innymi metodami spektroskopowymi. Dzieje się tak dlatego, że dla wyższych wartości J bariera rotacyjna w stanie podstawowym jest zbyt duża, aby to zjawisko mogło mieć miejsce. W przypadku poziomu oscylacyjnego $v'=4$ możliwe było wytworzenie wzbudzonych cząsteczek tylko w stanach rotacyjnych $J'=1$ i 2. Doświadczenia wykonano dla obu tych rezonansów, jednak kluczowy był eksperyment, w którym wybrano poziom $v'=4$, $J'=1$, gdyż tylko wtedy, zgodnie z obowiązującymi regułami wyboru dla przejść elektrycznych dipolowych, możliwa była emisja spontaniczna do poziomów o kwantowej liczbie rotacji $J''=0$ w stanie podstawowym. Laser służący do fotoasocjacji został ustabilizowany na wybranym rezonansie. Również laser służący do jonizacji miał stałą długość fali, odpowiadającą przejściu z poziomu $v''=0$ do wybranego poziomu stanu B, $v'=14$ (ze względu na stosunkowo duży czynnik Francka-Condon dla tego przejścia). Tak dobrane długości fali laserów powodowały rejestrację stałego, wysokiego poziomu liczby rejestrowanych jonów $LiCs^+$. Długość fali światła dodatkowego, wąskopasmowego lasera była przestrajana wokół przejścia $v''=0$, $J''=0,1,2 \rightarrow v'=12$, $J'=0-3$ (ze względu na stosunkowo dużą szerokość spektralną laser jonizujący obejmował przejścia ze wszystkich trzech poziomów rotacyjnych). W przypadku dostrojenia się do rezonansowej długości fali, dany poziom rotacyjny był opróżniany, a sygnał jonowy malał, odpowiednio do zmniejszającej się liczby atomów w stanie podstawowym o $v''=0$. Doświadczenie to pozwoliło na potwierdzenie, że po raz pierwszy na świecie w przypadku cząsteczek heterojądrowych, zostały one wytworzone w absolutnym, elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnym stanie podstawowym.

2.3. Badanie własności i struktury energetycznej cząsteczki LiCs

- Wyznaczenie krzywej energii potencjalnej stanu $B^1\Pi$

Omówione w poprzednim rozdziale doświadczenia pokazały możliwość wytworzenia cząsteczki heterojądrowej LiCs w absolutnym stanie podstawowym, co było istotnym krokiem w fizyce ultrazimnych molekuł. Jednakże doświadczenia te pozwoliły również na uzyskanie konkretnej wiedzy o strukturze i własnościach badanej cząsteczki. Ze względu na nietypowe własności stanu $B^1\Pi$ możliwa była fotoasocjacja do niemal wszystkich (ze względu na różne wartości całek nakrywania) poziomów oscylacyjnych tego stanu od poziomu o kwantowej liczbie oscylacji $v'=0$ aż do asymptoty. Ostatni zaobserwowany poziom energetyczny odpowiadający $v'=35$ znajdował się mniej niż 1 cm^{-1} od asymptoty. Dotychczasowe eksperymenty pozwoliły na poznanie tego stanu jedynie do poziomu $v'=26$ [38], a niemożność zbadania wyżej położonych poziomów tłumaczona była predysocjacją cząsteczki LiCs.

Obserwacje wykonane metodą spektroskopii fotoasocjacyjnej obaliły to wyjaśnienie, pokazując brak jakiegokolwiek poszerzenia linii widmowych na skutek skróconego czasu życia cząsteczek w tym stanie, również dla poziomów o $v'>26$, co musiałyby mieć miejsce, gdyby istotnie zachodziło tu zjawisko predysocjacji. Dodatkowo spektroskopia fotoasocjacyjna pozwoliła na uzupełnienie danych z wcześniejszych doświadczeń, zarówno

jeśli chodzi o brakujące energie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, leżących blisko asymptoty, jak i poszerzając dostępne informacje o energii poziomów o niskich wartościach kwantowej liczby rotacji J . Uzupełnienie istniejących dotychczas danych pozwoliło na pełny opis stanu $B^1\Pi$. Jako rezultat zbudowana została krzywa energii potencjalnej obejmująca całą studnię potencjału tego stanu aż po granicę dysocjacji. Wyznaczono również nową, dokładniejszą wartość energii dysocjacji stanu podstawowego, która stanowi kluczowy parametr przy teoretycznym wyznaczaniu położenia tzw. rezonansów Feshbacha [13]. Dodatkową korzyścią spektroskopii fotoasocjacyjnej jest jej wyjątkowo wysoka zdolność rozdzielcza. Umożliwia ona obserwację struktury nadsubtelnej cząsteczki, widocznej w kształcie pojedynczych rezonansów oscylacyjno-rotacyjnych, które rozszczepiają się na szereg linii. W pracy [P3] podane zostało jakościowe wyjaśnienie obserwowanej struktury linii widmowych.

- **Badanie własności stanu $B^1\Pi$**

Możliwość fotoasocjacji cząsteczki LiCs bezpośrednio do głęboko związanych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych stanu $B^1\Pi$ było zachowaniem bardzo nietypowym, zaskakującym, ale i otwierającym wiele możliwości. Istotną sprawą stało się wyjaśnienie, co jest przyczyną takiego zachowania, i czy są to własności w jakikolwiek sposób uniwersalne, czy też jest to jedynie specyficzna cecha tej jednej cząsteczki lub tylko tego pojedynczego stanu.

