

Jacek Szczepkowski

Autoreferat

Warszawa 2023

Spis treści

I. Dane osobowe	3
II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.	3
III. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.....	3
IV. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).	4
IV.1. Cykl publikacji składających się na osiągnięcie naukowe	4
IV.2. Spis publikacji w których przedstawiono drugie osiągnięcie naukowe	5
IV.3. Oświadczenie o udziale indywidualnym w powstanie publikacji składających się na osiągnięcia naukowe	6
IV.4. Wprowadzenie	9
IV.5. Struktura elektronowa cząsteczki KCs	11
IV.5.1. Motywacja i stan wiedzy	11
IV.5.2. Zastosowane techniki doświadczalne oraz analizy danych.....	12
IV.5.3. Omówienie wyników badań spektroskopowych cząsteczki KCs	15
IV.6. Struktura energetyczna dimerów bipolarnych zawierających atom strontu	34
IV.6.1. Motywacja i stan wiedzy	34
IV.6.2. Zastosowane techniki doświadczalne	35
IV.6.3. Omówienie wyników	36
IV.7. Podsumowanie	42
V. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej	44
V.1. Wykaz publikacji powstałych w ramach działalności naukowej realizowanej poza jednostkami macierzystymi:	45
VI. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.....	47
VII. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-4, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.	49
VII.1. Informacje o pracy naukowej przed otrzymaniem doktoratu	49
VII.1.1. Modelowanie procesów transportu	49
VII.1.2. Badanie właściwości ultrazimnych gazów atomowych.....	49
VII.2. Informacje o pracy naukowej po otrzymaniu doktoratu	50
VII.2.1. Spektroskopia cząsteczek dwuatomowych.....	50
VII.2.2. Badanie właściwości ultrazimnych gazów atomowych.....	51
VII.2.3. Charakteryzacja właściwości spektralnych materiałów	52
Bibliografia.....	53

I. Dane osobowe

Imię i Nazwisko: **Jacek Szczepkowski**

II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

1999 - licencjat fizyka z informatyką, Instytut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna* w Słupsku

2001 - magister fizyki, Instytut Fizyki, Pomorska Akademia Pedagogiczna* w Słupsku

2009 - doktor nauk fizycznych (z wyróżnieniem), Wydział Fizyki i Astronomii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu,
Tytuł rozprawy: *The cold collisions of lithium isotopes and sodium atoms in the magneto-optical trap.*

Promotorzy: dr univ-prof. Laurentius Windholz (TU Graz),
dr hab. prof-AP Ewa Paul-Kwiek (AP Słupsk)

III. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

2001-2003 – Asystent, Instytut Matematyki, Pomorska Akademia Pedagogiczna* w Słupsku

2003-2006 – Asystent, Instytut Fizyki, Pomorska Akademia Pedagogiczna* w Słupsku

2006-2009 – Asystent, Instytut Fizyki, Akademia Pomorska* w Słupsku

od 2009 – Adiunkt, Instytut Fizyki, Polska Akademia Nauk w Warszawie

*aktualna nazwa uczelni: Uniwersytet Pomorski w Słupsku

IV. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

Tytuł osiągnięcia naukowego będącego cyklem publikacji o którym mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2b ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.):

„Struktura elektronowa cząsteczki KCs.”

IV.1. Cykl publikacji składających się na osiągnięcie naukowe

- A1. **J. Szczepkowski***, A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk,
On the $4^1\Sigma^+$ state of KCs molecule, J. Mol. Spectrosc. **276**, 19-21 (2012)
IF(2012): 1,529 Liczba cytowań: 16
- A2. **J. Szczepkowski***, A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, R. Vexiau, Nadia Bouloufa-Maafa , O. Dulieu, P. Kowalczyk, *Study of excited electronic states of the ^{39}KCs molecule correlated with the $K(4^2S)+\text{Cs}(5^2D)$ asymptote: experiment and theory*, J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer **291**, 108330, (2022)
IF(2022): 2,300 Liczba cytowań: 1
- A3. **J. Szczepkowski***, A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk
Study of $4^1\Pi$ state in KCs molecule by polarisation labelling spectroscopy, Chem. Phys Lett. **576**, 10–14, (2013)
IF(2013): 1,991 Liczba cytowań: 12
- A4. **J. Szczepkowski***, A. Grochola*, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk
Experimental investigation of the $6^1\Sigma^+$ 'shelf' state of KCs, Chem. Phys Lett. **614**, 36–40, (2014)
IF(2013): 1,897 Liczba cytowań: 7
- A5. **J. Szczepkowski***, A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzębski, E. Pazyuk , A.V. Stolyarov*, A. Pashov*, *The spin-orbit coupling of the $6^1\Sigma^+$ and $4^3\Pi$ states in KCs: observation and deperturbation*, J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer **239**, 106650, (2019)
IF(2019): 3,047 Liczba cytowań: 4
- A6. **J. Szczepkowski***, *Polarisation labelling spectroscopy of the $5^1\Pi$ state in KCs molecule*, Chem. Phys Lett. **638**, 78–81, (2015)
IF(2015): 1,860 Liczba cytowań: 6
- A7. **J. Szczepkowski***, A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzębski,
Spectroscopic study of the $C(3)^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ and $c(2)^3\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ transitions in KCs molecule, J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer **204**, 131-137 (2018)
IF(2018): 2,955 Liczba cytowań: 12

- A8. **J. Szczepkowski***, A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzębski, *Determination of the $C(3)^1\Sigma^+$ state potential energy curve in KCs molecule based on polarisation labelling spectroscopy data*, Spectrochim. Acta A **224**, 117331 (2020)
IF(2020): 4,098 Liczba cytowań: 5
- A9. **J. Szczepkowski***, A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzębski, *Observation of $D(2)^1\Pi\sim(2)^3\Pi\sim(2)^3\Sigma^+$ states in KCs by polarisation labelling spectroscopy technique, Modelling of the $D(2)^1\Pi\sim(2)^3\Pi_1$ system*. J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer **248**, 106984 (2020)
IF(2020): 2,468 Liczba cytowań: 2

Tytuł drugiego osiągnięcia naukowego

„Struktura energetycznej dimerów bipolarnych zawierających atom strontu.”

IV.2. Spis publikacji w których przedstawiono drugie osiągnięcie naukowe

- B1. **J. Szczepkowski***, A. Grochola, P. Kowalczyk, O. Dulieu*, R. Guérout, P. S. Żuchowski*, W. Jastrzębski, *Experimental and theoretical study of the $B(2)^2\Sigma^+ \rightarrow X(1)^2\Sigma^+$ system in the KSr molecule*, J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer **210**, 217-224 (2018)
IF(2018): 2,955 Liczba cytowań: 5
- B2. A. Ciamei*, **J. Szczepkowski***, A. Bayerle*, V. Barbé, L. Reichsöllner, S.M. Tzanova, C.-C. Chen, B. Pasquiou, A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzębski, F. Schreck, *The $RbSr^2\Sigma^+$ ground state investigated via spectroscopy of hot & ultracold molecules*, Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 26221-26240 (2018).
IF(2018): 3,567 Liczba cytowań: 22

Dane bibliometryczne publikacji stanowiących osiągnięcia naukowe aktualne na dzień 20.09.2023. Wskaźnik Impact Factor (IF) czasopism podany na podstawie Journal Citation Reports (<https://jcr.clarivate.com>). Liczba cytowań wyznaczona za pomocą Web of Science Core Collection (<https://www.webofscience.com>)

* – autor korespondencyjny

IV.3. Oświadczenie o udziale indywidualnym w powstanie publikacji składających się na osiągnięcia naukowe

Oświadczam, że mój udział w przygotowaniu publikacji wymienionych w przedstawionych osiągnięciach naukowych był następujący:

- Praca [A1] – sformułowanie problemu badawczego, opracowanie koncepcji przeprowadzenia badań, sformułowanie wniosków, modyfikacje układu pomiarowego (przebudowa układu laserowego do pompowania nowym laserem excimerowy, napisanie oprogramowania sterującego eksperymentem i kalibracji danych w oparciu o odczyty z falomierza WS7), budowa i optymalizacja działania komórki spektroskopowej typu heat-pipe do wytwarzania cząsteczek KCs, udział w wykonaniu pomiarów (przygotowanie układu pomiarowego, kierowanie przebiegniemy wszystkich sesji pomiarowych, kalibracja widm), opracowanie koncepcji analizy danych, udział w analizie danych (identyfikacja linii spektralnych, wyznaczenie krzywej energii potencjalnej na podstawie danych pomiarowych, weryfikacja poprawności otrzymanych wyników), udział w przygotowaniu szkicu i finalnej wersji artykułu. Koordynacja pracy zespołu podczas prowadzenia prac badawczych.
- Praca [A2] - sformułowanie problemu badawczego, opracowanie koncepcji przeprowadzenia badań, wykonanie pomiarów (przygotowanie układu pomiarowego, kierowanie przebiegniemy wszystkich sesji pomiarowych, kalibracja widm), sformułowanie wniosków, opracowanie koncepcji analizy danych, udział w analizie danych (napisanie oprogramowania wspomagającego identyfikację linii spektralnych w przypadku występowania oddziaływań pomiędzy wieloma stanami, wstępna identyfikacja linii spektralnych), weryfikacja poprawności otrzymanych wyników, modyfikacje układu pomiarowego, koordynacja pracy polskiego zespołu i współpracy z grupą prof. O. Dulieu, udział w przygotowaniu szkicu i finalnej wersji artykułu.
- Praca [A3] - sformułowanie problemu badawczego, opracowanie koncepcji przeprowadzenia badań, sformułowanie wniosków i weryfikacja poprawności otrzymanych wyników, udział w wykonaniu pomiarów (przygotowanie układu pomiarowego, kierowanie przebiegniemy wszystkich sesji pomiarowych, kalibracja widm), opracowanie koncepcji analizy danych (opracowanie i wdrożenie techniki analizy widm komplementarnych oraz napisanie progowania wspomagającego tą analizę), udział w analizie danych (wstępne identyfikacja linii spektralnych, wyznaczenie krzywej energii i stałych spektroskopowych) wprowadzenie modyfikacji układu pomiarowego, udział w przygotowaniu szkicu i finalnej wersji artykułu. Koordynacja pracy zespołu.
- Praca [A4] - sformułowanie problemu badawczego, opracowanie koncepcji przeprowadzenia badań, sformułowanie wniosków i weryfikacja poprawności otrzymanych wyników, wykonanie pomiarów (przygotowanie układu pomiarowego, kierowanie przebiegniemy wszystkich sesji pomiarowych, kalibracja widm), opracowanie koncepcji analizy danych, udział w analizie danych (wstępna identyfikacja linii spektralnych, wyznaczenie krzywej energii i stałych spektroskopowych), modyfikacje układu pomiarowego (budowa stanowiska do generacji wiązki próbkującej w oparciu o laser jednodomowy w tym odbudowa/renowacja i uruchomienie lasera Coherent ring 899), udział w przygotowaniu szkicu i finalnej wersji artykułu. Koordynacja pracy zespołu.

- Praca [A5] - sformułowanie problemu badawczego, opracowanie koncepcji przeprowadzenia badań, sformułowanie wniosków weryfikacja poprawności otrzymanych wyników, wykonanie pomiarów (przygotowanie układu pomiarowego, kierowanie przebiegniemy wszystkich sesji pomiarowych, kalibracja widm), opracowanie koncepcji analizy danych, wstępna analiza danych pomiarowych (wstępna identyfikacja linii spektralnych w widmach), koordynacja prac warszawskiego zespołu i współpracy z grupami prof. A Stolyarova i prof. A. Pashova, udział w przygotowaniu szkicu i finalnej wersji artykułu.
- Praca [A6] - publikacja jednoautorska.
- Praca [A7] - sformułowanie problemu badawczego, opracowanie koncepcji przeprowadzenia badań, sformułowanie wniosków i weryfikacja poprawności otrzymanych wyników, udział w wykonaniu pomiarów (przygotowanie układu pomiarowego, kierowanie przebiegniemy wszystkich sesji pomiarowych, kalibracja widm), opracowanie koncepcji analizy danych, udział w analizie danych (wstępna identyfikacja linii spektralnych w widmach, wyznaczenie krzywej energii potencjalnej i stałych spektroskopowych) udział w przygotowaniu szkicu i finalnej wersji artykułu. Koordynacja pracy zespołu.
- Praca [A8] - sformułowanie problemu badawczego, opracowanie koncepcji przeprowadzenia badań, sformułowanie wniosków i weryfikacja poprawności otrzymanych wyników, udział w wykonaniu pomiarów (przygotowanie układu pomiarowego, kierowanie przebiegniemy wszystkich sesji pomiarowych, kalibracja widm), opracowanie koncepcji analizy danych, udział w analizie danych (wstępna identyfikacja linii spektralnych w widmach, wyznaczenie krzywej energii potencjalnej i stałych spektroskopowych), udział w przygotowaniu szkicu i finalnej wersji artykułu. Koordynacja pracy zespołu.
- Praca [A9] - sformułowanie problemu badawczego, opracowanie koncepcji przeprowadzenia badań, sformułowanie wniosków, wykonanie pomiarów (przygotowanie układu pomiarowego, kierowanie przebiegniemy wszystkich sesji pomiarowych, kalibracja widm), opracowanie koncepcji analizy danych, przeprowadzanie analizy deperturbacyjnej (napisanie oprogramowania do deperturbacji dwukanałowej, budowa modelu oraz razem z prof. P. Kowalczykiem i dr hab. Anna Grocholą przeprowadzenie iteracyjnej analizy danych - przypisania linii spektralnych), udział w przygotowaniu szkicu i finalnej wersji artykułu. Koordynacja pracy zespołu.

W badaniach struktury energetycznej cząsteczek KSr [B1] i RbSr [B2] zastał użyty wybudowany przeze mnie od podstaw układ do pomiaru termoluminescencji i laserowo wzbudzonej fluorescencji oraz zbudowany przeze mnie laser ECDL wraz z układem aktywnej stabilizacji częstości (częściowe finansowanie z grantu Miniatura).

- Praca [B1] - sformułowanie problemu badawczego, opracowanie koncepcji przeprowadzenia badań, sformułowanie wniosków, budowa wysokotemperaturowej komórki typu heat-pipe, wykonanie pomiarów, opracowanie strategii analizy danych w tym: napisanie oprogramowania do symulacji widma termicznie wzbudzonej fluorescencji, napisanie oprogramowania do wyznaczenia stałych spektroskopowych w oparciu o położenie głowic pasm, udział w przygotowaniu szkicu i finalnej wersji artykułu,

koordynacja pracy zespołu i współpracy z grupami prof. O. Dulieu i prof. P. Żuchowskiego, zapewnienie finansowania badań przez NCN (Miniatura) i MNiSW (Polonium)

- Praca [B2] - sformułowanie problemu badawczego, opracowanie koncepcji przeprowadzenia badań, sformułowanie wniosków, budowa wysokotemperaturowej komórki typu heat-pipe, wykonanie pomiarów termicznie i laserowo wzbudzonej fluorescencji, wykonanie symulacji termicznie wzbudzonej fluorescencji, opracowanie koncepcji i udział w analizie danych w tym: analiza danych pomiarowych z warszawskiego laboratorium z wykorzystaniem oprogramowania z pracy [B1], kierowanie pracami globalnego dopasowania danych pomiarowych z obu eksperymentów i obliczeń *ab initio* oraz pracą doktoranta prof. F. Schrecka (dr A. Ciamei) podczas procesu globalnego dopasowania, przygotowanie wspólnie z dr A. Ciamei oprogramowania do wyznaczenia krzywej energii potencjalnej na podstawie wyników obliczeń *ab initio* oraz wyników pomiarów spektroskopowych prowadzonych w warunkach ultraniskich i wysokich temperatur, udział w przygotowaniu szkicu i finalnej wersji artykułu, koordynacja prac warszawskiego zespołu i współpracy z grupą prof. F. Schrecka.