Próbie odpowiedzi na to pytanie podjęto wraz z grupą teoretyków. Pierwsze wyniki obliczeń, opartych na wartościach całek nakrywania odpowiednich funkcji falowych, sugerowały, że wytwarzanie cząsteczek z chmury zimnych atomów przy użyciu fotoasocjacji do tak silnie związanych stanów nie powinno być możliwe, gdyż otrzymane całki nakrywania były praktycznie zerowe. Zatem wydajność takiego procesu powinna być pomijalnie mała. Jakieś zjawisko, nie uwzględnione przy wyliczaniu czynników Francka-Condon, musiało zwiększyć drastycznie prawdopodobieństwo zajścia takiego procesu formacji. Jakkolwiek w pobliżu asymptoty poziomy energetyczne singletowego stanu B mieszają się z poziomami innych stanów, nabierając częściowo trypletowego charakteru, to głęboko związane poziomy tego stanu są czysto singletowe, co oznacza, że jedynie singletowa składowa funkcji falowej rozpraszania atomów powinna być wzięta pod uwagę przy szacowaniu wydajności procesu fotoasocjacji. Całka nakrywania dla funkcji falowej rozpraszania singletowego stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ i głęboko związanych poziomów stanu $B^1\Pi$ istotnie jest bardzo bliska zeru. Jednocześnie jednak można zauważyć, że analogiczna całka, uwzględniająca istnienie trypletowego stanu podstawowego $a^3\Sigma^+$, dla którego wewnętrzny punkt zwrotny studni potencjału leży bezpośrednio pod dnem stanu $B^1\Pi$, musiałaby dać dość wysoką wydajność procesu fotoasocjacji, gdyby taki proces był możliwy. Stąd wynikła hipoteza, że singletowa funkcja falowa rozpraszania ulega lokalnemu zaburzeniu przez bliskość związanego poziomu o charakterze trypletowym. Sugerowałoby to istnienie blisko położonego rezonansu Feshbacha. Problem ten był już rozważany teoretycznie, jako potencjalny sposób na zwiększenie wydajności procesu fotoasocjacji [41]. Zaburzenie wprowadzane przez rezonans Feshbacha może pozostawić „echo” kształtu trypletowej funkcji falowej „odciśnięte” na singletowej składowej funkcji falowej rozpraszania, co może zasadniczo zmienić wartości odpowiednich całek nakrywania z funkcjami falowymi poziomów energetycznych stanu B .

Pierwsze wyniki obliczeń, wykonanych przez grupę teoretyczną z University of Connecticut w Storrs, sugerowały istnienie takiego rezonansu Feshbacha, który pozwoliłby na odtworzenie otrzymanych doświadczalnie wydajności procesu fotoasocjacji, co zostało

omówione w pracy [P4]. Jednakże prace nad dokładnym wyjaśnieniem omawianego zjawiska wciąż jeszcze trwają, a ostateczny model nie został stworzony. Oczywista jest jednak waga problemu i konieczność stworzenia modelu, który pozwoliłby przewidzieć możliwość wystąpienia podobnego efektu w przypadku innych stanów energetycznych i innych cząsteczek.

- **Wyznaczenie momentu dipolowego cząsteczki LiCs**

Jednym z głównych powodów zainteresowania heterojądrowymi cząsteczkami dwuatomowymi metali alkalicznych jest to, że posiadają one stały niezerowy elektryczny moment dipolowy. Wiele spośród wymienionych już, planowanych doświadczeń dotyczących stanów kwantowych gazów dipolarnych [42], rozwoju kwantowych technik obliczeniowych [23], czy precyzyjnych pomiarów fundamentalnych stałych fizycznych [19], wymaga istnienia niezerowego momentu dipolowego, a zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi cząsteczka LiCs powinna mieć największy moment dipolowy spośród wszystkich dimerów metali alkalicznych [34], co czyni ją idealnym kandydatem do wspomnianych eksperymentów.

W publikacji [P5] zostało omówione doświadczenie, które pozwoliło na eksperymentalne wyznaczenie wartości momentu dipolowego cząsteczki LiCs. Podobnie jak w serii omówionych już doświadczeń, podstawowym krokiem była fotoasocjacja cząsteczek LiCs z chmury ultrazimnych atomów litu i cezu do wybranych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych stanu $B^1\Pi$, po czym następowało przejście cząsteczek do stanu podstawowego na drodze emisji spontanicznej, dwufotonowa jonizacja i detekcja jonów $LiCs^+$ w spektrometrze masowym. Rozdzielczość rotacyjną poziomów oscylacyjnych stanu podstawowego obsadzanych w wyniku emisji spontanicznej umożliwiała technika „depletion spectroscopy”, w sposób opisany w poprzednim rozdziale. Technika ta pozwala na osiągnięcie rozdzielczości rzędu 5MHz w przypadku ewentualnych zmian częstości obserwowanych linii spektralnych.

Do wyznaczenia wartości momentu dipolowego cząsteczek zostało wykorzystane zjawisko Starka. W obszarze, w którym znajdowały się cząsteczki, zostało wytworzone pole elektryczne o natężeniu pomiędzy 0 a 500 V/cm. W celu wyznaczenia momentu dipolowego dla danego poziomu oscylacyjnego stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ została zmierzona zmiana częstości przejścia pomiędzy składową rotacyjną $J''=0$ danego poziomu oscylacyjnego i odpowiedniego poziomu oscylacyjno-rotacyjnego stanu $B^1\Pi$. Przesunięcie w częstości przejścia wynikało ze zmiany energii obu poziomów (dolnego i górnego) na skutek zjawiska Starka. Jednak przewidywana wielkość efektu Starka dla poziomów energetycznych stanu wzbudzonego była pomijalnie mała w porównaniu z siłą tego efektu dla stanu podstawowego. W celu wyeliminowania wpływu poziomu górnego, zostało wykonane doświadczenie testowe dla prostej spektroskopii fotoasocjacyjnej. Zbadano wpływ natężenia pola elektrycznego na położenie rezonansów fotoasocjacyjnych (wartości energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych stanu $B^1\Pi$). Okazało się, że wpływ ten w przypadku użytych pól był niemierzalny, a zatem całe przesunięcie linii widmowej w pierwotnym doświadczeniu wynikało ze zmiany energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych stanu podstawowego. Doświadczenie wykonano dla kilku różnych poziomów oscylacyjnych. Znalezienie zmiany energii poziomów w funkcji natężenia pola elektrycznego pozwoliło na wyznaczenie wartości stałego momentu dipolowego dla stanu podstawowego cząsteczki LiCs: $5.5\pm 0.2D$ dla $v''=2$ i $5.3\pm 0.2D$ dla $v''=3$. Wyniki te zgadzają się w granicach błędu z przewidywaniami teoretycznymi [34], mimo że są one podawane przeważnie jako wartość uśredniona po wszystkich poziomach oscylacyjnych danego stanu. Jednak zależność od oscylacyjnej liczby

kwantowej v jest na tyle słaba, że nie należy się spodziewać znaczących zmian, jeśli chodzi o wartość momentu dipolowego dla cząsteczki na poziomie oscylacyjnym $v''=0$, dla którego stosunkowo słabe obsadzenie uniemożliwiło przeprowadzenie eksperymentu w dostępnym układzie doświadczalnym.