Oświadczenia Współautorów o ich wkładzie w powstanie poszczególnych publikacji zamieszczono w załączniku nr. 7 „Oświadczenia Współautorów”.

IV.4. Wprowadzenie

W ciągu ostatniej dekady nastąpił znaczący wzrost zainteresowania polarnymi cząsteczkami posiadającymi stały elektryczny lub magnetyczny moment dipolowy ze strony badaczy zajmujących się fizyką ultrazimnej materii. Dalekozasięgowy charakter oddziaływań dipolowych wraz z możliwością ich kontroli przy użyciu zewnętrznych pól elektrycznych lub magnetycznych [1] może posłużyć do kontroli reakcji chemicznych w ultrazimnym gazie [2, 3], przetwarzania informacji kwantowych [4, 5], badań nad fundamentalnymi właściwościami materii [6-9] oraz silnie skorelowanych układów kwantowych kilku lub wielu ciał [10-14]. Aby przeprowadzić powyższe doświadczenia niezbędne jest uzyskanie uwięzionego ultrazimnego ($\sim \mu\text{K/nK}$) lub kwantowo zdegenerowanego gazu polarnych cząsteczek w podstawowym stanie elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnym. Otrzymanie gazu cząsteczkowego o takich parametrach w warunkach laboratoryjnych możliwe jest poprzez asocjację cząsteczek z uwięzionego ultrazimnego gazu atomowego [15, 16] lub w wyniku bezpośredniego chłodzenia laserowego cząsteczek [17]. Do tej pory taki gaz uzyskano jedynie w przypadku kilku polarnych cząsteczek: KRb [9] i RbCs [10,11] z wykorzystaniem stymulowanego adiabaticznego przejścia Ramana (STIRAP) poprzedzonego magnetoasocjacją, LiCs z wykorzystaniem procesu fotoasocjacji [12] oraz SrF [18-20] i CaF [21] przy użyciu metody bezpośredniego chłodzenia laserowego.

Zastosowane w doświadczeniach metody otrzymywania ultrazimnych cząsteczek oraz ich transferu do pożądanego stanu energetycznego wymagają bardzo dokładnej znajomości struktury energetycznej tych cząsteczek. Obejmuje to zarówno informację o energii określonych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych poszczególnych stanów jak i prawdopodobieństwa przejść pomiędzy tymi poziomami, proporcjonalnych do czynników Francka-Condon, dipolowych momentów przejść, a także informacji o oddziaływaniach pomiędzy określonymi stanami elektronowymi. Wysokie wymagania odnośnie dokładności i zakresu informacji niezbędnych do przeprowadzania ultrazimnych eksperymentów oznaczają konieczność łączenia ze sobą danych pochodzących z eksperymentów prowadzonych wysokorozdzielczymi metodami spektroskopowymi z wynikami obliczeń z zakresu chemii kwantowej.

W wymienionych w poprzednim rozdziale pracach, składających się na osiągnięcia naukowe, przedstawione są wyniki badań struktury energetycznej przedstawicieli dwóch grup cząsteczek polarnych, będących w kręgu bezpośredniego zainteresowania badaczy pracujących nad otrzymaniem ich w warunkach ultraniskich temperatur. Pierwszą grupę stanowią heterojądrowe dimery metali alkalicznych, drugą dimery zbudowane z atomów metalu alkalicznego i strontu. Cząsteczki z pierwszej grupy posiadają w stanie podstawowym stały elektryczny moment dipolowy, natomiast cząsteczki drugiej grupy oprócz elektrycznego momentu dipolowego posiadają również w stanie podstawowym magnetyczny moment dipolowy dzięki niesparowanemu elektronowi i z tego względu nazywane są bipolarnymi. Pozwala to na kontrolę oddziaływań pomiędzy takimi cząsteczkami w warunkach ultraniskich temperatur, zarówno z wykorzystaniem pól magnetycznych, jak i elektrycznych.

Badania struktury energetycznej heterojądrowych dimerów metali alkalicznych prowadzone są od wielu lat, jednak w dalszym ciągu znajdują się w tym obszarze białe plamy. Do niedawna jedna z nich związana była z cząsteczką KCs, nad otrzymaniem której w warunkach ultrazimnych pracują obecnie grupy prof. S. Cornisha (Durham) oraz prof. H-C. Nägerla (Innsbruck). Prace badawcze prowadzone przeze mnie w warszawskim laboratorium przyczyniły się w znaczącym stopniu do wypełnienia luki informacyjnej o strukturze energetycznej wzbudzonych stanów elektronowych tej cząsteczki.

W przypadku cząsteczek zbudowanych z atomu metalu alkalicznego i strontu do 2014r. ich struktura energetyczna znana była jedynie z nielicznych obliczeń *ab initio* [22-25]. Do chwili powstania obecnego przewodnika ukazało się jedynie sześć prac doświadczalnych dotyczących tej grupy cząstek, w tym dwie będące rezultatem moich badań [26-29, B1, B2]. Prace podjęte przeze mnie, dotyczące tej tematyki, są bezpośrednią odpowiedzią na potrzeby grupy prof. F. Schrecka (Amsterdam), pracującego nad otrzymaniem ultrazimnych cząsteczek RbSr.

Przedstawiony przewodnik po osiągnięciach naukowych składa się z dwóch części. Pierwsza z nich poświęcona jest rezultatom kompleksowych badań struktury energetycznej cząsteczki KCs, przeprowadzonych przy użyciu metody spektroskopii polaryzacyjnej laserowego znakowania poziomów. W ramach tych badań na podstawie zmierzonych położenia poziomów energetycznych wyznaczono, w większości po raz pierwszy, krzywe energii potencjalnej dziesięciu wzbudzonych stanów elektronowych tej cząsteczki, zarówno o multipletowości singletowej jak i trypletowej [A1-A9]. Badania zostały przeprowadzone w warunkach pełnej rozdzielczości osylacyjno-rotacyjnej. W dwóch przypadkach, opisanych w publikacjach [A5, A9], przeprowadzono analizę oddziaływań pomiędzy sąsiadującymi stanami elektronowymi o multipletowości singletowej i trypletowej.

Część druga przewodnika zawiera opis wyników badań właściwości cząsteczek bipolarnych: KSr i RbSr. Publikacja [B1] dotyczy badań stanu podstawowego oraz pierwszego stanu wzbudzonego $^2\Sigma^+$ w cząsteczce KSr, w oparciu o analizę widma termicznie wzbudzonej fluorescencji pomiędzy tymi stanami oraz wyniki obliczeń *ab initio*, wykonanych trzema różnymi metodami przez niezależne grupy teoretyków. Jest to pierwsza publikacja, w której przedstawione stałe cząsteczkowe stanów elektronowych KSr oparte są o wyniki pomiarów spektroskopowych. W publikacji [B2] opisane są badania spektroskopowe cząsteczki RbSr prowadzone w warunkach wysokich i ultraniskich temperatur. W warszawskim laboratorium zostały wykonane pomiary w warunkach wysokich temperatur, przy użyciu technik termicznie i laserowo wzbudzonej fluorescencji, zachodzącej pomiędzy stanami $B(2)^2\Sigma^+$ i $X(1)^2\Sigma^+$. Niezależnie zostały wykonane dla tej cząsteczki pomiary położenia poziomów energetycznych w stanie podstawowym metodami spektroskopii dwufotonowej i magnetoasocjacyjnej w warunkach ultrazimnych, przez grupę prof. Floriana Schrecka (Amsterdam). Globalna analiza wyników obu eksperymentów oraz rezultatów obliczeń *ab initio* pozwoliła na wyznaczenie semiempirycznej krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego oraz wyznaczenie współczynników dyspersji. Pomiary wykonane w wysokiej temperaturze pozwoliły również na wyznaczenie stałych spektroskopowych stanu $B(2)^2\Sigma^+$ cząsteczki RbSr.

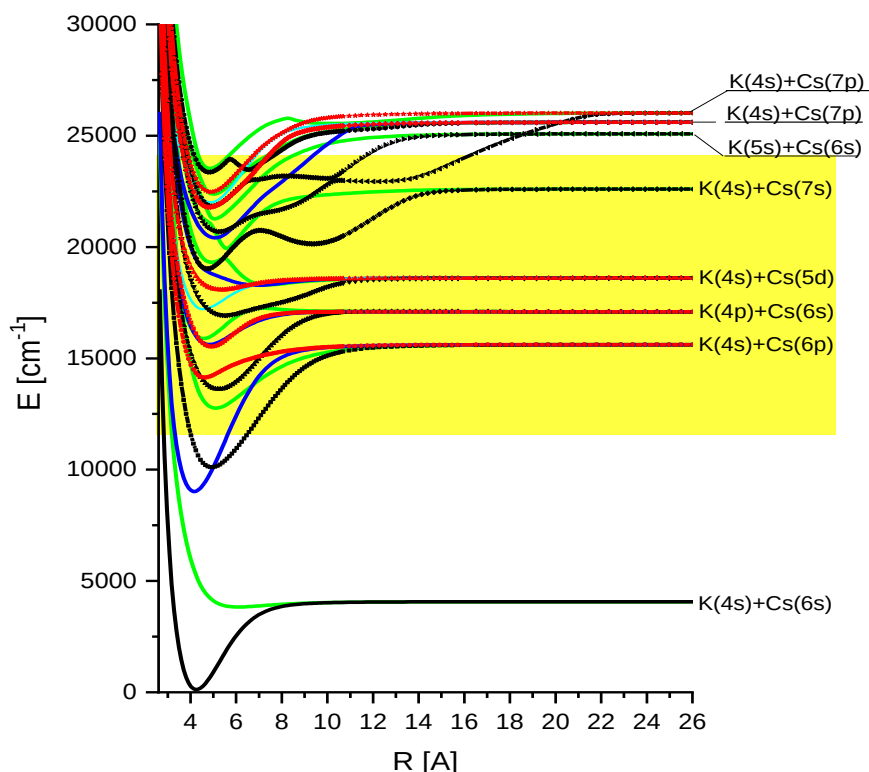
IV.5. Struktura elektronowa cząsteczki KCs

IV.5.1. Motywacja i stan wiedzy

Jeszcze do niedawna struktura energetyczna cząsteczki KCs należała do najmniej znanych spośród dimerów metali alkalicznych. Walter i współpracownicy, w swoich systematycznych badaniach nad widmami absorpcji metali alkalicznych [30], przypisali tej cząsteczce tylko jedno słabe pasmo położone w zakresie widzialnym. Informacje te przez wiele lat wydawały się zniechęcać spektroskopistów. Wystarczy zaznaczyć, że do 2008 roku jedyna semi-empiryczna charakterystyka struktury energetycznej cząsteczki KCs opierała się na tym, że niektóre stałe spektroskopowe jej stanu podstawowego były oszacowane poprzez interpolację odpowiednich wartości doświadczalnych dla cząsteczek K_2 i Cs_2 [31]. Również wśród teoretyków zainteresowanie tą cząsteczką było bardzo ograniczone. Do 2000 roku jedynie stan podstawowy został scharakteryzowany na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych przeprowadzonych przez Igel-Manna et. al. [32]. Dopiero wspomniany we wstępie szybki rozwój „zimnej fizyki” przyniósł szersze zainteresowanie cząsteczką KCs ze względu na stosunkowo wysoką wartość jej stałego elektrycznego momentu dipolowego [33, 34]. W 2002 roku DeMille [4] zaproponował schemat realizacji obliczeń kwantowych z wykorzystaniem ultrazimnych cząsteczek KCs będących w elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjnym stanie podstawowym. Nowe trendy zainspirowały początkowo obliczenia z zakresu chemii kwantowej [35-37], a następnie eksperymenty z wykorzystaniem nowoczesnych metod spektroskopowych. Pierwsza praca doświadczalna dotycząca struktury elektronowej KCs ukazała się w 2008 roku [38]. W publikacji tej, powstałej w grupie prof. Ferbera (Ryga) i prof. Tiemanna (Hanower), na podstawie analizy laserowo wzbudzonej fluorescencji (LIF) opisana została struktura oscylacyjno-rotacyjna oraz krzywa energii potencjalnej stanu podstawowego. Kolejne badania prowadzone przez grupę z Rygi przyniosły informacje o daleko-zasięgowej części krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego, a w kolejnych latach o stanach $a(1)^3\Sigma^+$ [39-41], $E(4)^1\Sigma^+$ [42, 43], $A(2)^1\Sigma^+$ i $b(1)^3\Pi$ [44, 45], $B(1)^1\Pi$ [46, 47], $D(2)^1\Pi$ [48] i $(1)^3\Delta$ [49].

W 2011 roku rozpocząłem systematyczne badania struktury elektronowej cząsteczki KCs w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Poza motywacją wynikającą z potrzeb zimnej fizyki, jednym z czynników, który zwrócił moją uwagę na tą cząsteczkę, była przewidywana na podstawie obliczeń *ab initio* złożona struktura energetyczna oraz obecność silnych oddziaływań pomiędzy stanami elektronowymi, powodującymi zarówno lokalne jak i globalne zaburzenia poziomów oscylacyjno-rotacyjnych. Z jednej strony obecność tego typu zaburzeń bardzo komplikuje analizę widm spektroskopowych, z drugiej strony w przypadku zaburzeń wywołanych oddziaływaniami pomiędzy stanami o różnej multipletowości umożliwia m.in. obserwację nominalnie wzbronionych przejść ze stanu podstawowego (singletowego) do poziomów energetycznych o charakterze trypletowym, dzięki mieszaniu się funkcji falowych oddziałujących ze sobą stanów. Tego typu przejścia są wykorzystywane do transferu słabo związanych cząsteczek powstałych w procesie magneto- lub fotoasocjacji do absolutnego oscylacyjno-rotacyjnego stanu podstawowego z wykorzystaniem stymulowanego adiabaticznego przejścia Ramana (STIRAP) [50].

W ramach badań prowadzonych z wykorzystaniem spektroskopii polaryzacyjnego znakowania poziomów (PLS) uzyskałem informacje o strukturze oscylacyjno-rotacyjnej badanych stanów (Rys. 1). Na ich podstawie wyznaczyłem, w większości po raz pierwszy, krzywe energii potencjalnej dla stanów: $E(4)^1\Sigma^+$ [A1], $3^1\Pi$, $3^3\Pi$, $4^3\Sigma^+$ [A2], $(4)^1\Pi$ [A3], $(6)^1\Sigma^+$ [A4,A5], $(4)^3\Pi$ [A5], $(5)^1\Pi$ [A6], $c(2)^3\Sigma^+$ [A6], $C(3)^1\Sigma^+$ [A6, A8], $D(2)^1\Pi$, $(2)^3\Pi$, $(2)^3\Sigma^+$ [A9]. Ponadto w pracach [A5, A9] przeprowadzona została analiza deperturbacyjna, która umożliwiła opisanie zaobserwowanych oddziaływań pomiędzy sąsiadującymi stanami singletowymi i trypletowymi.



Rys. 1 Struktura energetyczna cząsteczki KCs [35]. Na żółto zaznaczono zakres spektralny objęty moimi badaniami. Liniami w kolorze czarnym oznaczono stany $^1\Sigma^+$, czerwonym $^1\Pi$, zielonym $^3\Sigma^+$, niebieskim $^3\Pi$.

IV.5.2. Zastosowane techniki doświadczalne oraz analizy danych

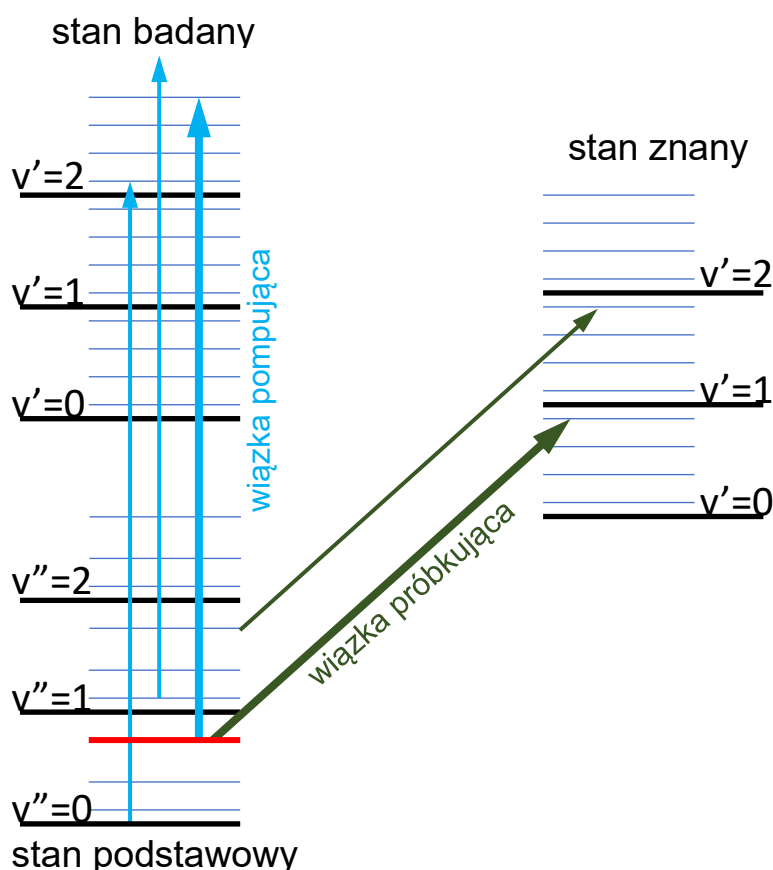
- **Otrzymywanie cząsteczek KCs – piec typu heat-pipe**

Cząsteczki KCs były wytwarzane w liniowym piecu typu heat-pipe. W środkowej części pieca zostało umieszczone po ok. 5g metalicznego potasu i cezu o naturalnym składzie izotopowym. Dodatkowo wewnątrz pieca zostało wypełnione ok. 5 Torami argonu jako gazu buforowego. Jego rolą było zapewnienie optymalnej cyrkulacji par atomowych w piecu oraz zapobieganie ich kontaktowi z powierzchnią okienek. Centralna część pieca została podgrzana do ok. 400 °C. Powstały wzdłuż pieca gradient temperatury początkowo spowodował częściową separację obu metali, ze względu na ich różne temperatury topnienia. Jednakże po pewnym czasie przy granicy strefy grzania uformowały się ciekłe krople metalu składające się z eutektycznego stopu K i Cs powstałego w wyniku mieszania się ze sobą ich par. Powstanie stopu spowodowało, że piec pracował stabilnie przez wiele miesięcy bez

konieczności regeneracji, polegającej na wymianie depozytu metalicznego potasu i cezu.

- **Spektroskopia polaryzacyjna laserowego znakowania poziomów**

W badaniach struktury energetycznej cząstek KCs użyta została technika spektroskopii polaryzacyjnej laserowego znakowania poziomów (ang. Polarisation Labelling Spectroscopy). Jest to eksperymentalna technika typu pump-probe [51, 52], w której odpowiednio dobrana polaryzacja dwóch wiązek laserowych pozwala na obserwację widm oscylacyjno-rotacyjnych tylko z wybranych ("oznaczonych") poziomów stanu podstawowego. Obie wiązki lasera, próbująca i pompująca, przecinają się pod małym kątem w próbce molekularnej. Podczas pomiaru długość



Rys.2 Schemat wzbudzenia cząsteczki światłem laserowym w technice spektroskopowej polaryzacyjnego znakowania poziomów (PLS). Kolorem czerwonym przedstawiono „oznaczony” poziom energetyczny w stanie podstawowym, wspólny dla przejść wzbudzanych wiązkami próbującą i pompującą.

fali wiązki próbującej jest dostrojona do wybranego przejścia oscylacyjno-rotacyjnego pomiędzy stanem podstawowym a stanem wzbudzonym, którego struktura energetyczna jest znana. W tym samym czasie długość fali wiązki pompującej jest przestrajana w obszarze energetycznym odpowiadającym przejściom optycznym pomiędzy stanem podstawowym a stanem badanym. Schematycznie zostało to przedstawione na Rys.2. Wiązka pompująca o stosunkowo dużym natężeniu i odpowiedniej polaryzacji wytwarza anizotropię optyczną w próbce w wyniku pompowania optycznego. Powoduje to, że gdy przejścia dla słabej wiązki próbującej rozpoczynają się z tego samego poziomu oscylacyjno-rotacyjnego w stanie podstawowym, po przejściu przez próbkę zmienia się jej polaryzacja, co jest wykrywane przez układ detekcyjny. Rejestracja sygnału ma miejsce jedynie po

zmianie stanu polaryzacji wiązki próbkującej, co pozwala na ograniczenie liczby obserwowanych linii spektralnych. Dzięki temu ograniczeniu struktura rotacyjna w zarejestrowanym widmie jest w pełni rozdzielona, ponieważ linie spektralne jednocześnie wzbudzone przez laser pompujący nie nakładają się na siebie. Zazwyczaj tylko jeden lub kilka poziomów w stanie podstawowym jest „oznakowanych” przez wiązkę próbkującą, a ich kwantowe liczby oscylacyjne i rotacyjne są znane. Kolejną zaletą stosowania techniki PLS jest możliwość określenia symetrii badanych stanów. Wynika to bezpośrednio z reguł wyboru dla przejść w układzie typu „pump-probe”. Zagadnienie to zostało szczegółowo omówione w pracy [52]. Przykładowo, gdy laser próbkujący dostrojony jest to przejść pomiędzy stanami $^1\Sigma \leftarrow ^1\Sigma$, a wiązka pompująca spolaryzowana jest kołowo, obserwowane będą tylko przejścia o $\Delta J = \pm 1$ (linie P i R) niezależnie od symetrii badanego stanu wzbudzonego, natomiast gdy polaryzacja wiązki pompującej zostanie zmieniana na liniową, dla przejść $^1\Sigma \leftarrow ^1\Sigma$ zaobserwujemy znacznie słabsze niż w przypadku polaryzacji kołowej linie P i R ($\Delta J = \pm 1$) natomiast dla przejść $^1\Pi \leftarrow ^1\Sigma$ dominować będą linie Q ($\Delta J = 0$) na tle dużo słabszych linii P i R ($\Delta J = \pm 1$).

- **Metoda odwrotnego podejścia perturbacyjnego IPA**

Konstrukcja krzywych energii potencjalnej bazuje na metodzie odwrotnego podejścia perturbacyjnego (ang. Inverted Perturbation Approach - IPA), w pełni kwantowej technice, której implementacja numeryczna opracowana w naszej grupie jest szeroko stosowana do opisu potencjałów o nawet bardzo egzotycznych kształtach [53, 54]. Głównym celem w tej metodzie jest znalezienie takiej poprawki $\delta U(R)$ do przybliżonego początkowego potencjału $U_0(R)$, żeby zestaw energii własnych uzyskanych przez numeryczne rozwiązanie równania Schrödingera z takim skorygowanym potencjałem odtwarzał zmierzone w doświadczeniu wartości energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych. Jest to procedura iteracyjna, która otrzymany skorygowany potencjał $U_0(R) + \delta U(R)$, traktuje jako kolejne, dokładniejsze przybliżenie rzeczywistego potencjału. Zazwyczaj iteracje kontynuuje się do momentu, gdy rozbieżności pomiędzy obliczonymi i doświadczalnymi wartościami energii są porównywalne z niepewnością pomiarową tych drugich.

Stosując rachunek zaburzeń możemy obliczyć wpływ poprawki do potencjału $\delta U(R)$ na energię poziomów. W standardowym podejściu znana jest poprawka do potencjału a poszukiwane są poprawki do energii δE . W tym przypadku jest odwrotnie - znamy wartości poprawek do energii, będących różnicą pomiędzy wartościami zmierzonymi a obliczonymi, poszukujemy natomiast odpowiedniej poprawki do potencjału - jest to tak zwane odwrotne zagadnienie spektroskopowe.

Sam kształt potencjału $U_0(R)$ może być opisany zarówno przez potencjały modelowe np. Morse’a, Lennarda-Jonesa, Extended Morse Oscillator itp. [53] jak i funkcje mogące odtworzyć bardziej skomplikowany kształt potencjału, np. wielomiany Czebyszewa. W podejściu użytym w tej pracy potencjał jak i poprawka do niego zostały opisane w postaci zbioru punktów interpolowanych funkcją splejną (ang. cubic spline). Użycie takiej reprezentacji pozwala na przedstawienie nawet bardzo egzotycznych kształtów krzywej energii potencjalnej np. z wieloma lokalnymi minimami, zawierającej punkty przegięcia [54].

IV.5.3. Omówienie wyników badań spektroskopowych cząsteczki KCs

W publikacji [A1] przedstawiona została struktura wysoko wzbudzonych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych stanu $4^1\Sigma^+$ w cząsteczce KCs. Omówiona została również budowa układu doświadczalnego oraz użyta technika spektroskopowa.

Stan $4^1\Sigma^+$ w KCs jest przykładem elektronowego stanu wzbudzonego typu "shelf". Poszerzony kształt krzywej energii potencjalnej tego stanu jest wynikiem antyprzecięć pomiędzy sąsiadującymi stanami walencyjnymi $1\Sigma^+$ z najniższym stanem pary jonowej o tej samej symetrii. Szeroka studnia potencjału czyni ten stan atrakcyjnym kandydatem do realizacji różnych schematów spektroskopowych, pozwalających na wzbudzenie lub emisję zarówno w pobliżu wewnętrznego klasycznego punktu zwrotnego oscylatora, położonego zazwyczaj w małych odległościach międzyjądrowych, jak i zewnętrznego punktu zwrotnego, dla dużych odległości międzyjądrowych. Z tego względu poziomy oscylacyjno-rotacyjne stanu $4^1\Sigma^+$ mogą być użyte do wzbudzenia fluorescencji do niżej położonych stanów elektronowych, pozwalając na wyznaczanie krzywych energii potencjalnej tych stanów w szerokim zakresie odległości międzyjądrowych [38, 39, 44-46]. Stan ten może również posłużyć do transferu ultrazimnych cząsteczek KCs z poziomów energetycznych położonych blisko granicy dysocjacji (obsadzonych w wyniku foto- lub magnetoasocjacji) do absolutnego elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjnego stanu podstawowego [41, 43].

Po raz pierwszy doświadczalnie stan ten został częściowo scharakteryzowany przez Busevica *et. al.* [42]. W przeprowadzonym w Rydze doświadczeniu zarejestrowana została spektrometrem fourierowskim laserowo wzbudzona fluorescencja ze stanu $4^1\Sigma^+$ do położonych poniżej stanów elektronowych. Analiza zarejestrowanych sygnałów dostarczyła informacji o poziomach oscylacyjnych od $v'=2$ do $v'=74$ w stanie $4^1\Sigma^+$. Najwyższy poziom oscylacyjny zaobserwowany w tym doświadczeniu położony był ok. 226 cm^{-1} poniżej asymptoty atomowej $K(4^2S_{1/2})+Cs(5^2D_{1/2})$. Stwierdzono również brak lokalnych zaburzeń położenia poziomów energetycznych w stanie $4^1\Sigma^+$ w obserwowanym zakresie energii. Dzięki temu krzywa energii potencjalnej utworzona metodą IPA na podstawie zmierzonych energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, pozwalała na interpolowanie położenia nieobserwowanych poziomów energetycznych z taką samą dokładnością jak w przypadku poziomów wyznaczonych eksperymentalnie.

W doświadczeniu Busevica *et. al.* [42] zaobserwowano także fluorescencję ze wzbudzonych poziomów w stanie $4^1\Sigma^+$ do stanu $a^3\Sigma^+$, mimo że tego typu przejścia są wzbronione w przybliżeniu dipolowym. Autorzy wyjaśniają ten fakt obecnością oddziaływań typu spin-orbita pomiędzy stanem $4^1\Sigma^+$, a sąsiadującymi stanami $(2,3)^3\Pi$, w wyniku czego dochodzi do mieszania się funkcji falowych poziomów energetycznych obu stanów. Jednak zaskakujący jest brak obserwacji w stanie $4^1\Sigma^+$ lokalnych zaburzeń cechujących się zmianami położenia poszczególnych poziomów rotacyjnych w ramach danego przejścia oscylacyjnego, będących wynikiem bezpośredniego oddziaływania z najbliższym poziomem oscylacyjnym stanu $2^3\Pi$ lub $3^3\Pi$. Tego typu efekt zaobserwowany został np. dla oddziaływań pomiędzy stanami $A(2)^1\Sigma^+$ i $b(1)^3\Pi$ w KCs. W powyższym doświadczeniu nie został jednak zbadany systematycznie obszar energetyczny dla poziomów oscylacyjnych $v'>70$, w którym,

zgodnie z wynikami obliczeń *ab initio* opublikowanych w pracach Korek *et. al.* [35, 36], można by było zauważyć wpływ obecności poziomów energetycznych stanu $3^3\Pi$, mogących powodować tego typu lokalne zaburzenia, na położenia poziomów energetycznych w stanie $4^1\Sigma^+$. Mieszanie się funkcji falowych poziomów energetycznych obu stanów powinno umożliwić obserwacje przejść pomiędzy stanem podstawowym, a stanem $3^3\Pi$, podobnie jak to miało miejsce w przypadku stanów $A(2)^1\Sigma^+$ i $b(1)^3\Pi$ w cząsteczce KCs.

Analiza rozkładu wartości czynników Francka-Conдона, obliczonych na postawie teoretycznych krzywych energii potencjalnej, pozwalała przypuszczać, że możliwa będzie obserwacja poziomów energetycznych położonych blisko granicy dysocjacji w stanie $4^1\Sigma^+$ przy przejściach z nisko wzbudzonych poziomów oscylacyjnych ($v'' \geq 4$) stanu podstawowego. Informacje o tego typu przejściach są szczególnie cenne w przypadku prób otrzymania głęboko związanej cząsteczki KCs bezpośrednio w procesie fotoasocjacji, natomiast informacje o poziomach położonych w pobliżu granicy dysocjacji powinny umożliwić wyznaczenie współczynników dyspersyjnych opisujących dalekozasięgową część oddziaływania pomiędzy atomami potasu i cezu. Powyższe tezy stanowiły główną przesłankę do kontynuacji badań struktury poziomów energetycznych tego stanu.