Potwierdzona bardzo duża wartość momentu dipolowego cząsteczki LiCs czyni ją znakomitym kandydatem do licznych doświadczeń, w których bada się oddziaływania dipolowe w ultrazimnych gazach.

3. Badanie cząsteczek w warunkach wysokich temperatur

3.1. Motywacja

Badania wykonane w warunkach ultraniskich temperatur wykazują potrzebę dokładnej znajomości struktury energetycznej cząsteczek, w tym cząsteczki LiCs. Wcześniejsza znajomość położenia stanów elektronowych i zawartych w nich poziomów oscylacyjno-rotacyjnych ułatwia planowanie eksperymentów fotoasocjacyjnych, umożliwia zrozumienie widm wykonanych techniką REMPI, depletion spectroscopy, itd.

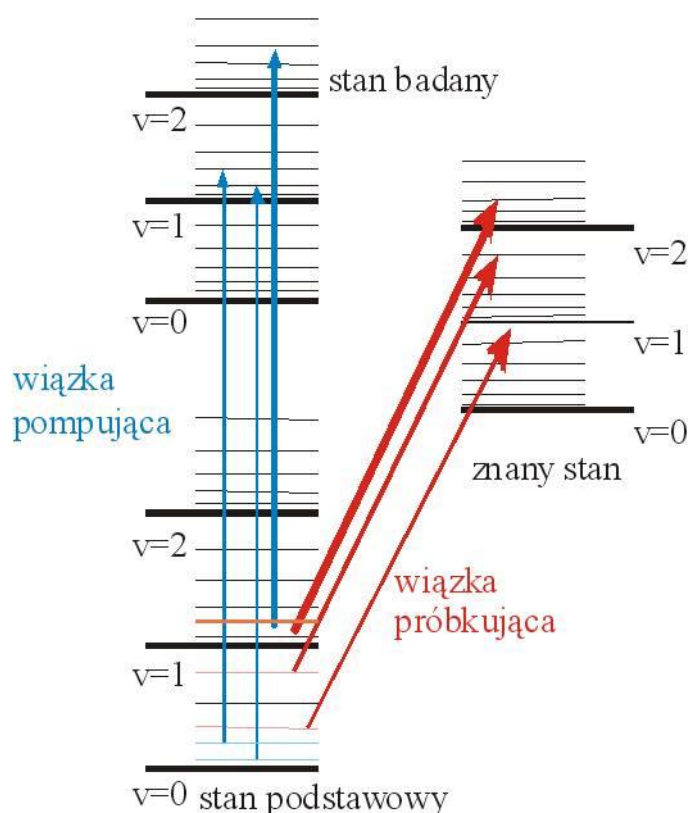
Poznanie struktury energetycznej cząsteczek stanowi także wiedzę samą w sobie, przydatną również przy planowaniu innego rodzaju doświadczeń. Jest to wiedza na tyle istotna, że liczne grupy teoretyków usiłują opracować modele, pozwalające wyliczyć kształty krzywych energii potencjalnej i energie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w tych stanach, tak aby nie było konieczności wykonywania czasochłonnych i kosztownych doświadczeń. Na dzień dzisiejszy wyniki eksperymentów są jednak nadal dokładniejsze o kilka rzędów wielkości i wciąż służą jako punkt odniesienia oraz test dla modeli teoretycznych chemii kwantowej, pozwalając na dokonywanie kolejnych poprawek i opracowywanie technik obliczeniowych umożliwiających coraz lepsze odzwierciedlanie rzeczywistości.

3.2. Stosowane techniki spektroskopowe i metody analizy danych

- **Spektroskopia polaryzacyjna laserowego znakowania poziomów**

Do badania struktury energetycznej cząsteczek dwuatomowych została zastosowana metoda spektroskopii polaryzacyjnej laserowego znakowania poziomów, dokładnie omówiona w [43,44]. Schemat układu wzbudzenia cząsteczek światłem laserowym został przedstawiony na rysunku 3. Jest to metoda typu pump-probe, w której odpowiednie dobranie polaryzacji wiązek laserowych umożliwia obserwację widm oscylacyjno-rotacyjnych tylko z wybranych (oznakowanych) poziomów stanu podstawowego. Silna wiązka pompująca wytwarza anizotropię optyczną w ośrodku, co oznacza, że w momencie gdy przejścia dla wiązki próbującej, o ustalonej długości fali, zaczynają się z tego samego poziomu oscylacyjno-rotacyjnego w stanie podstawowym, zmienia się jej polaryzacja. Jest to rejestrowane przez układ detekcyjny i umożliwia znaczne ograniczenie liczby rejestrowanych linii widma absorpcyjnego, dzięki czemu są one rozdzielone widmowo i tworzą układ możliwy do analizy. Zazwyczaj obserwowane są przejścia z jednego lub kilku poziomów stanu

podstawowego, o znanych, wybranych przez dobór długości fali lasera próbkującego, liczbach kwantowych: oscylacyjnej v'' i rotacyjnej J'' .



Rys.3 Schemat wzbudzenia cząsteczek światłem laserowym w metodzie spektroskopii polaryzacyjnej laserowego znakowania poziomów.