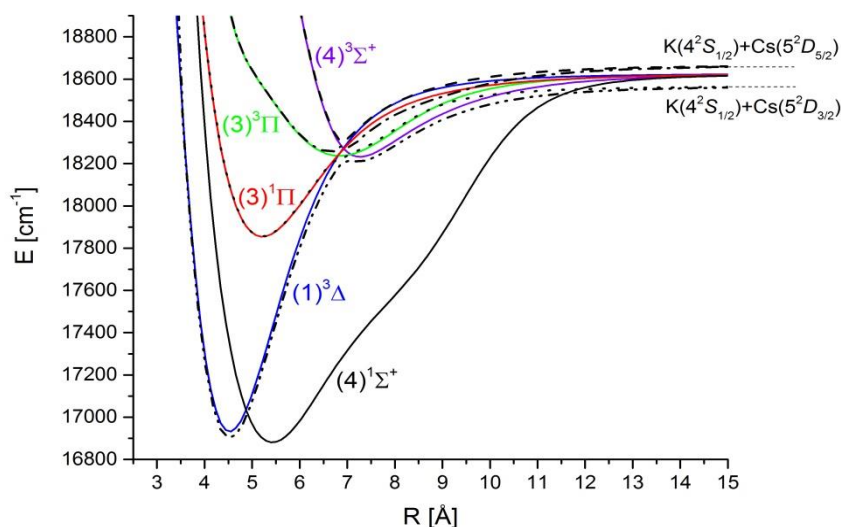
W przeprowadzonym przeze mnie doświadczeniu położenie poziomów energetycznych w stanie $4^1\Sigma^+$ zostało wyznaczone na podstawie analizy widma wzbudzenia $4^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ zarejestrowanego z wykorzystaniem techniki laserowego znakowania poziomów (PLS). Wiązka próbkująca o niskim natężeniu generowana była przez impulsowy laser barwnikowy własnej konstrukcji, pompowany przez laser excimerowy (Light Machinery IPEX-848). Długość fali lasera próbkującego dostrojona była do przejść pomiędzy poziomami oscylacyjnymi w stanie podstawowym a nisko wzbudzonymi poziomami oscylacyjnymi w stanie $4^1\Sigma^+$, których położenie znane było z wcześniejszych pomiarów [42]. Długość fali wiązki pompującej, generowanej przez laser impulsowy Lumonix HD500, przestrajana była w zakresie od 569.8 nm do 564.4 nm ($17550 \div 18300 \text{ cm}^{-1}$). Zakres ten odpowiadał przejściom ze stanu podstawowego do wysoko wzbudzonych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w stanie $4^1\Sigma^+$. Kalibracja bezwzględnej długości fali wiązki pompującej podczas przestrajania oparta była na okresowym odczycie wskazań falomierza WS7 firmy HighFnesse, natomiast liniowość skanowania kontrolowana była poprzez rejestrację prążków transmisyjnych z etalonu Fabry-Pérot o długości 0.5 cm. Niepewność wyznaczenia liczby falowej wiązki pompującej tą metodą wynosiła poniżej 0.05 cm^{-1} . Długość fali lasera próbkującego kontrolowana była przez ten sam falomierz.

W pomiarach PLS rejestrowano sygnały dla przejść z poziomów $v''=4-6$ w stanie podstawowym do kolejnych poziomów oscylacyjnych w stanie $4^1\Sigma^+$. W trakcie wieloetapowej analizy zarejestrowanych sygnałów wszystkie zaobserwowane linie spektroskopowe zostały przypisane do przejść pomiędzy tymi dwoma stanami ($4^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$). Na podstawie otrzymanych danych uzyskano informację o położeniu 570 poziomów energetycznych w stanie $4^1\Sigma^+$, w większości nie obserwowanych we wcześniejszym doświadczeniu. Najwyżej zaobserwowany poziom oscylacyjny $v'=91$ położony był ok. 27 cm^{-1} poniżej energii asymptoty atomowej, a jego klasyczny zewnętrzny punkt zwrotny znajdował się w odległości ok. 12.6 Å i nie przekroczył wartości promienia LeRoy'a (ok. 15.1 Å), w związku z czym do opisu

dalekozasięgowej części oddziaływania pomiędzy atomami K i Cs wykorzystano wartości współczynników dyspersyjnych z obliczeń *ab initio* [55].

Ostatecznie w oparciu o zgromadzone informacje o położeniu ponad 2200 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych uzyskane w obu doświadczeniach oraz wartości współczynników dyspersyjnych C_6 i C_8 pochodzących z obliczeń *ab initio* została skonstruowana empiryczna krzywa energii potencjalnej stanu $4^1\Sigma^+$ przy wykorzystaniu metody IPA. Wartości energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych obliczonych z użyciem empirycznej krzywej energii potencjalnej zgadzały się z wartościami zmierzonymi w doświadczeniu w granicach błędu pomiarowego dla wszystkich zaobserwowanych poziomów energetycznych w stanie $4^1\Sigma^+$. Świadczy to o braku mierzalnych lokalnych zaburzeń w obserwowanym zakresie przejść, jednocześnie nie potwierdzając przewidywań teoretycznych co do ich występowania. Można zatem przyjąć, że oddziaływania pomiędzy stanem $4^1\Sigma^+$ a sąsiadującymi stanami powodują raczej globalne „regularne” przesunięcia wszystkich poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w stanie $4^1\Sigma^+$ i pozwala nadal opisać ten stan za pomocą efektywnej krzywej energii potencjalnej. Taka krzywa pozwala zreprodukować po rozwiązaniu radialnego równania Schrödingera energie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w stanie $4^1\Sigma^+$.

Inaczej wygląda sytuacja w przypadku stanu $3^1\Pi$ skorelowanego z tą samą asymptotą atomową $K(4^2S)+Cs(5^2D)$ co stan $4^1\Sigma^+$ (Rys. 3). Występowanie silnych oddziaływań zarówno globalnych jak i lokalnych pomiędzy stanem $3^1\Pi$, a sąsiadującymi stanami o multipletowości trypletowej, zostało potwierdzone w pracach badawczych, których **wyniki zostały przedstawione w publikacji [A2] z 2022 roku**. Przeprowadzenie tych badań wymagało zmodyfikowania zarówno stosowanych

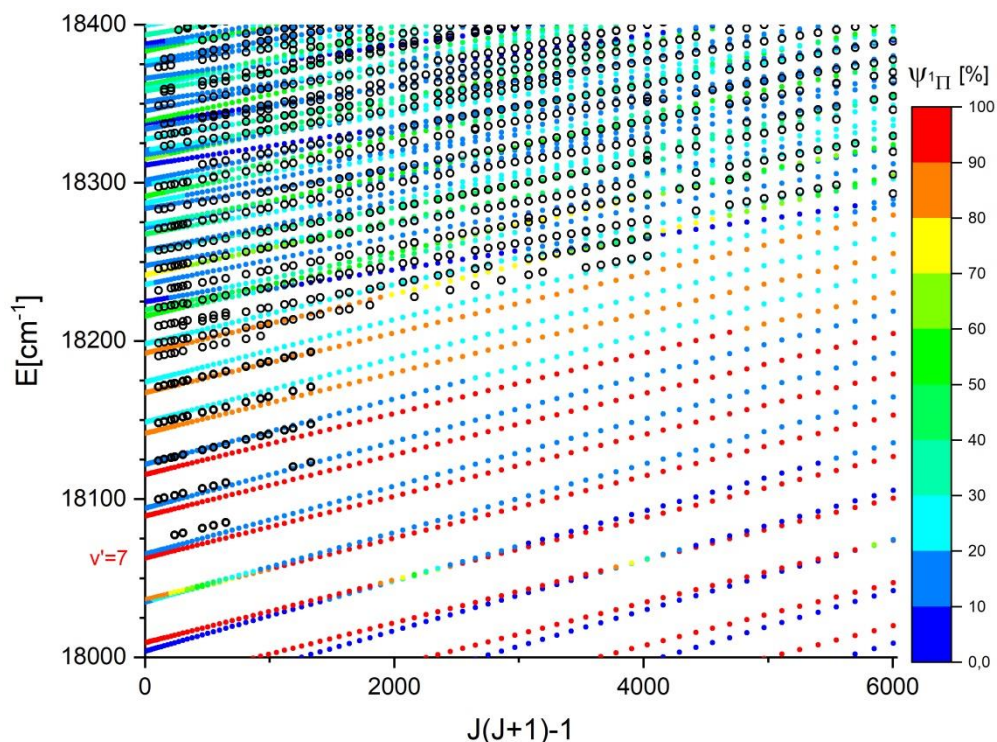


Rys. 3 Obliczone krzywe energii potencjalnej dla przypadku Hunda (a) zbieżne do asymptoty $K(4^2S)+Cs(5^2D)$ (linia ciągła) oraz Hunda (c) $\Omega=1$ dysocjujące do $K(4^2S)+Cs(5^2D_{1/2,3/2})$ (linia przerywana). Obliczenia wykonała grupa prof. O.Dulieu.

technik pomiarowych i metod analizy, jak i współpracy z grupą wykonującą obliczenia *ab initio*. W pomiarach spektroskopowych metodą PLS wykorzystano jednodomowy laser do znakowania poziomów, metodę rejestracji widm komplementarnych oraz analizę wielokanałową opartą na wynikach najnowszych obliczeń *ab initio*. Szczegóły zastosowanych technik pomiarowych oraz analizy danych zostały przedstawione

szczegółowo w pracach [A3-A9], które historycznie poprzedzały omawianą pracę [A2].

Pomiary wykonano techniką PLS, wykorzystując do znakowania poziomów w stanie podstawowym przejścia $4^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ oraz $1^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$. Taki dobór znakowań pozwolił na efektywne obserwowanie zarówno poziomów energetycznych o parzystości e jak i f [52]. Zakres spektralny w jakim przestrajany był laser pompujący (17500 cm^{-1} - 18600 cm^{-1}) obejmował przejścia pomiędzy stanem podstawowym a stanem $3^1\Pi$. W zarejestrowanych widmach zaobserwowano układ linii P, Q i R, co w przypadku wystąpienia schematu Hunda (a), dla sprzężenia momentów pędu w cząsteczce, wskazuje na przejścia do stanu $^1\Pi$. Jednak dla obszaru powyżej 18200 cm^{-1} odnotowano większą liczbę linii spektralnych, niż wynikałoby to z obecności przejść do pojedynczego stanu elektronowego. Taki sam układ linii spektralnych występuje dla przejść $\Omega=1 \leftarrow \Omega=0^+$ w przypadku sprzężenia Hunda (c). Według przewidywań teoretycznych [36], uwzględniających silne oddziaływanie spin-orbita, w tym obszarze powinniśmy obserwować przejścia do stanu $\Omega=0^+$ ($4^1\Sigma^+$) oraz stanów $8,9,10,11\Omega=1$, będących składowymi stanów: $1^3\Delta$, $3^1\Pi$, $3^3\Pi$ i $4^3\Sigma^+$ (Rys. 3). Przejścia do stanu $4^1\Sigma^+$ ($\Omega=0^+$) zostały zidentyfikowane na podstawie wyników przedstawionych w pracy [A1]. Rozkład pozostałych linii spektralnych wskazywał na obecność przejść do jednego stanu $\Omega=1$ w obszarze poniżej 18200 cm^{-1} i czterech stanów $\Omega=1$ powyżej tej energii, czyli obserwacja niektórych stanów staje się możliwa dopiero w obszarze występowania stanu $3^1\Pi$. Wskazuje to na sytuację, w której przejścia do stanów $\Omega=1$, odpowiadających w przypadku sprzężenia Hunda (a) stanom trypletowym, nie mogą być obserwowane bez zmieszania funkcji falowych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych danego stanu trypletowego z funkcjami falowymi poziomów stanu $3^1\Pi$, z którego jako jedyne mogą „pożyczyć” moment dipolowy przejścia. Hipoteza ta wyjaśniałaby, dlaczego przejścia do stanu $8\Omega=1$ (będącego składową stanu $1^3\Delta$) nie były widoczne poniżej energii wzbudzenia 18200 cm^{-1} . Weryfikacja tej hipotezy była możliwa dzięki wsparciu ze strony teoretyków, którzy wykonali obliczenia *ab initio* dzięki przeprowadzeniu analizy wielokanałowej, której idea została omówiona szczegółowo w pracy [A5]. Znane z literatury rezultaty obliczeń [36] były niewystarczające do tego celu, ze względu na brak informacji o diagonalnych i nediagonalnych elementach macierzowych opisujących oddziaływanie spin-orbita, które w tym przypadku pełnią dominującą rolę w oddziaływaniach pomiędzy stanami. Grupa prof. O. Dulieu wykonała nowe obliczenia, dostarczając niezbędnych informacji do dalszej analizy. Dużą dokładność otrzymanych wyników *ab initio* potwierdziła zgodność kształtu pomiędzy obliczoną a wyznaczoną empirycznie krzywą energii potencjalnej stanu $4^1\Sigma^+(\Omega=0^+)$. Korzystając z wyników obliczeń grupy prof. O. Dulieu wykonano symulacje położenia poziomów energetycznych dla wszystkich stanów jednocześnie, uwzględniając ich wzajemne oddziaływania. Obliczono również procentowy udział funkcji falowej stanu $3^1\Pi$ w funkcjach falowych poszczególnych poziomów energetycznych stanów trypletowych po uwzględnieniu oddziaływania spin-orbita pomiędzy stanami $3^1\Pi, 3^3\Pi, 4^3\Sigma^+$ i $1^3\Delta$ (Rys. 4).



Rys. 4 Stopień mieszania funkcji falowych pomiędzy poziomami stanu $3^1\Pi$ i poziomami sąsiednich stanów, wyrażony przez udział funkcji falowej Ψ stanu $3^1\Pi$, obliczony w uproszczonym modelu wielokanałowym. Kółka otwarte oznaczają eksperymentalnie zaobserwowane energie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych.

Wyniki symulacji potwierdziły stawianą hipotezę, że ze względu na małe mieszanie się funkcji falowych stanu $3^1\Pi$ z $1^3\Delta$ w obszarze poniżej 18200 cm^{-1} możemy w opisie poziomów energetycznych zaniedbać oddziaływania spin-orbita (przypadek sprzężenia Hunda (a)), co tłumaczy także brak obserwacji poziomów energetycznych należących składowej $\Omega=1$ stanu $1^3\Delta$ w tym obszarze. Silne oddziaływanie spin-orbita zostało potwierdzone dla obszaru powyżej 18200 cm^{-1} . Powoduje ono, że funkcje falowe obserwowanych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych są mieszanką funkcji falowych stanów $3^1\Pi$, $3^3\Pi$, $4^3\Sigma^+$ i $1^3\Delta$. Do opisu tego obszaru spektralnego bardziej odpowiednie jest sprzężenie Hunda (c). Z tego względu w doświadczeniu możliwa była obserwacja przejść do składowych $\Omega=1$ czterech stanów trypletowych w tym obszarze.

Wszystkie linie spektralne zostały zarejestrowane dla przejść z poziomu oscylacyjnego $v''=0$ w stanie podstawowym, a zakres obserwowanych poziomów energetycznych w stanach wzbudzonych rozpoczynał się od głęboko związanego poziomu oscylacyjnego $v'=7$ w stanie $3^1\Pi$ ($9\Omega=1$) aż do granicy dysocjacji stanów $8,9\Omega=1$. Taki rodzaj oddziaływań, powodujący mieszanie się funkcji falowych stanów singletowych i trypletowych, może być wykorzystany w procesie optycznego transferu ultrazimnych cząsteczek KCs do absolutnego oscylacyjno-rotacyjnego stanu podstawowego. Możliwy schemat otrzymywania cząsteczek w tym stanie mógłby polegać na wstępnym wytworzeniu cząsteczek KCs w słabo związanym stanie o charakterze trypletowym ($a^3\Sigma^+$), np. w procesie magnetoasocjacji, z którego następnie mogłyby zostać wzbudzone do składowych $\Omega=1$ stanów $3^3\Pi$ lub $4^3\Sigma^+$, dla których zachodzą silne oddziaływania ze stanem $3^1\Pi$. Domieszka funkcji falowych stanu $3^1\Pi$, którego wewnętrzny punkt zwrotny leży w tej samej odległości międzyjądrowej co punkt zwrotny poziomu $v''=0$ w stanie $X^1\Sigma^+$, pozwalałaby na

transfer ze stanu wzbudzonego do absolutnego stanu podstawowego. Przeprowadzone pomiary pozwalają stwierdzić, że wszystkie zaobserwowane poziomy teoretycznie pozwalają na tego typu transfer cząsteczek do absolutnego elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnego stanu podstawowego. Jednak w celu określenia wydajności dla poszczególnych przejść konieczne jest wykonanie pełnej analizy deperturbacyjnej obejmującej wszystkie pięć stanów : $4^1\Sigma^+$, $1^3\Delta$, $3^1\Pi$, $3^3\Pi$ i $4^3\Sigma^+$.

W pracy [A3] zostały przedstawione wyniki badań struktury energetycznej cząsteczki KCs w zakresie spektralnym 21000 cm^{-1} - 23000 cm^{-1} . W tym obszarze spektralnym, zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, powinny zostać zaobserwowane przejścia pomiędzy stanem podstawowym a stanami $7^1\Sigma^+$ oraz $4^1\Pi$. Na podstawie dalszej analizy rezultatów obliczeń *ab initio* można wnioskować o dużym prawdopodobieństwie wystąpienia globalnych jak i lokalnych zaburzeń w wyniku oddziaływań z sąsiadującymi stanami trypletowymi $(6,7)^3\Sigma^+$, $(4,5)^3\Pi$ oraz $2^3\Delta$.

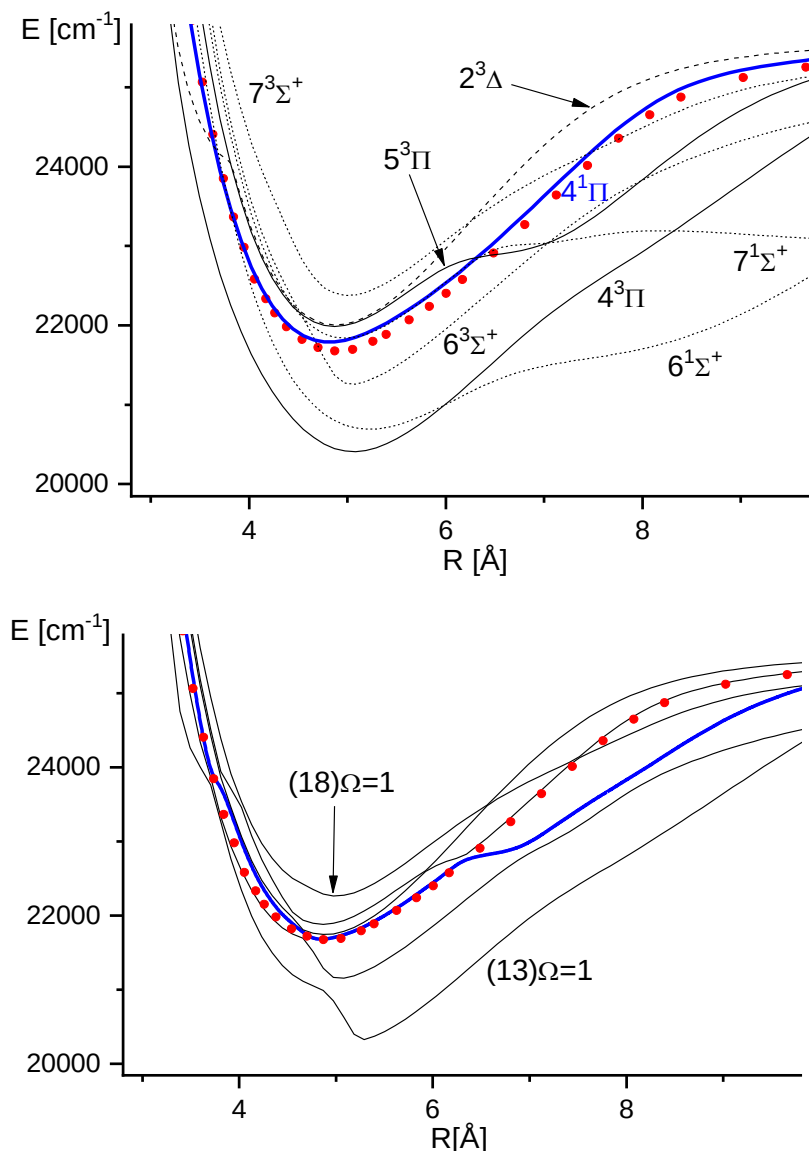
W przeprowadzonym w warszawskim laboratorium doświadczeniu wykorzystano ten sam układ doświadczalny i metodę pomiaru (PLS) jak w pracy [A1]. Do kalibracji długości fali lasera pompującego użyto linii spektralnych z widma optogalwanicznego neonu i argonu, rejestrowanych jednocześnie w trakcie przestrajania lasera, oraz okresowego odczytu długości fali z falomierza WS7. Długość fali lasera próbującego dostrojona była do przejść pomiędzy stanami $4^1\Sigma^+$ i $X^1\Sigma^+$. Użyty do wytworzenia wiązki próbującej impulsowy laser barwnikowy własnej konstrukcji cechował się szerokością spektralną generowanego światła ok. 0.5 cm^{-1} , co w połączeniu z relatywnie małą wartością stałej rotacyjnej i oscylacyjnej w stanie $4^1\Sigma^+$ skutkowało tym, że dla ustalonej długości fali znakowane było jednocześnie do kilkunastu poziomów energetycznych w stanie podstawowym. Przełożyło się to na dosyć złożony obraz zarejestrowanego sygnału spektroskopowego. Na potrzeby analizy wykonanych pomiarów opracowałem metodę zwiększającą selektywność znakowanych poziomów bez konieczności modyfikacji układu doświadczalnego. Polegała ona na rejestracji dwóch widm, w których znakowany był ten sam poziom oscylacyjno-rotacyjny w stanie podstawowym z wykorzystaniem różnych długości fali lasera próbującego – odpowiada to przejściom z danego poziomu oscylacyjno-rotacyjnego w stanie podstawowym do różnych poziomów w stanie $4^1\Sigma^+$. Dzięki temu poziomy oscylacyjno-rotacyjne znakowane dodatkowo w obu pomiarach w stanie podstawowym były różne. Wymnożenie przez siebie otrzymanych widm powodowało, że w końcowym widmie obecne były tylko linie spektralne odpowiadające przejściom z pojedynczego, wspólnego dla obu widm, poziomu oscylacyjno-rotacyjnego w stanie podstawowym. Na podobnej zasadzie możliwe jest wykorzystanie sytuacji, gdy w dwóch widmach obserwujemy przejścia z poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w stanie podstawowym mających tę samą liczbę rotacyjną, a różne liczby oscylacyjne. Przed wymnożeniem wystarczy wówczas przesunąć zarejestrowane wartości energii o różnicę energii pomiędzy poziomami oscylacyjnymi wyznakowanymi w obu widmach. Jako potencjalną wadę tej metody można uznać dwukrotne wydłużenie czasu potrzebnego do wykonania pomiarów (dwa komplementarne skany). Jednak nie jest to czas stracony, gdyż każdy pomiar, oprócz powtórzenia informacji dotyczących energii przejść zaczynających się z tego samego poziomu energetycznego w stanie podstawowym, zawiera również informacje wynikające z obecności linii odpowiadających przejściom z dodatkowo wyznakowanych poziomów. Dzięki znajomości krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego oraz wstępnej znajomości krzywej stanu $4^1\Sigma^+$ można w następnym kroku analizy dnych

zidentyfikować te linie i przypisać odpowiednie liczby kwantowe pozostałym zarejestrowanym przejściom.

W badanym obszarze spektralnym, przy liniowej polaryzacji wiązki pompującej, zaobserwowano dominujące linie Q w zarejestrowanych sygnałach, co zgodnie z regułami wyboru dla metody PLS [52] jednoznacznie określiło symetrię badanego stanu wzbudzonego jako $^1\Pi$ ($\Omega=1$ w przypadku sprzężenia Hunda (c)). Zgodnie z przewidywaniami obserwowane linie spektralne odpowiadały przejściom pomiędzy stanem podstawowym a stanem $4^1\Pi$. Łącznie w danych eksperymentalnych zidentyfikowano 3267 linie spektralne, na podstawie których wyznaczono położenie 1992 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w stanie $4^1\Pi$. Przy ustaleniu numeracji oscylacyjnej poziomów energetycznych w stanie wzbudzonym najniższemu obserwowanemu doświadczałnie poziomowi oscylacyjnemu przypisano wartość $v'=0$ a najwyższemu $v'=19$. W późniejszym etapie przyjęta numeracja została potwierdzona poprzez analizę natężeń linii w zależności od liczby oscylacyjnej w zarejestrowanych sygnałach w stosunku do wartości przewidywanych na podstawie rozkładu czynników Francka-Condon. Czynniki Francka-Condon obliczane były w oparciu o krzywą energii potencjalnej stanu $4^1\Pi$ konstruowaną przy założonej numeracji oscylacyjnej.

Próby opisanie wartości energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych z wykorzystaniem współczynników Dunhama ukazały szereg różnic pomiędzy wartościami energii obliczonych na podstawie uzyskanych współczynników od tych zmierzonych w eksperymencie. Różnice sięgały kilku cm^{-1} w przypadku poszczególnych poziomów rotacyjnych w ramach danego poziomu oscylacyjnego, a ich rozkład był charakterystyczny dla zaburzeń lokalnych. Zaobserwowano też przesunięcie całych poziomów oscylacyjnych ($v'=0, 1, 11$ i 12), sięgające kilkunastu cm^{-1} względem wartości obliczonej z otrzymanych współczynników Dunhama. Przyczyną tak dużych rozbieżności mogą być silne zaburzenia, powodujące przesunięcie całego układu poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w wyniku oddziaływania z sąsiadującymi stanami elektronowymi lub nieadekwatność użytego modelu. Współczynniki Dunhama poprawnie opisują sytuację, gdy krzywa energii potencjalnej stanu jest „regularna” tzn. zbliżona kształtem do potencjału Morse’a. Na podstawie wyników obliczeń *ab initio* można stwierdzić, że dla stanu $4^1\Pi$ warunek ten jest spełniony w przypadku opisu z użyciem sprzężenia Hunda (a). Jednak gdy w obliczeniach zostaną uwzględnione oddziaływania spin-orbita i mamy do czynienia ze sprzężeniem Hunda (c), krzywa energii potencjalnej stanu $15\Omega=1$ (alternatywny zapis: $4^1\Pi_1$) ma nieregularny kształt, w związku z czym użycie współczynników Dunhama jest nieadekwatne. W tej sytuacji do konstrukcji krzywej energii potencjalnej została wykorzystana metoda IPA, a potencjał został przedstawiony w formie zbioru punktów. Ze względu na obecność dużej liczby lokalnie zaburzonych poziomów, podczas konstrukcji potencjału zamiast odrzucić zaburzone poziomy, zastosowałem strategię dopasowania krzywej do wszystkich danych, ale z odpowiednimi wagami. W skrócie, zamiast wyłączać niektóre, arbitralnie wybrane poziomy z danych wejściowych jako zaburzone, zmniejszyliśmy wpływ tych poziomów na dopasowanie poprzez określenie wagi każdego z nich w taki sposób, aby wpływ poziomu zaburzonego na dopasowanie malał wraz ze wzrostem wartości jego residuum [56]. W rezultacie wyniki kwantowo-mechaniczne obliczeń energii własnych otrzymanego potencjału odtwarzały energie poziomów oscylacyjnych $v'=2-10$ i $v'=13-19$ z odchyleniem standardowym 0.6 cm^{-1} . W przypadku pozostałych

poziomów tj. $v'=0, 1, 11, 12$, zaobserwowano odchyłki wartości energii obliczonych z wykorzystaniem otrzymanej krzywej energii potencjalnej od danych eksperymentalnych zbliżone wartością do odchyłek od wartości obliczanych z współczynników Dunhama. Świadczy to o przesunięciu wymienionych poziomów oscylacyjnych w wyniku oddziaływania z poziomami energetycznymi sąsiadujących stanów, a nie wynika z nieregularnego kształtu krzywej energii potencjalnej tego stanu. Tę hipotezę potwierdza również porównanie kształtu otrzymanego potencjału z wynikami obliczeń *ab initio* dla przypadku sprzężeń Hunda (a) i (c) (Rys. 5). Z porównania tego wyniku, że otrzymana eksperymentalnie krzywa energii



Rys. 5 Porównanie kształtu doświadczalnej krzywej energii potencjalnej stanu $4^1\Pi$ (czerwone punkty) z rezultatami obliczeń *ab initio* wykonanymi z założeniem sprzężenia momentów pędów Hunda (a) [35] (panel górny) i Hunda (c) [36] (panel dolny).

potencjalnej nie podąża za skomplikowanym schematem antyprzecięć przewidywanych w przypadku obliczeń związanych z przypadkiem sprzężenia Hunda (c), a jej kształt jest zbliżony do krzywej energii potencjalnej stanu $4^1\Pi$ uzyskanej w obliczeniach w przypadku sprzężenia Hunda (a). Obserwowane poziomy oscylacyjne $v'=0,1$ położone są w obszarze przecięcia się krzywych energii potencjalnej stanów $6^3\Sigma^+$ i $4^1\Pi$ (odpowiednio antyprzecięcia stanów 14 i 15 $\Omega=1$ w

przypadku sprzężenia Hunda (c)), co może skutkować tak znacznym przesunięciem tych poziomów w wyniku oddziaływania typu spin-orbita. Ze względu na obecność tak licznych zaburzeń dokładniejszy opis energii obserwowanych poziomów został uzyskany poprzez wyznaczenie stałych spektroskopowych G_v , B_v , D_v dla każdego poziomu oscylacyjnego osobno, co zmniejszyło maksymalne odstępstwa przewidywań położenia linii od wartości zmierzonych w doświadczeniu z ponad 13 cm^{-1} do 2 cm^{-1} . Dla zastosowań wymagających większych dokładności niż oferują przedstawione modele, do artykułu została dołączona lista energii zaobserwowanych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych.

Podsumowując, w badanym obszarze spektralnym zidentyfikowano głównie linie spektroskopowe odpowiadające przejściom pomiędzy stanem podstawowym a stanem $4^1\Pi$. Na podstawie tych obserwacji została po raz pierwszy wyznaczona krzywa energii potencjalnej tego stanu. Odnotowano też obecność dodatkowych linii spektralnych, w większości odpowiadających przejściom pomiędzy stanem podstawowym a stanami trypletowymi, oddziałującymi z stanem $4^1\Pi$. W zarejestrowanych widmach nie stwierdzono natomiast obecności linii spektralnych odpowiadających przejściom $7^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$. Jedną z najbardziej prawdopodobnych przyczyn braku takich linii spektralnych w widmach może być mała wartość dipolowego momentu przejścia pomiędzy tymi stanami, gdyż przewidywana wartość czynników Francka-Condon jest porównywalna z wartościami dla przejść $4^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$. Do kompleksowego opisu energii zaobserwowanych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w stanie $4^1\Pi$ niezbędny jest wielokanałowy model, uwzględniający oddziaływania pomiędzy sąsiadującymi stanami. Planowana jest budowa takiego modelu we współpracy z grupą prof. A. Pashova.

W pracy [A4] przedstawiono pierwszą doświadczalną obserwację struktury energetycznej stanu $6^1\Sigma^+$. Na podstawie obliczeń *ab initio* przewidywany jest nieregularny kształt krzywej energii potencjalnej tego stanu, wynikający z antyprzecięć ze stanami o tej samej symetrii. Porównanie wyników obliczeń *ab initio* z danymi doświadczalnymi przy tak złożonym kształcie krzywej energii potencjalnej daje szczególną możliwość weryfikacji jakości metod obliczeniowych.