- **Metoda RKR**

Metoda Rydberga-Kleina-Reesa (RKR) [45] jest powszechnie stosowaną metodą konstrukcji krzywych energii potencjalnej $V(R)$ dla cząsteczek dwuatomowych na podstawie wyznaczonych stałych cząsteczkowych (współczynników Dunhama) [46]. Współczynniki te są otrzymywane w wyniku analizy termów energetycznych, wyznaczonych na podstawie widm, zarejestrowanych w przypadku omawianych doświadczeń omówioną metodą znakowania polaryzacyjnego. Metoda RKR jest oparta na półklasycznym warunku kwantyzacji, a potencjał RKR jest wyliczany w parach punktów zwrotnych, zazwyczaj dla energii odpowiadających kolejnym kwantowym liczbom oscylacji v , od $v=0$ do maksymalnej wartości v znanej z doświadczenia. Obliczony potencjał można przedłużyć do punktu odpowiadającego minimum energii potencjalnej oraz do obszaru energii powyżej ostatniego obserwowanego poziomu oscylacyjnego np. przy pomocy wielomianów.

Ponieważ metoda RKR jest metodą półklasyczną, można się spodziewać, że otrzymany potencjał jest tylko przybliżeniem rzeczywistego potencjału cząsteczki. Dlatego należy zawsze rozwiązać numerycznie oscylacyjne równanie Schrödingera z hamiltonianem zawierającym obliczony potencjał RKR i sprawdzić, czy otrzymane energie własne poziomów są zgodne z obserwowanymi doświadczalnie. Zazwyczaj otrzymuje się rozbieżności nie

przekraczające błędów doświadczalnych (w przypadku omawianych doświadczeń 0.1 cm^{-1}), co oznacza, że reprezentacja danego stanu elektronowego za pomocą potencjału RKR jest wystarczająco dokładna. Należy jednak pamiętać, że np. w obszarze bliskim granicy dysocjacji cząsteczki, gdzie przybliżenie półklasyczne zawodzi, takie rozbieżności mogą znacznie wzrosnąć. Metody RKR nie można też zastosować do stanów o „nieregularnym” kształcie krzywej potencjału (tzn. znacznie różniącym się od krzywej Morse’a).

- **Metoda IPA**

Znacznie dokładniejszą metodą wyznaczania rzeczywistego potencjału cząsteczkowego jest w pełni kwantowa metoda odwrotnego podejścia perturbacyjnego IPA (Inverted Perturbation Approach) [47-49]. Podstawą tej metody jest znalezienie takiej poprawki $\delta U(R)$ do początkowego, przybliżonego potencjału $U_0(R)$, żeby zbiór wartości własnych energii, otrzymany poprzez numeryczne rozwiązanie równania Schrödingera z potencjałem $U_0(R)+\delta U(R)$, jak najlepiej odtwarzał zbiór eksperymentalnych wartości energii. Jest to procedura iteracyjna, traktująca poprawiony potencjał $U_0(R)+\delta U(R)$ jako kolejne, lepsze przybliżenie rzeczywistego potencjału i może być powtarzana aż do osiągnięciażądanego kryterium zbieżności.

Znalezienie „idealnej” poprawki $\delta U(R)$ umożliwiłoby obliczenie jej wpływu na energie poziomów przy pomocy rachunku zaburzeń. Zwykle w rachunku zaburzeń znana jest właśnie poprawka do potencjału, a szukane są poprawki do energii. W tym przypadku jest na odwrót – celem metody jest znalezienie „idealnej” poprawki do potencjału $\delta U(R)$ na podstawie znajomości wartości różnic (poprawek) energii - stąd nazwa metody.

Sam potencjał $U_0(R)$, jak i poprawka do potencjału $\delta U(R)$, mogą być zdefiniowane jako zbiory punktów, połączonych za pomocą tzw. funkcji sklepanych (ang. spline functions) [49]. Taka postać jest uniwersalna i pozwala na gładkie i dokładne przybliżenie dużej klasy funkcji, odpowiadających zarówno potencjałom z wieloma minimami, jak i charakteryzujących się punktami przegięcia. W przypadku bardziej skomplikowanych kształtów potencjału należy jedynie zastosować gęstszą siatkę punktów, w których definiowany jest potencjał. Dodatkowo w tej wersji metody IPA wartości poprawek $\delta U(R)$ są jednocześnie parametrami dopasowania, co ułatwia określenie niepewności dla każdego z parametrów i, co z tego wynika, niepewności całej skonstruowanej krzywej.

3.3. Badania cząsteczki LiCs

Doświadczenia przeprowadzone w warunkach ultraniskich temperatur dla cząsteczek LiCs wykazały m.in. wagę i potrzebę lepszego poznania struktury energetycznej tej cząsteczki. Do tej pory doświadczalnie znane były tylko stany podstawowe: singletowy $X^1\Sigma^+$ i trypletowy $a^3\Sigma^+$ [40] oraz dwa stany wzbudzone: poznany w dość szerokim zakresie energii stan $B^1\Pi$ [38] i, zbadany w niewielkim tylko obszarze, stan $D^1\Pi$ [38]. Celem serii doświadczeń przeprowadzonych w laboratorium w Warszawie było zbadanie nieznanych dotąd stanów elektronowych cząsteczki LiCs, skorelowanych z niskimi asymptotami atomowymi, gdyż takie stany mają szczególne znaczenie dla doświadczeń przeprowadzanych w warunkach niskich temperatur.

Cząsteczki wytwarzane były w trzyczęściowym piecu typu heat-pipe [50], skonstruowanym w sposób uwzględniający dużą różnicę temperatury topnienia litu i cezu

[P6]. Wykorzystano metodę spektroskopii polaryzacyjnej laserowego znakowania poziomów, omówioną w poprzednim rozdziale. Jako laser pompujący służył wąskopasmowy optyczny generator parametryczny ze wzmacniaczem, pompowany laserem neodymowym typu YAG lub laser barwnikowy pompowany laserem ekscymerowym, a jako laser próbkujący - laser barwnikowy własnej budowy, pompowany tym samym laserem neodymowym lub ekscymerowym. Laser próbkujący dostrajany był do znanych częstości przejść między stanem podstawowym cząsteczki LiCs, a znanym częściowo stanem D [38], podczas gdy laser pompujący przestrajany był w obszarze umożliwiającym rejestrację widm odpowiadających przejściom do wybranych stanów elektronowych, związanych w granicy dysocjacji z atomami Li(2s) i Cs(5d). Obszar ten został wybrany na podstawie danych teoretycznych dotyczących głębokości stanów, uwzględniając konieczny margines błędu.