Pomiary wykonano z użyciem metody PLS, a układ doświadczalny został nieznacznie zmodyfikowany względem użytego we wcześniejszych badaniach. Główną zmianą było wykorzystanie do generacji wiązki próbkującej, oprócz używanego wcześniej impulsowego lasera barwnikowego o częstotliwości światła dostrojonej przejść $B(1)^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$, jednomodowego pierścieniowego lasera barwnikowego (Coherent 899-21). Długość fali światła lasera barwnikowego była aktywnie stabilizowana z wykorzystaniem falomierza WS7. Zastosowanie wąskiego spektralnie światła z lasera pierścieniowego, o częstotliwości dostrojonej do przejść $4^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$, pozwoliło na znakowanie pojedynczych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w stanie podstawowym. Dzięki temu analiza zarejestrowanych sygnałów była dużo prostsza w stosunku do sytuacji, gdy laser impulsowy znakował od kilku do kilkunastu poziomów jednocześnie. Obecność w zarejestrowanych sygnałach przejść z jednego tylko poziomu w stanie podstawowym okazała się kluczowa przy interpretacji złożonego układu linii spektralnych. W związku z nieregularnym kształtem krzywej energii potencjalnej odległość pomiędzy poziomami oscylacyjnymi w tym stanie jest mocno zmienna. W pobliżu minimum potencjału, gdzie jest on

stosunkowo wąski, z obliczeń teoretycznych wynika, że kolejne poziomy będą oddalone od siebie o około 40 cm^{-1} . W rejonie pierwszej półki (shelfu) na zewnętrznej gałęzi potencjału obliczona odległość pomiędzy poziomami zmniejsza się do ok. 20 cm^{-1} , natomiast ponad barierą wewnętrzną, w najszerszej części studni, zmniejsza się ona dalej do ok. 10 cm^{-1} . Jednak w zarejestrowanych sygnałach PLS odnotowano większą nieregularność w odległościach pomiędzy liniami spektralnymi, niż mogłoby to wynikać z otrzymanego w wyniku obliczeń *ab initio* kształtu krzywej energii potencjalnej stanu $6^1\Sigma^+$. Ponadto liczba zaobserwowanych linii spektralnych dla przejść z pojedynczego poziomu w stanie podstawowym mogła być wytłumaczona jedynie obserwacją przejść do więcej niż jednego stanu wzbudzonego. Z obliczeń *ab initio* [35] wynika, że w badanym obszarze spektralnym oprócz stanu $6^1\Sigma^+$ znajdują się stany $4^3\Pi$ i $5,6^3\Sigma^+$, do których przejścia ze stanu podstawowego są nominalnie wzbronione w przypadku sprzężenia momentów pędu Hunda (a). Jednak obliczenia wykonane dla przypadku sprzężenia Hunda (c) [36] przewidują możliwość obserwacji przejść ze stanu podstawowego $1\Omega=0^+$ ($X^1\Sigma_0^+$) do stanów $9,10\Omega=0^+$ ($6^1\Sigma_0^+$, $4^3\Pi_0^+$) oraz $12,13,14\Omega=1$ ($4^3\Pi_1$, $5^3\Sigma_1^+$ i $6^3\Sigma_1^+$). W przypadku przejść pomiędzy stanami $\Omega=1\leftarrow\Omega=0^+$ zgodnie z regułami wyboru w zarejestrowanych sygnałach PLS powinny być obecne linie spektralne gałęzi P, Q i R, natomiast w przypadku przejść pomiędzy stanami $\Omega=0^+\leftarrow\Omega=0^+$ jedynie linie P i R. Jak pokazano to w pracy [52], wykorzystanie do znakowania poziomów w stanie podstawowym przejść $^1\Sigma^+\leftarrow^1\Sigma^+$ nie jest optymalną konfiguracją PLS do obserwacji linii Q, gdyż natężenie tych linii jest wówczas bardzo małe. W celu potwierdzenia braku linii Q z powodu reguł wyboru a nie warunków doświadczalnych, wykonano pomiary z wiązką znakującą dostrojoną do przejść $B(1)^1\Pi\leftarrow X^1\Sigma^+$ oraz liniową polaryzacją wiązki pompującej. W tej konfiguracji metody PLS, jeżeli tylko występują linie Q, to ich natężenie jest ok. 4 razy większe niż linii P i R [52]. Mimo tak sprzyjających warunków ponownie nie stwierdzono w zarejestrowanych widmach obecności linii Q. Świadczy to o tym że obserwowany układ linii spektralnych wynika z obecności oddziaływań pomiędzy stanem $6^1\Sigma^+$, a składową $\Omega=0^+$ sąsiadującego stanu o trypletowej multipletowości.

W zarejestrowanych widmach zidentyfikowano 1611 linii odpowiadających przejściom ze stanu podstawowego do stanu $6^1\Sigma^+$, co przełożyło się na wyznaczenie energii 1028 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych dla 41 poziomów oscylacyjnych o rotacyjnej liczbie kwantowej z zakresu $J' = 28\div 141$ w głównym izotopologu $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$. Ze względu na niekorzystny rozkład czynników Francka-Conzona i obecność silnych zaburzeń nie było możliwe zarejestrowanie przejść do najniższych poziomów oscylacyjnych stanu $6^1\Sigma^+$, co uniemożliwiło bezpośrednie wyznaczenie absolutnej numeracji oscylacyjnej poziomów energetycznych w tym stanie. Dlatego też przyjęta numeracja opiera się wyłącznie na porównaniu obserwowanych pozycji minimów natężenia linii spektralnych w kilku progresjach oscylacyjnych z przewidywanymi na podstawie wartości czynników Francka-Conzona, obliczonych na podstawie znanego potencjału stanu podstawowego i szeregu potencjałów hipotetycznych, konstruowanych dla stanu badanego przy użyciu metody IPA, dla różnych numeracji oscylacyjnych poziomów w stanie $6^1\Sigma^+$. Ze względu na obecność zaburzeń w przypadku wielu poziomów oscylacyjno-rotacyjnych badanego stanu, w konstrukcji krzywej energii potencjalnej wykorzystano omówioną uprzednio metodę dopasowania z wagami [56]. Uzyskano w ten sposób szereg krzywych energii potencjalnej, które przy różnej numeracji oscylacyjnej pozwalały na odtworzenie

położenia obserwowanych poziomów z tą samą dokładnością. W procesie porównania najlepszą zgodność rozkładu minimów natężeń linii, uzyskano przy numeracji oscylacyjnej $v'=6-46$ obserwowanych poziomów w stanie $6^1\Sigma^+$, niemniej jednak przesunięcie tej numeracji o $\Delta v'=\pm 1$ nie może być w pełni wykluczone.

Kształt otrzymanej krzywej energii potencjalnej jest najbardziej zbliżony z wynikiem obliczeń wykonanych przy założeniu sprzężenia Hunda (a) i z tego względu badany stan został określony jako $6^1\Sigma^+$. Tutaj należy podkreślić dużą zbliżność kształtu potencjału teoretycznego i doświadczalnego, gdyż obserwowane różnice były rzędu 100 cm^{-1} , przy występujących zazwyczaj różnicach kilkuset cm^{-1} . Pokazuje to wysoką jakość przedstawionych w publikacji Korek *et.al.* [35] obliczeń *ab initio* dla tak skomplikowanego kształtu krzywej energii potencjalnej.

Otrzymane dane doświadczalne pozwalają również na zgrubne określenie właściwości stanu elektronowego odpowiedzialnego za większość zaburzeń w stanie $6^1\Sigma^+$. Pojawiający się typowy wzorec zaburzeń pozwala na ustalenie energii dwóch następujących po sobie poziomów zaburzających oraz oszacowanie wartości stałej rotacyjnej $B_0 \approx 0.020\text{ cm}^{-1}$ i odstępu pomiędzy poziomami oscylacyjnymi $G_v \approx 40\text{ cm}^{-1}$ w stanie zaburzającym. Obydwie wartości są w dobrej zgodności z przewidywaniami teoretycznymi [35] dla poziomów o $v' > 20$ w stanie $4^3\Pi$ ($G_v \approx 40,5\text{ cm}^{-1}$, $B_0 = 0.022\text{ cm}^{-1}$).

Pierwsza doświadczalna charakteryzacja stanu $6^1\Sigma^+$ pozwoliła na identyfikację 1028 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, należących do tego stanu. Są one położone w zakresie spektralnym, w którym oddziaływania z sąsiednimi stanami trypletowymi były na tyle słabe, że umożliwiły ich jednoznaczne przypisanie. Dane eksperymentalne zostały opisane jednokanałowym (adiabatycznym) modelem, w którym odchylenia pomiędzy zmierzonymi a obliczonymi z modelu wartościami energii sięgały w pojedynczych przypadkach kilku cm^{-1} . Jest to wartość znacznie przekraczająca niepewność pomiarową (0.1 cm^{-1}), z jaką te poziomy zostały wyznaczone. Dalsza analiza danych doświadczalnych wymaga opracowania i użycia modelu wielokanałowego, uwzględniającego informacje o kształtach krzywych energii potencjalnej wszystkich oddziałujących stanów w tym obszarze spektralnym oraz rodzaju i sile oddziaływań pomiędzy nimi.

W publikacji [A5] zostały zaprezentowane wyniki przeprowadzonej po raz pierwszy analizy deperturbacyjnej stanów elektronowych $6^1\Sigma^+$ i $4^3\Pi$. W analizie uwzględniono wyniki badań przedstawionych w pracy [A4], uzupełnione o wyniki nowych pomiarów, dostarczających informacje o przejściach do nieobserwowanych dotąd poziomów energetycznych obu stanów. Po raz pierwszy oprócz krzywych energii potencjalnej wyznaczono również wartość oddziaływania spin-orbita pomiędzy stanami $6^1\Sigma^+$ i $4^3\Pi$.

W obecnych pomiarach, wykonanych techniką PLS, skupiono się na obszarze spektralnym od 20000 cm^{-1} do 20700 cm^{-1} . W obszarze tym zarejestrowano przejścia do szeregu nieobserwowanych dotąd poziomów energetycznych położonych poniżej najniższego ($v'=6$) zidentyfikowanego dotychczas [A4] poziomu oscylacyjnego w stanie $6^1\Sigma^+$. W toku analizy w widmach z obu doświadczeń [A4,A5] zidentyfikowano ponad 2550 linii spektralnych, których położenie wyznaczono z dokładnością większą niż 0.1 cm^{-1} . Dane doświadczalne dostarczyły informacji o energiach 1655 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w układzie oddziałujących stanów $6^1\Sigma^+ \sim 4^3\Pi$.

Identyfikacja linii spektralnych została przeprowadzana w oparciu o model wielokanałowy, uwzględniający oddziaływania stanu $6^1\Sigma^+$ z sąsiadującymi stanami o multipletowości trypletowej. Zarówno proces analizy danych doświadczalnych, jak i budowy modelu, przebiegał w sposób iteracyjny. Na każdym kolejnym etapie deperturbacji wykorzystano opracowany model do przewidywania pozycji linii spektralnych, a następnie ponownie analizowano widma w celu zidentyfikowania nowych linii lub, w razie potrzeby, ponownego ich przyporządkowania, w przypadku gdy poprzednie przypisanie było nieprawidłowe. Następnie na podstawie uzupełnionego zestawu danych doświadczalnych modyfikowano parametry modelu. Procedurę powtarzano do momentu prawidłowego przypisania wszystkich linii i zbudowania ostatecznego modelu odtwarzającego z dokładnością eksperymentalną położenie zaobserwowanych poziomów energetycznych.

Bazując na obserwacjach poczynionych w poprzedniej pracy [A4] tzn:

- w widmach obecne były jedynie przejścia do poziomów energetycznych o parzystości e, z czego wynika, że badanymi stanami są $^1\Sigma^+$ lub $\Omega=0^+$;
- odległości pomiędzy poziomami oscylacyjnymi stanu zaburzającego pokrywały się z wartościami przewidywanymi z obliczeń *ab initio* dla stanu $4^3\Pi$ (przy uwzględnieniu oddziaływania spin-orbita stan ten rozczepia się na cztery składowe: $\Omega=0^-$, $\Omega=0^+$, $\Omega=1$, $\Omega=2$);

poziomy energetyczne w układzie oddziałujących stanów $6^1\Sigma^+ \sim 4^3\Pi$ zostały opisane macierzą hamiltonianu w której elementy diagonalne odpowiadały wartościom energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych składowych $\Omega=0^+$ stanów $6^1\Sigma^+$ i $4^3\Pi$, a pozadiagonalne - wartościom oddziaływania spin-orbita pomiędzy tymi stanami. W modelu uwzględniono również oddziaływania rotacyjno-elektronowe składowych $\Omega=0^+$ stanów $6^1\Sigma^+$ i $4^3\Pi$ ze wszystkimi pozostałymi stanami elektronowymi w postaci efektywnych poprawek drugiego rzędu do elementów diagonalnych hamiltonianu. Wartości parametrów modelu wyznaczono w procesie dopasowania energii własnych hamiltonianu do energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych z wykorzystaniem metody IPA. Energie własne hamiltonianu obliczane były metodą *Fourier Grid Hamiltonian* [57]. W celu weryfikacji jednoznaczności uzyskanych wyników modelowanie przeprowadzono w oparciu o dwa zestawy parametrów początkowych. W pierwszym zestawie jako wartości początkowe parametrów modelu przyjęto empiryczną krzywą energii potencjalnej stanu $6^1\Sigma^+$ [A4] oraz krzywą energii potencjalnej stanu $4^3\Pi$ otrzymaną z obliczeń *ab initio* przedstawionych w omawianej pracy [A5]. Natomiast wartości pozadiagonalnego oddziaływania spin-orbita opisano funkcją o stałej początkowej wartości. W drugim zestawie jako wartości początkowe wszystkich parametrów przyjęto wyniki obliczeń *ab initio* [A5].

Po optymalizacji parametrów z wykorzystaniem metody IPA model odtwarzał energie 1635 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych ze średnim odchyleniem standardowym (σ_{rms}) 0.089 cm^{-1} dla pierwszego zestawu parametrów początkowych oraz 0.087 cm^{-1} dla drugiego zestawu. W obu przypadkach kształty otrzymanych krzywych energii potencjalnej były bardzo zbliżone do kształtów krzywych energii potencjalnej uzyskanych z obliczeń *ab initio* [A5]. Zasadnicze różnice wystąpiły w otrzymanych przebiegach funkcji opisującej oddziaływanie spin-orbita, przy czym w drugim przypadku kształt otrzymanej funkcji był bliższy przewidywaniom teoretycznym [A5]. Przyczyną obserwowanej rozbieżności może być efektywny charakter wyznaczonych parametrów modelu, w którym oddziaływania nie

uwzględnione bezpośrednio w modelu mają jednoczesny wpływ na kształt krzywych energii potencjalnej oraz funkcji opisujących oddziaływania spin-orbita.