Z przewidywań teoretycznych [51,52] wynikało, że przy bezpośrednim wzbudzeniu optycznym ze stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ powinny pojawić się widma odpowiadające przejściom do stanu $C^1\Sigma^+$ oraz, dla nieco wyższych energii, do stanu $D^1\Pi$, gdyż pozostałe stany elektronowe, obecne w tym obszarze energii wzbudzenia, jako stany trypletowe, powinny być w takich warunkach nieosiągalne ze względu na reguły wyboru [46]. Jednak już pobieżna analiza otrzymanych widm pozwoliła stwierdzić, że odpowiadają one przejściom do czterech różnych stanów elektronowych, przy czym dwa z nich miały cechy przejść $^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$, a dwa przejść $^1\Sigma \leftarrow X^1\Sigma^+$. Wobec nieobecności tak wielu singletowych stanów elektronowych w omawianym obszarze energii, zinterpretowano obserwacje doświadczalne jako przejaw występowania w cząsteczce LiCs sprzężenia momentów pędu typu c Hunda, zamiast spodziewanego sprzężenia typu a [46], stosowanego dotychczas do opisu stanów tej cząsteczki. Chociaż lit jest atomem lekkim, ewidentnie sprzężenie spin-orbita pomiędzy wektorami orbitalnego i spinowego momentu pędu elektronów przeważa nad sprzężeniem orbitalnego momentu pędu z osią cząsteczki, co prowadzi właśnie do przypadku Hunda c. Stany elektronowe, którym nominalnie przypisywane są symetrie $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Pi$, $^3\Pi$, rozszczepiają się wówczas na szereg stanów o określonej liczbie kwantowej Ω (liczba kwantowa rzutu wypadkowego momentu pędu elektronów na oś cząsteczki), według schematu przedstawionego poniżej:

sprzężenie Hunda a	sprzężenie Hunda c
$^1\Sigma$	$\Omega = 0^+$
$^3\Sigma$	$\Omega = 0^-, 1$
$^1\Pi$	$\Omega = 1$
$^3\Pi$	$\Omega = 0^+, 0^-, 1, 2$

Obowiązujące reguły wyboru dla przejść elektrycznych dipolowych w przypadku Hunda a pozwalają na przejścia ze stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ jedynie do stanów o symetrii $^1\Sigma^+$ lub $^1\Pi$. W przypadku Hunda c dozwolone są przejścia ze stanu podstawowego $\Omega=0^+$ do stanów o symetrii $\Omega=0^+$ lub $\Omega=1$. Analizując teoretyczne obliczenia krzywych energii potencjalnej [51], można zauważyć, że pośród obserwowanych stanów powinny się więc znaleźć dwa stany o symetrii $\Omega=0^+$ (dające widma jak w przypadku stanów o symetrii $^1\Sigma$), pochodzące ze stanów $C^1\Sigma^+$ oraz $b^3\Pi$ i dwa stany o symetrii $\Omega=1$ (dające widma jak w przypadku stanów o symetrii $^1\Pi$), pochodzące ze stanów $b^3\Pi$ oraz $e^3\Sigma^+$.

Analiza wykazała, że zarejestrowane w przeprowadzonym doświadczeniu widma istotnie odpowiadały przejściom do wyżej wymienionych stanów. Dla wszystkich czterech

stanów zostały wyznaczone krzywe energii potencjalnej, przy użyciu metod RKR oraz IPA. Wyniki zostały porównane z rezultatami obliczeń teoretycznych. Chociaż w ciągu ostatnich lat dokonał się istotny postęp dokładności metod obliczeniowych, widać jednak, że gdy potrzebna jest dokładna znajomość energii poziomów molekularnych, wykonanie doświadczeń jest niezbędne.

Był to pierwszy przypadek, w którym pokazano, że do opisu stanów elektronowych cząsteczki zawierającej lekki atom litu należy stosować opis zgodny z przypadkiem Hunda typu c w całym zakresie odległości międzyjądrowych R , a nie jedynie w pobliżu asymptoty (tzn. dla $R \rightarrow \infty$). Taka sytuacja oznacza, że zmienia się znacząco liczba stanów elektronowych, dostępnych w bezpośrednich przejściach optycznych, zarówno w przypadku wzbudzeń ze stanu podstawowego, jak i w przypadku emisji spontanicznej z wyżej położonych stanów, co należy wziąć pod uwagę planując doświadczenia z tą cząsteczką. Ten fakt mógłby wytłumaczyć niezwykle bogate widmo, otrzymane techniką REMPI podczas badań cząsteczek LiCs w warunkach ultraniskich temperatur.

3.4. Badania cząsteczki NaCs

Wyniki doświadczeń z cząsteczkami LiCs były na tyle ważne, że badania rozszerzono na kolejną cząsteczkę dwuatomową zawierającą atom cezu - NaCs. Ona również budzi zainteresowanie fizyków zajmujących się ultrazimną materią [53,54], co oznacza, że istotne jest jak najlepsze poznanie jej struktury elektronowej. Do tej pory poznane były jedynie jej stany podstawowe: singletowy $X^1\Sigma^+$ i trypletowy $a^3\Sigma^+$ [55,56], oraz trzy pierwsze stany wzbudzone o symetrii $^1\Pi$: $B(1)^1\Pi$ [57], $D(2)^1\Pi$ [58] i $3^1\Pi$ [59], w tym stany B i D w bardzo ograniczonym obszarze energii. Ponadto istnieją obliczenia teoretyczne krzywych energii potencjalnej cząsteczki NaCs, zarówno bez uwzględnienia sprzężenia spin-orbita [60], jak i po uwzględnieniu tego sprzężenia [61].

Badaniami został objęty obszar energetyczny odpowiadający przejściom ze stanu podstawowego do stanów wzbudzonych związanych z pierwszą wzbudzoną asymptotą atomową: $Na(3s)+Cs(6p)$, ze względu na szczególnie istotną rolę, jaką ten obszar odgrywa w przypadku fotoasocjacji cząsteczek NaCs. Zastosowano podobny układ doświadczalny jak w przypadku cząsteczki LiCs. Cząsteczki NaCs wytwarzane były w piecu typu heat-pipe, identyczny był układ laserów: pompującego i próbkującego. Laser pompujący przestrajany był w obszarze odpowiadającym energii przejść ze stanu podstawowego do stanów leżących poniżej asymptoty $Na(3s)+Cs(6p)$, a laser próbkujący dostrojono do wybranych przejść ze stanu podstawowego do stanu $D^1\Pi$, znanych z pracy [58].

W badanym obszarze energetycznym znajdują się stany elektronowe oznaczone nominalnie jako $B^1\Pi$ oraz $c^3\Sigma^+$. W przypadku cząsteczki NaCs, ze względu na masę większą niż w przypadku LiCs, opis stanów zgodny z przypadkiem Hunda typu c okazał się tym bardziej właściwy. Otrzymane widma odpowiadały przede wszystkim przejściom ze stanu podstawowego do stanu $\Omega=1$ ($B^1\Pi$). Jednak po zwiększeniu mocy wiązki pompującej do poziomu, w którym widma przejść $B \leftarrow X$ uległy przesyceniu, można było zaobserwować przejścia do drugiego stanu o tej samej symetrii - $\Omega=1$ ($c^3\Sigma^+$). Nie zarejestrowano żadnych przejść do stanów o symetrii $\Omega=0^+$, co może oznaczać, że ich prawdopodobieństwo jest jeszcze odpowiednio mniejsze i tym samym poza zasięgiem czułości omawianego doświadczenia.

W pracy [P7] przedstawione zostały wyniki dotyczące stanu $\Omega=1$ ($B^1\Pi$). Dotychczas znano tylko dolną część tego stanu, ograniczoną do poziomów o oscylacyjnej liczbie kwantowej $v' \leq 25$ [57]. Jak się okazało, dodatkowo w pracy [57] część linii widmowych została błędnie przypisana, przez co zbudowany potencjał nie odtwarzał prawidłowo położenia poziomów energetycznych tego stanu. W przypadku naszego doświadczenia zbadany obszar obejmował poziomy energetyczne aż do $v' = 52$, przy czym ostatni zarejestrowany poziom leżał mniej niż 8 cm^{-1} poniżej asymptoty atomowej. Zbudowana została doświadczalna krzywa energii potencjalnej przy użyciu metody IPA, uzupełniona o analityczny opis części długozasięgowej. Wyniki doświadczalne zostały porównane z wynikiem obliczeń teoretycznych [61]. Nasze doświadczenie poprawiło wartości głębokości studni potencjału stanu $B^1\Pi$ oraz wyznaczonego położenia równowagi jąder dla tego stanu. Jednocześnie opis doświadczalny stanu $B^1\Pi$ umożliwił identyfikację i interpretację części widm uzyskanych metodą spektroskopii fotoasocjacyjnej w grupie prof. Bigelowa z Uniwersytetu w Rochester [62]. Zasadniczą cechą fotoasocjacji jest to, że z reguły pozwala ona na obserwację poziomów energetycznych jedynie w pobliżu asymptoty atomowej, nie dając możliwości znalezienia bezwzględnej numeracji oscylacyjnej zarejestrowanych poziomów. Pełna interpretacja doświadczenia fotoasocjacyjnego może być więc wykonana tylko przez zszycie z wynikami innych doświadczeń, prowadzonych bardziej „klasycznymi” technikami spektroskopowymi. W przypadku stanu B cząsteczki NaCs numeracja ta została przez nas znaleziona, pozwalając wybrać z widma fotoasocjacyjnego cząsteczki NaCs w okolicach asymptoty $\text{Na}(3s)+\text{Cs}(6p_{3/2})$ te poziomy, które rzeczywiście należały do stanu $\Omega=1(B^1\Pi)$.

W przypadku stanu $\Omega=1$ ($c^3\Sigma^+$) współpraca z grupą z Rochester została jeszcze bardziej zacieśniona. Przed konstrukcją krzywej potencjału dla tego stanu połączono bazę danych (energie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych) uzyskanych w Warszawie metodą spektroskopii polaryzacyjnej (ok. 93% danych) z wynikami otrzymanymi przez grupę prof. Bigelowa technikami spektroskopii fotoasocjacyjnej i „depletion spectroscopy”. Doświadczenie fotoasocjacyjne z Rochester dostarczyło bardzo dokładnych informacji o 10 poziomach oscylacyjnych stanu $\Omega=1$ ($c^3\Sigma^+$) położonych najbliżej granicy dysocjacji. Natomiast pomiary metodą „depletion spectroscopy”, chociaż obarczone dużym błędem, trudnym do zaakceptowania we współczesnej spektroskopii (kilka cm^{-1}), pozwoliły na ustalenie bezwzględnej numeracji oscylacyjnej w badanym stanie. Mieliśmy tu do czynienia z rzadkim przypadkiem, kiedy niekorzystne wartości czynników Francka-Condon nie pozwoliły na obserwację dwóch najniższych poziomów oscylacyjnych stanu $\Omega=1$ metodą spektroskopii polaryzacyjnej. Krzywa energii stanu $\Omega=1$ ($c^3\Sigma^+$) została skonstruowana, podobnie jak w poprzednim przypadku, przy użyciu metody IPA.

Doświadczenie to ukazało zalety i słabości wszystkich trzech technik doświadczalnych:

- a. Zastosowana technika laserowej spektroskopii polaryzacyjnej pozwoliła na otrzymanie dużego zbioru danych, energii poziomów w szerokim przedziale wartości oscylacyjnych i rotacyjnych liczb kwantowych, znalezionych w bardzo dobrą dokładnością, rzędu 0.1cm^{-1} . Nie pozwala jednak, choć w bardzo rzadkich przypadkach, na zbadanie dna stanu, a zazwyczaj nie sięga do asymptoty. Również rejestracja najniższych poziomów rotacyjnych ($J=0,1,2,\dots$) zasadniczo jest niemożliwa.
- b. Fotoasocjacja jest najdokładniejszą z metod, uzyskiwana rozdzielczość pozwala niekiedy obserwować strukturę nadsubtelną linii widmowych, pozwala na znalezienie

rezonansów o niskich wartościach J , jednak są to zawsze tylko niskie wartości (zwykle $J=0-3$), a rezonanse znajdujące się zazwyczaj jedynie w okolicy asymptoty.