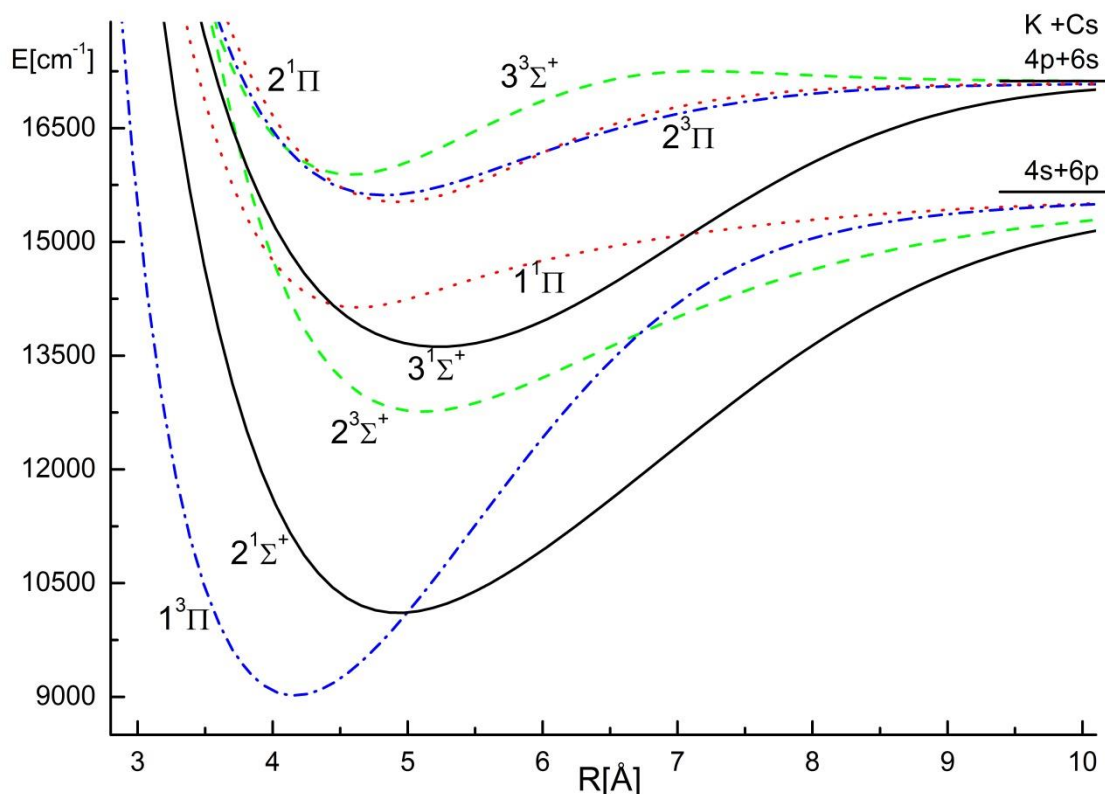
W pracy [A6] przedstawiono wyniki pierwszych badań doświadczalnych dotyczących stanu $5^1\Pi$ w KCs. Jest to najwyższy stan wzbudzony $^1\Pi$, dla którego wykonano obliczenia *ab initio* [35]. W związku z powyższym można się było spodziewać znaczących rozbieżności pomiędzy wartościami doświadczalnymi i teoretycznymi stałych molekularnych. Strukturę energetyczną tego stanu wyznaczono na podstawie pomiarów wykonanych z wykorzystaniem spektroskopii polaryzacyjnej laserowego znakowania poziomów. W pracach badawczych użyto tej samej konfiguracji układu doświadczalnego, jak w pomiarach przedstawionych w pracach [A4, A5]. Laser znakujący dostrojony był do przejść $4^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$, natomiast laser pompujący przestrajany był w zakresie, w którym przewidywane są przejścia $5^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ [35] tj. od ok. 22 200 cm^{-1} do 24 000 cm^{-1} . W zarejestrowanych sygnałach obecny był układ linii P, Q i R, charakterystyczny dla przejść $^1\Pi \leftarrow ^1\Sigma^+$. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi [35] linie te mogą odpowiadać przejściom $4^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ albo $5^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$. We wstępnej analizie, korzystając z wyników opublikowanych w pracy [A3], zidentyfikowano wszystkie linie odpowiadające przejściom do stanu $4^1\Pi$. W toku dalszej analizy wyodrębniono 1442 linie spektralne odpowiadające przejściom ze stanu podstawowego do 24 poziomów oscylacyjnych stanu $5^1\Pi$, co pozwoliło ostatecznie wyznaczyć energie 1146 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w stanie $5^1\Pi$, z niepewnością pomiarową poniżej 0.1 cm^{-1} . Przy ustaleniu absolutnej numeracji oscylacyjnej poziomów energetycznych założono, że liczba oscylacyjna $v'=0$ może być przypisana do najniższego zaobserwowanego poziomu oscylacyjnego w badanym stanie. Założenie to zostało potwierdzone na późniejszym etapie opracowania danych poprzez porównanie, dla kilku zarejestrowanych progresji oscylacyjnych, rozkładu minimów natężeń linii spektralnych z wartościami przewidywanymi na podstawie wyliczonych czynników Francka-Condon, wynikających z kształtu doświadczalnej krzywej energii potencjalnej.

W pierwszym podejściu do opisu energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w stanie $5^1\Pi$ użyto współczynników Dunhama. Uzasadnia to fakt, że zgodnie z obliczeniami *ab initio* [35] krzywa energii potencjalnej tego stanu powinna mieć regularny kształt, zbliżony do krzywej Morse'a. Liczba współczynników została dobrana w taki sposób, aby ich błąd wyznaczenia nie przekraczał 4%. Okazało się, że energie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, obliczone ze współczynników Dunhama, odbiegają od wartości doświadczalnych z odchyleniem standardowym 0.56 cm^{-1} , pięć razy większym niż niepewność pomiarowa. Ponadto dla 16% poziomów energetycznych absolutna wartość tych odchyłeń znajdowała się w zakresie od 0.5 cm^{-1} do 4 cm^{-1} . Niemniej jednak dla pierwszych pięciu poziomów oscylacyjnych dopasowane współczynniki Dunhama odtwarzały wartości eksperymentalne z odchyleniem standardowym poniżej 0.1 cm^{-1} . Dla poziomów oscylacyjnych $v' > 4$ w rozkładzie odchyłeń energii poziomów od obliczonych wartości zaobserwowano charakterystyczny układ antyprzecięć zarówno dla poziomów o parzystości *e* jak i *f*. Jednoczesne występowanie odchyłek dla obu parzystości może być skutkiem oddziaływań pomiędzy stanem $5^1\Pi$ a sąsiadującymi stanami trypletowymi (składowe $\Omega=1$ w przypadku sprzężenia Hunda (c)).

W dalszej kolejności zostało przeprowadzone bezpośrednie dopasowanie krzywej energii potencjalnej do wyznaczonych poziomów energetycznych z wykorzystaniem metody IPA. W celu minimalizacji wpływu zaburzonych poziomów na kształt krzywej energii potencjalnej zastosowano strategię dopasowania z wagami [56], podobnie jak w przypadku prac [A3,A4]. Dokładność odtworzenia wszystkich eksperymentalnych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w wyniku rozwiązania równania Schrödingera z otrzymaną krzywą energii potencjalnej wynosiła $\sigma = 0.53 \text{ cm}^{-1}$ i była porównywalna z wynikiem uzyskanym w przypadku użycia do opisu współczynników Dunhama.

Kształt otrzymanej doświadczalnej krzywej energii potencjalnej jest bardzo regularny (zbliżony do krzywej Morse'a) i odpowiada przypadkowi sprzężenia Hunda (a). Nie zgadza się on ze skomplikowanym przebiegiem krzywej przewidywanym przez obliczenia *ab initio* wykonane z uwzględnieniem oddziaływań spin-orbita [36] (przypadek sprzężenia Hunda (c)). Nie zaobserwowano również przewidywanych przez te obliczenia globalnych i lokalnych zaburzeń dla poziomów oscylacyjnych o $v' < 5$, wynikających z antyprzecięć pomiędzy stanami $18\Omega=1$ i $19\Omega=1$. Stąd też badany stan został oznaczony jako $5^1\Pi$, a otrzymane stałe spektroskopowe porównane z wartościami pochodzącymi z obliczeń nie uwzględniających oddziaływań spin-orbita [35]. Porównanie to potwierdziło spodziewaną rozbieżność pomiędzy wynikami doświadczenia i obliczeń, wynoszącą ok. 1.6 cm^{-1} dla stałej rotacyjnej, ok. 49 cm^{-1} dla głębokości studni potencjału oraz $0.11 \text{ \AA}$ dla położenia równowagowego jąder atomowych w tym stanie. Odnotować należy również dużą niezgodność kształtu zewnętrznej gałęzi krzywej energii potencjalnej doświadczalnej i teoretycznej stanu $5^1\Pi$ [35].

W kolejnych doświadczeniach mających na celu zbadanie struktury energetycznej cząsteczki KCs [A7-A9], swoją uwagę zwróciłem na stany elektronowe skorelowane z dwoma pierwszymi wzbudzonymi asymptotami atomowymi: K(4s)+Cs(6p) oraz K(4p)+Cs(6s) (Rys. 6).



Rys. 6 Krzywe energii potencjalnej stanów elektronowych skorelowanych z asymptotami atomowymi K(4s)+Cs(6p) oraz K(4p)+Cs(6s) otrzymane z obliczeń *ab initio* [35]. Wartość energii jest podana względem minimum stanu podstawowego ($X^1\Sigma^+ T_e=0\text{cm}^{-1}$).

Stany te są najczęściej wykorzystywane w procesach fotoasocjacji lub transferu ultrazimnych cząsteczek do pożądanego stanu energetycznego, w tym do absolutnego elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnego stanu podstawowego. Obszar spektralny związany z tymi stanami był przedmiotem wcześniejszych badań prowadzonych przez grupę prof. R. Ferbera (Ryga). Stosując wysokorozdzielczą spektroskopię fourierowską laserowo wzbudzonej fluorescencji grupa prof. Ferbera uzyskała informacje o położeniu poziomów energetycznych w stanach $A(2)^1\Sigma^+$, $b(1)^3\Pi$ [44, 45], $B(1)^1\Pi$ [46, 47] skorelowanych z asymptotą K(4²S)+Cs(6²P) oraz w stanie $D(2)^1\Pi$ [48] skorelowanym z asymptotą Cs(6²S)+K(4²P). Podczas badań prowadzonych w Rydze stwierdzono występowanie zarówno globalnych jak i lokalnych zaburzeń w całym badanym zakresie spektralnym. Dane doświadczalne pozwoliły na wyznaczenie przebiegu funkcji oddziaływania spin-orbita jedynie pomiędzy stanami $A(2)^1\Sigma^+$ i $b(1)^3\Pi$ poprzez analizę deperturbacyjną, przedstawioną w pracy Tamanis *et al* [45]. W przypadku stanów $B(1)$ i $D(2)^1\Pi$ przeprowadzenie takiej analizy nie było możliwe z powodu braku wystarczającej ilości danych eksperymentalnych, dotyczących oddziałujących z nimi stanów elektronowych. Są to zarówno stany trypletowe, jak i stan $C(3)^1\Sigma^+$, odpowiedzialny za część przedstawionych w pracy Birzniece *et al.* [46] lokalnych zaburzeń położenia poziomów energetycznych w stanie $B(1)^1\Pi$.

W pracy [A7] zostały przedstawione wyniki badań eksperymentalnych struktury energetycznej stanów elektronowych $C(3)^1\Sigma^+$ oraz $c(2)^3\Sigma^+$ z wykorzystaniem spektroskopii polaryzacyjnej laserowego znakowania poziomów. Dla obu stanów po raz pierwszy wyznaczona została krzywa energii potencjalnej w oparciu o dane spektroskopowe. W układzie pomiarowym do znakowania poziomów energetycznych użyte zostało światło lasera barwnikowego o ustalonej długości fali, dostrojonej do przejść $E(4)^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$. Przestrzajana w zakresie od 11800 cm^{-1} do 14000 cm^{-1} wiązka pompująca generowana była przez układ generatora parametrycznego ze wzmacniaczem (OPO/OPA, Sunlite EX, Continuum) pompowanych trzecią harmoniczną lasera Nd:YAG (Powerlite 8000). Kalibracja długości fali przestrzajanego lasera OPA/OPA wykonywana była w oparciu o zarejestrowane widmo optogalwaniczne lampy argonowej oraz sygnał transmisji z interferometru Fabry-Pérot'a o $\text{FSR} = 1\text{ cm}^{-1}$. Sposób kalibracji pozwolił na wyznaczenie położenia linii spektralnych z dokładnością poniżej 0.1 cm^{-1} . W zarejestrowanym sygnale PLS stwierdzono obecność linii spektralnych związanych z przejściami do pięciu wzbudzonych stanów elektronowych w cząsteczce KCs. Oznaczało to dużą złożoność zarejestrowanych widm. W pierwszym etapie analizy na podstawie wyników prac badawczych prowadzonych przez grupę prof. Ferbera zostały zidentyfikowane linie odpowiadające przejściom do stanów $A(2)^1\Sigma^+$, $b(1)^3\Pi$ oraz $B(1)^1\Pi$. W kolejnym etapie dzięki wcześniejszym informacjom o położeniu kilkunastu poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w stanie $C(3)^1\Sigma^+$ [46] stosunkowo prosto zostały zidentyfikowane linie odpowiadające przejściom $C(3)^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$. Na tym etapie analizy w zarejestrowanych widmach pozostały nieprzypisane progresje oscylacyjne układów linii P i R, jak się później okazało odpowiadające przejściom $c(2)^3\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$. W przypadku cząsteczki KCs bezpośrednie wzbudzenie optyczne z podstawowego stanu singletowego do stanu trypletowego możliwe jest dzięki silnemu sprzężeniu spin-orbita powodującemu mieszanie poziomów energetycznych sąsiadujących stanów singletowych i trypletowych. Tego typu przejścia obserwowane były już wcześniej w cząsteczce KCs [45], [A5,A6].

W toku analizy zidentyfikowano łącznie 766 linii spektralnych, odpowiadających przejściom do 25 poziomów oscylacyjnych stanu $c(2)^3\Sigma^+$. Stwierdzono nieregularne odległości pomiędzy kolejnymi poziomami oscylacyjnymi w tym stanie, co może być wyjaśnione nieregularnym kształtem krzywej energii potencjalnej. Tego typu kształt przewidywany jest jedynie przez relatywistyczne obliczenia *ab initio* [36, 37], w których stan $c(2)^3\Sigma^+$ jest przedstawiony jako para stanów: $3\Omega=1$ i $3\Omega=0^-$. Przy tym założeniu obserwowane linie spektralne odpowiadają przejściom ze stanu podstawowego do stanu $3\Omega=1$, a w zarejestrowanych sygnałach powinny być widoczne progresje oscylacyjne linii P, Q i R. Fakt, że nie zaobserwowaliśmy w badanym obszarze linii Q w przejściach $3\Omega=1 \leftarrow 1\Omega=0^+$, pozwala przypuszczać, że obserwacja składowej $\Omega=1$ stanu $c(2)^3\Sigma^+$ jest możliwa głównie w wyniku pośredniego mieszania się funkcji falowych poziomów o parzystości *e* tego stanu z poziomami o parzystości *e* stanów $A(2)^1\Sigma^+$ i $C(3)^1\Sigma^+$ przez stan $b(1)^3\Pi$. Taką tezę częściowo potwierdza przewidywana duża wartość elementów macierzowych oddziaływania spin-orbita pomiędzy stanami $b(1)^3\Pi$ i $c(2)^3\Sigma^+$ [37] oraz zaobserwowane oddziaływania pomiędzy stanami $A(2)^1\Sigma^+$ i $b(1)^3\Pi$ [45]. Ponadto duża odległość pomiędzy poziomami o parzystości *f* stanów $c(2)^3\Sigma^+$ i $B(1)^1\Pi$ w badanym obszarze powoduje stosunkowo niewielkie mieszanie się ich funkcji falowych w wyniku oddziaływania spin-orbita. W konsekwencji poziomy

o parzystości f stanu $c(2)^3\Sigma^+$ mają głównie charakter trypletowy i nie są obserwowane przy bezpośrednim wzbudzeniu ze stanu podstawowego, co oznacza brak linii Q w widmie molekularnym.

Na podstawie danych spektroskopowych skonstruowano przy użyciu metody IPA krzywą energii potencjalnej omawianego stanu. Kształt zewnętrznej gałęzi otrzymanego potencjału pokrywał się z przewidywanym teoretycznie kształtem potencjału składowej $\Omega=1$ stanu $c(2)^3\Sigma^+$ przy uwzględnieniu w obliczeniach oddziaływania spin-orbita [36, 37]. Szczególnie dużą zgodność odnotowano w obszarze antyprzecięcia składowych $\Omega=1$ stanów $c(2)^3\Sigma^+$ i $b(1)^3\Pi$. Jednakże nie możemy tutaj założyć, że mamy do czynienia z czystym przypadkiem sprzężenia Hunda (c), ponieważ w widmach związanych ze stanem $\Omega=1$ powinniśmy obserwować gałęzie P, Q i R, natomiast zaobserwowaliśmy jedynie gałęzie P i R. Z tego względu zasadne jest określić ten stan jako $c(2)^3\Sigma^+$.