- c. Metoda „depletion spectroscopy” jest bardzo czuła, pozwala na obserwację poziomów oscylacyjnych nawet bardzo słabo obsadzonych. Jednak dokładność ustalenia energii poziomów nie jest zbyt duża i bardzo zależy od szerokości widmowej użytego lasera. Laser wąskopasmowy umożliwia osiągnięcie rozdzielczości rotacyjnej, lecz błąd może również sięgać paru cm^{-1} .

Złożenie danych pochodzących z obu doświadczeń pozwoliło na dokonanie pełnego opisu stanu $\Omega=1$ ($c^3\Sigma^+$) od jego dna do asymptoty, w szerokim zakresie oscylacyjnych i rotacyjnych liczb kwantowych. Jest to jednocześnie przykład tego, że do uzyskania całości informacji o strukturze energetycznej cząsteczek niezbędne jest zastosowanie kilku różnych, uzupełniających się technik doświadczalnych, często pochodzących z różnych gałęzi fizyki atomowej i molekularnej.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania pokazały potrzebę kompleksowego badania cząsteczek. Konieczne jest przy tym stosowanie kilku komplementarnych metod. Wiedza spektroskopowa umożliwia lepsze zaplanowanie eksperymentów wykonywanych w warunkach ultraniskich temperatur. Widać to było w przypadku badania cząsteczki LiCs, kiedy wszystkie doświadczenia z konieczności musiały bazować na jedynym dostępnym, bo znanym, stanie $B^1\Pi$. Z kolei doświadczenia z dziedziny ultrazimnej fizyki uzupełniają też wiedzę na temat budowy, własności i struktury energetycznej molekuł o elementy niedostępne innymi metodami, co również pokazały wykonane doświadczenia, zarówno dla cząsteczki LiCs jak i NaCs.

W szczególności badanie cząsteczki LiCs pozwoliło wykryć kilka istotnych jej cech oraz sformułować ważne z punktu widzenia przyszłych doświadczeń wnioski:

- możliwość fotoasocjacji cząsteczek bezpośrednio do głęboko związanych poziomów w stanie $B^1\Pi$ stworzyła warunki do wytworzenia tej cząsteczki w absolutnym stanie podstawowym, co z kolei otworzyło drogę do licznej grupy doświadczeń na zdegenerowanym gazie cząsteczek dipolarnych;
- szczególnie potrzebne są dalsze badania pozwalające wyjaśnić w pełni źródła tej możliwości, gdyż bardzo ważną byłaby umiejętność przewidywania podobnej własności dla innych stanów i cząsteczek;
- wykrycie, że silne sprzężenie spin-orbita wymaga zastosowania do opisu stanów elektronowych cząsteczki LiCs przypadku Hunda typu c pokazało, że ze stanu podstawowego można wzbudzić optycznie więcej stanów, niż oczekiwano, co jest istotną informacją przy planowaniu dalszych doświadczeń z tą cząsteczką;
- stanowi to jednocześnie pośrednią informację, że podobnych własności należy oczekiwać dla wszystkich cząsteczek cięższych od LiCs.

W celu kontynuacji tego typu eksperymentów trwają prace nad stworzeniem laboratorium w Instytucie Fizyki Doświadczalnej UW, w którym możliwe będzie badanie cząsteczek w warunkach ultraniskich temperatur.

Bibliografia

- [1] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/
- [2] M. R. Matthews, B. P. Anderson, P. C. Haljan, D. S. Hall, C. E. Wieman, and E. A. Cornell, Phys. Rev. Lett. **83**, 2498 (1999)
- [3] A. Smerzi, S. Fantoni, S. Giovanazzi, and S. R. Shenoy, Phys. Rev. Lett. **79**, 4950 (1997)
- [4] F. Dalfovo and S. Giorgini, L. P. Pitaevskii, S. Stringari, Rev. Mod. Phys. **71**, 463 (1999)
- [5] <http://www.nist.gov/pml/div688/grp50/primary-frequency-standards.cfm>
- [6] T. David, Y. Japha, V. Dikovskiy, R. Salem, C. Henkel, R. Folman, Eur. Phys. J. D **48**, 321 (2008)
- [7] V. Dikovskiy, V. Sokolovskiy, B. Zhang, C. Henkel, R. Folman, Eur. Phys. J. D **51**, 247 (2009)
- [8] M. Ortner, Y. Zhou, P. Rabl, P. Zoller, Quant. Inf. Proc. **10**, 793 (2011)
- [9] H.L. Bethlem, G. Berden, G. Meijer, Phys. Rev. Lett. **83**, 1558 (1999)
- [10] S. Y. T. van de Meerakker, R. T. Jongma, H. L. Bethlem, and G. Meijer, Phys. Rev. A **64**, 041401(R) (2001)
- [11] A. W. Wiederkehr, S. D. Hogan, and F. Merkt, Phys. Rev. A **82**, 043428 (2010)
- [12] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, and P. S. Julienne, Rev. Mod. Phys. **78**, 483 (2006)
- [13] C. Chin, R. Grimm, P. Julienne and E. Tiesinga, Rev. Mod. Phys. **82**, 1225 (2010)
- [14] S. Jochim, M. Bartenstein, A. Altmeyer, G. Hendl, S. Riedl, C. Chin, J. Hecker Denschlag, R. Grimm, Science **302**, 2101 (2003)
- [15] M. W. Zwierlein, C. A. Stan, C. H. Schunck, S. M. F. Raupach, S. Gupta, Z. Hadzibabic, and W. Ketterle, Phys. Rev. Lett. **91**, 250401 (2003)
- [16] M. Greiner, C. A. Regal, and D. S. Jin, Nature **426**, 537 (2003)
- [17] A. D. Lercher, T. Takekoshi, M. Debatin, B. Schuster, R. Rameshan, F. Ferlaino, R. Grimm, H.-C. Nägerl, arXiv:1101.1409v1
- [18] M. Debatin, T. Takekoshi, R. Rameshan, Lukas Reichsöllner, F. Ferlaino, R. Grimm, R. Vexiau, N. Bouloufa, O. Dulieu and H.-C. Nägerl, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 18926 (2011)
- [19] T. Zelevinsky, S. Kotochigova, and J. Ye, Phys. Rev. Lett. **100**, 043201 (2008)
- [20] T. V. Tscherbul and R. V. Krems, Phys. Rev. Lett. **97**, 083201 (2006)
- [21] A. Micheli, G. K. Brennen, and P. Zoller, Nature Physics **2**, 341 (2006)
- [22] G. Pupillo, A. Griessner, A. Micheli, M. Ortner, D.-W. Wang, and P. Zoller, Phys. Rev. Lett. **100**, 050402 (2008)
- [23] D. DeMille, Phys. Rev. Lett. **88**, 067901 (2002)
- [24] S. F. Yelin, K. Kirby, and R. Côté, Phys. Rev. A **74**, 050301 (2006)
- [25] P. Rabl, D. DeMille, J. M. Doyle, M. D. Lukin, R. J. Schoellkopf, and P. Zoller, Phys. Rev. Lett. **97**, 033003 (2006)
- [26] E. Charron, P. Milman, A. Keller, and O. Atabek, Phys. Rev. A **75**, 033414 (2007)
- [27] F. Lang, K. Winkler, C. Strauss, R. Grimm, and J. Hecker Denschlag, Phys. Rev. Lett. **101**, 133005 (2008)
- [28] J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, M. J. Mark, R. Hart, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch, and H.-C. Nägerl, Science, **321**, 1062 (2008)

- [29] K.-K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. G. de Miranda, A. Pe'er, B. Neyenhuis, J. J. Zirbel, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin, and J. Ye, *Science* **322**, 231 (2008)
- [30] A. N. Nikolov, J. R. Ensher, E. E. Eyler, H. Wang, W. C. Stwalley, and P. L. Gould, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 246 (2000)
- [31] J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 203001 (2005)
- [32] M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, N. Bouloufa, O. Dulieu, D. Comparat, and P. Pillet, *Science* **321**, 232 (2008)
- [33] A. Ridinger, S. Chaudhuri, T. Salez, D. Rio Fernandes, N. Bouloufa, O. Dulieu, C. Salomon, and F. Chevy, arXiv:1108.0618v1
- [34] M. Aymar and O. Dulieu, *J. Chem. Phys.* **122**, 204302 (2005)
- [35] W. D. Phillips and H. Metcalf, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 596 (1982)
- [36] E. L. Raab, M. Prentiss, A. Cable, S. Chu, and D. E. Pritchard, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2631 (1987)
- [37] W. Ketterle, K. B. Davis, M. A. Joffe, A. Martin, and D. E. Pritchard, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2253 (1993)
- [38] A. Stein, A. Pashov, P. F. Staunum, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Eur. Phys. J. D* **48**, 177 (2008)
- [39] S. D. Kraft, P. Staunum, J. Lange, L. Vogel, R. Wester, and M. Weidemüller, *J. Phys. B* **39**, S993 (2006)
- [40] P. Staunum, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Phys. Rev. A* **75**, 042513 (2007)
- [41] P. Pellegrini, M. Gacesa, and R. Côté, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 053201 (2008)
- [42] G. Pupillo, A. Micheli, H. P. Büchler, and P. Zoller, in *Cold Molecules: Creation and Applications*, edited by R. V. Krems, B. Friedrich, and W. C. Stwalley (Taylor & Francis, London, 2008); available online at [<http://arxiv.org/abs/0805.1896>]
- [43] W. Jastrzębski and P. Kowalczyk, *Phys. Rev. A* **51**, 1046 (1995)
- [44] A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kertyka, and P. Kowalczyk, *J. Mol. Spectrosc.* **221**, 279 (2003)
- [45] H. Lefebvre-Brion, R.W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, Academic Press, Orlando 1968
- [46] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure vol.I*, D. Van Nostrand Company, New York 1967
- [47] M. Kosman, J. Hinze, *J. Mol. Spectrosc.* **56**, 93 (1975)
- [48] C. Vidal, H. Schreingraber, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 46 (1997)
- [49] A. Pashov, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, *Computer Physics Communications* **128**, 622 (2000)
- [50] V. Bednarska, I. Jackowska, W. Jastrzębski, and P. Kowalczyk, *Meas. Sci. Technol.* **7**, 1291 (1996)
- [51] N. Elkork, D. Houalla, and M. Korek, *Can. J. Phys.* **87**, 1079 (2009)
- [52] N. Mabrouk, H. Berriche, H. Ben Ouada, and F. X. Gadea, *J. Phys. Chem. A* **114**, 6657 (2010)
- [53] C. Haimberger, J. Kleinert, M. Bhattacharya, and N. P. Bigelow, *Phys. Rev. A* **70**, 021402(R) (2004)
- [54] C. Haimberger, J. Kleinert, O. Dulieu and N. P. Bigelow, *J. Phys. B* **39**, S957 (2006)
- [55] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Eur. Phys. J. D* **31**, 205 (2004)
- [56] O. Docenko, M. Tamanis, J. Zaharova, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, and E. Tiemann, *J. Phys. B* **39**, S929 (2006)

- [57] J. Zaharova, O. Docenko, M. Tamanis, and R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel and E. Tiemann, *J. Chem. Phys.* **127**, 224302 (2007)
- [58] U. Diemer, H. Weickenmeier, M. Wahl and W. Demtröder, *Chem. Phys. Lett.* **104**, 489 (1984)
- [59] O. Docenko, M. Tamanis, J. Zaharova, and R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel and E. Tiemann, *J. Chem. Phys.* **124**, 174310 (2006)
- [60] M. Korek, A.R. Allouche, K. Fakhreddine, and A. Chaalan, *Can. J. Phys.* **78** 977 (2000)
- [61] M. Koreka and S. Bleik, A. R. Allouche, *J. Chem. Phys.* **126**, 124313 (2007)
- [62] P. Zabawa, A. Wakim, A. Neukirch, C. Haimberger, N. P. Bigelow, A. V. Stolyarov, E. A. Pazyuk, M. Tamanis, and R. Ferber, *Phys. Rev. A* **82**, 040501(R) (2010)

Anna Gackels