W omawianym obszarze spektralnym zidentyfikowano również ok. 440 linii spektralnych związanych z przejściami ze stanu podstawowego do stanu $C(3)^1\Sigma^+$. Pozwoliło to na wyznaczenie energii 390 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych stanu $C(3)^1\Sigma^+$. W pracy Birniece *et al.* [46] została ustalona numeracja oscylacyjna obserwowanych poziomów na podstawie analizy rozkładu natężenia laserowo wzbudzonej fluorescencji $C(3)^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$. Jak się później okazało, wymagała ona korekty. Korzystając z metody IPA dopasowano do zaobserwowanych poziomów energetycznych krzywą energii potencjalnej przy założonej w pracy [46] numeracji oscylacyjnej. Otrzymana krzywa odtwarzała położenie większości poziomów energetycznych w granicach niepewności pomiarowej ($<0.1 \text{ cm}^{-1}$). W przypadku kilku poziomów, zmierzonych w Rydze [46], stwierdzono odchyłki rzędu 0.2 cm^{-1} wynikające z lokalnego oddziaływania z poziomami stanu $c(2)^3\Sigma^+$ oraz $B(1)^1\Pi$. Jednak przy tej numeracji poziomów oscylacyjnych niepowodzeniem zakończyła się próba odtworzenia rozkładu natężenia zarejestrowanych linii w obu doświadczeniach przez symulacje wykonane na podstawie otrzymanego potencjału. W pracy [A7] została wykonana korekta numeracji oscylacyjnej. Konstruując szereg krzywych energii potencjalnej, które z tą samą dokładnością odtwarzały energie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych przy ich różnych numeracjach oscylacyjnych, znaleziono taką, która umożliwiała również odtworzenie rozkładu natężeń linii w obu doświadczeniach. Zgodność uzyskano dla numeracji oscylacyjnej przesuniętej o $\Delta v'=-3$ względem zaproponowanej w pracy [46]. Po korekcie numeracja obserwowanych poziomów oscylacyjnych zawierała się w przedziale od $v'=3$ do $v'=18$. Poziomy energetyczne znajdujące się poniżej $v'=3$ były niedostępne w przeprowadzonym doświadczeniu ze względu na niekorzystny rozkład czynników Francka-Condon. Natomiast linie spektralne odpowiadające przejściom do poziomów oscylacyjnych $v'>18$ maskowane były przez zarejestrowane poszerzone natężeniowo linie, odpowiadające przejściom $B(1)^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$. Było to konsekwencją faktu, że moment dipolowy przejścia $B(1)^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ w tym obszarze jest ok. pięciokrotnie większy niż dla przejść pomiędzy stanami $C(3)^1\Sigma^+$ i $X^1\Sigma^+$ [37]. W efekcie na podstawie zarejestrowanych danych spektroskopowych wyznaczono z wykorzystaniem metody IPA krzywą energii potencjalnej stanu $C(3)^1\Sigma^+$ opisującą położenie 390 poziomów energetycznych ze średnim odchyleniem standardowym $\sigma_{rms}=0.04 \text{ cm}^{-1}$.

W dalszych badaniach spektroskopowych stanu $C(3)^1\Sigma^+$, przedstawionych w pracy [A8], problem maskowania słabszych linii spektralnych przez silniejsze udało się zminimalizować poprzez kontrolę natężenia światła wiązki pompującej oraz odpowiedni dobór znakowanych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w stanie podstawowym. Poziomy w stanie podstawowym wybierane były w ten sposób, aby czynniki Francka-Condon miały wartość maksymalną dla przejść $C(3)^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ i możliwie jak najmniejszą dla przejść $B(1)^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ w badanym obszarze spektralnym. W trakcie pomiarów dla każdego znakowanego poziomu w stanie podstawowym dobierano indywidualnie natężenie wiązki pompującej, tak aby obserwowane były słabe linie spektralne przejść do stanu $C^1\Sigma^+$ przy jak najmniejszym poszerzeniu natężeniowym linii dla przejść $B^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$. W trakcie analizy zarejestrowanych widm zidentyfikowano 1300 dodatkowych linii spektralnych dla przejść $C(3)^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$.

Połączenie tych wyników z wynikami zaprezentowanymi w pracach Birzniece *et al.* [37] oraz Szczepkowski *et al.* [A7], pozwoliło na wyznaczenie energii 1436 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych stanu $C(3)^1\Sigma^+$ w zakresie liczb kwantowych: $v' \in <3;54>$ i $J' \in <38;127>$. Na podstawie tych danych ok. 55% głębokości studni potencjału stanu $C(3)^1\Sigma^+$ zostało opisane doświadczalnie. Otrzymana przy użyciu metody IPA doświadczalna krzywa energii potencjalnej pozwala na odtworzenie zmierzonych energii większości poziomów oscylacyjno-rotacyjnych z dokładnością eksperymentalną ($<0.1\text{cm}^{-1}$). W przypadku pojedynczych poziomów odnotowano różnice rzędu 0.2cm^{-1} pomiędzy wartością zmierzoną energii a obliczoną, co wskazuje na obecność lokalnych zaburzeń. Z lokalizacji zaburzonych poziomów w bezpośrednim sąsiedztwie poziomów energetycznych stanu $B(1)^1\Pi$ lub $c(2)^3\Sigma^+$ lub $b(1)^3\Pi$, można wnioskować, że oddziaływania pomiędzy stanem $C(3)^1\Sigma^+$ a wymienionymi stanami są przyczyną obserwowanych zaburzeń. Pełne wyjaśnienie mechanizmu odpowiedzialnego za obserwowane w pracach [A7 i A8] bezpośrednie wzbudzenie ze stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ do stanu $c(2)^3\Sigma^+$ oraz przedstawionych w pracach [46], [A8] zaburzeń położenia poziomów wymaga przeprowadzenia globalnej analizy deperturbacyjnej z wykorzystaniem modelu uwzględniającego wszystkie oddziałujące stany skorelowane z pierwszą wzbudzoną asymptotą cezu. Obecnie we współpracy z grupą prof. A. Pashova (Sofia) rozpoczęliśmy prace nad konstrukcją takiego modelu.

W pracy [A9] zostały przedstawione wyniki badań spektroskopowych stanów elektronowych skorelowanych z asymptotą atomową $Cs(6s)+K(4p)$. Ich rezultatem było zaobserwowanie po raz pierwszy przejść do stanów $2^3\Pi$ i $3^3\Sigma^+$ oraz znaczące uzupełnienie informacji o położeniu poziomów energetycznych w stanie $D(2)^1\Pi$ w stosunku do wyników opublikowanych w pracy [48]. W badaniach wykorzystano układ pomiarowy w konfiguracji opisanej w pracach [A7] i [A8]. W obszarze spektralnym od 15400cm^{-1} do 16700cm^{-1} zarejestrowano prawie 4500 linii spektralnych, których położenie wyznaczono z dokładnością większą niż 0.05cm^{-1} . Po uwzględnieniu danych z eksperymentu przeprowadzonego przez grupę z Rygi [48], poddano analizie energie 6039 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych należących do stanów skorelowanych z asymptotą atomową $Cs(6s)+K(4p)$.

W toku analizy zlokalizowano wielostanowe zaburzenia rotacyjne poziomów energetycznych stanu $D(2)^1\Pi$. Zidentyfikowano również stany elektronowe

odpowiedzialne za powstałe zaburzenia. Są to odpowiednio: dla poziomów oscylacyjnych $v' \leq 12$ stan $2^3\Pi$, a dla poziomów $v' > 12$ stany $2^3\Pi$ i $3^3\Sigma^+$.

Przeprowadzono po raz pierwszy analizę deperturbacyjną poziomów oscylacyjnych $0 \leq v' \leq 12$ w stanie $D(2)^1\Pi$. Głównym źródłem zaburzeń w omawianym zakresie poziomów oscylacyjnych było oddziaływanie spin-orbita ze składową $\Omega=1$ stanu $2^3\Pi$ (zapis skrócony $2^3\Pi_1$). Zidentyfikowano również poziomy oscylacyjno-rotacyjne stanu $D(2)^1\Pi$, których położenie było zaburzone w wyniku oddziaływania rotacyjno-elektronowego (L-uncoupling) z poziomami składowej $\Omega=0^+$ stanu $2^3\Pi$. Zgromadzone dane doświadczalne pozwoliły na konstrukcję dwukanałowego modelu opisującego położenie poziomów energetycznych w układzie stanów $D(2)^1\Pi \sim 2^3\Pi_1$ przy uwzględnieniu oddziaływania spin-orbita. Model oparto na hamiltonianie:

$$\begin{pmatrix} T_{1\Pi}(v_S = 0, J) & 0 & 0 & (H_{so})_{0,0} & \dots & (H_{so})_{0,6} \\ 0 & \ddots & 0 & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & T_{1\Pi}(v_S = 12, J) & (H_{so})_{12,0} & \dots & (H_{so})_{12,6} \\ (H_{so})_{0,0} & \dots & (H_{so})_{0,12} & T_{3\Pi_1}(v_T = 0, J) & 0 & 0 \\ \vdots & \dots & \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ (H_{so})_{6,0} & \dots & (H_{so})_{6,12} & 0 & 0 & T_{3\Pi_1}(v_T = 6, J) \end{pmatrix},$$

gdzie: $T_{1\Pi}(v_S, J)$ i $T_{3\Pi_1}(v_T, J)$ oznaczają niezaburzone energie wyrażone przez współczynniki Dunhama [58], opisujące położenie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych odpowiednio w stanie $D(2)^1\Pi$ i $2^3\Pi_1$, a $(H_{so})_{v_S, v_T}$ - współczynniki opisujące pozadiagonalne elementy macierzy oddziaływania spin-orbita pomiędzy poziomami oscylacyjnymi v_S i v_T stanów $D(2)^1\Pi$ i $2^3\Pi_1$. W opisywanym modelu przyjęto wartość $(H_{so})_{v_S, v_T} \neq 0$ tylko w obszarach, gdzie poziomy oscylacyjne obu stanów oddziałują bezpośrednio ze sobą, zakładając, że wpływ odległych poziomów energetycznych ma charakter globalny i powoduje regularne przesunięcie wszystkich poziomów danego stanu, a zjawisko to jest opisywane przez efektywne wartości elementów diagonalnych macierzy. Powyższe założenia oraz obserwowany rozkład zaburzeń skutkowały klatkowym (2x2) układem macierzy hamiltonianu. Wartości współczynników w modelu wyznaczono w procesie dopasowania energii własnych hamiltonianu do energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych. W wyniku przeprowadzonej procedury deperturbacyjnej otrzymano w pełni analityczny model, opisujący ze średnim odchyleniem standardowym $\sigma_{rms} \sim 0.03 \text{ cm}^{-1}$ energie ponad 2000 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w układzie oddziałujących stanów $D(2)^1\Pi \sim 2^3\Pi_1$. Główną zaletą prezentowanego podejścia jest jego prostota pozwalająca na łatwe wyznaczenie energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych obserwowanych oraz interpolowanie wartości energii poziomów nie obserwowanych w doświadczeniu.

IV.6. Struktura energetyczna dimerów bipolarnych zawierających atom strontu

IV.6.1. Motywacja i stan wiedzy

W odróżnieniu od cząsteczek dwuatomowych metali alkalicznych, badania spektroskopowe struktury elektronowej dimerów zbudowanych z atomów metalu alkalicznego i metalu strontu (Alk-Sr) prowadzone są od stosunkowo niedawna. Podobnie jak miało to miejsce w przypadku cząsteczki KCs, ich rozpoczęcie motywowane było rozwojem i potrzebami tak zwanej „zimnej fizyki”.

W 2010 roku zostały opublikowane pierwsze wyniki obliczeń dotyczących struktury elektronowej dla tej grupy cząsteczek [59]. Ukazanie się kolejnych prac teoretycznych, dotyczących struktury energetycznej dimerów metal alkaliczny-stront [26, 60, 61], pokazało duże rozbieżności w prezentowanych wynikach obliczeń *ab initio*. Oznaczało to, że dokładne obliczenia struktury elektronowej dimerów metal alkaliczny-stront stanowi wciąż duże wyzwanie dla teoretyków. Wynika ono z obecności ciężkiego atomu strontu, w którym występują silne oddziaływania pomiędzy elektronami walencyjnymi, a elektronami z powłok zamkniętych. Stopień uwzględnienia tych korelacji w dużej mierze przyczynia się do powstania rozbieżności pomiędzy wynikami uzyskanymi różnymi metodami obliczeniowymi chemii kwantowej. Przykładowo otrzymane wartości głębokości studni potencjału stanu podstawowego KSr w zależności od użytej metody obliczeniowej różnią się od siebie o ponad 20% [B1] i [61].

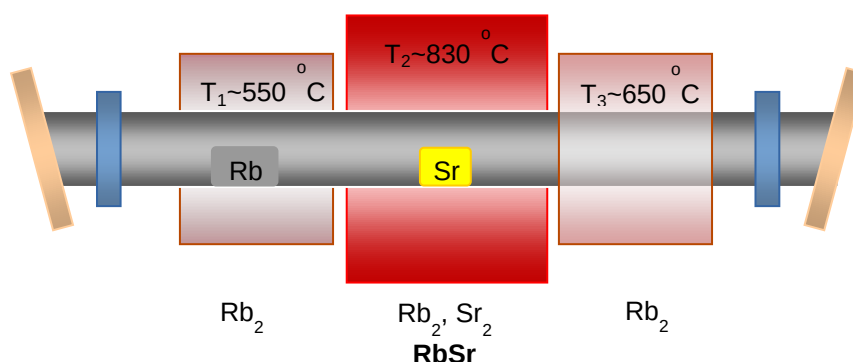
Wyniki pierwszych prac doświadczalnych ukazały się w 2014 roku [26]. Dotyczyły one niskorozdzielczych pomiarów spektroskopowych przejść ze stanu podstawowego do kilku stanów wzbudzonych w cząsteczce RbSr [26] i zostały przeprowadzone przez grupę prof. W. Ernsta (Graz). Wyniki pierwszych wysokorozdzielczych badań struktury energetycznej dimerów metal alkaliczny-stront ukazały się w 2017r. Badania te były prowadzone w grupie prof. E. Tiemanna (Hanower) i dotyczyły struktury elektronowej cząsteczki LiSr [27]. W odróżnieniu od eksperymentu przeprowadzonego w grupie prof. W. Ernsta, cząsteczki LiSr wytwarzane były w wysokotemperaturowej komórce spektroskopowej typu heat-pipe. Na podstawie pomiarów spektroskopowych grupa prof. E. Tiemanna wyznaczyła stałe cząsteczkowe dla stanu podstawowego oraz pierwszego stanu wzbudzonego o symetriach odpowiednio $^2\Sigma^+$ i $^2\Pi$ w cząsteczce LiSr. W dalszej analizie danych doświadczalnych, przedstawionych w publikacji [29], grupa ta przeanalizowała również oddziaływania pomiędzy stanami wzbudzonymi $2^2\Sigma^+$ i $1^2\Pi$.

Prace doświadczalne nad otrzymaniem cząsteczek RbSr [62] w warunkach ultraniskich temperatur, rozpoczęte przez prof. F. Schrecka (Insbruck/Amsterdam) w 2011r., pokazały potrzebę dokładniejszego zbadania struktury energetycznej tych cząsteczek. Podczas mojego pobytu naukowego (2011/2012) w grupie prof. F. Schrecka brałem udział pracach nad otrzymaniem mieszaniny kondensatów Bosego-Einsteina atomów rubidu i strontu [62], stanowiącej punkt startowy do otrzymania ultrazimnych cząsteczek RbSr. Pobyt ten zainspirował mnie do podjęcia badań spektroskopowych tej grupy cząsteczek w warszawskim laboratorium.

IV.6.2. Zastosowane techniki doświadczalne

- **Otrzymywanie cząsteczek KSr i RbSr – wielostrefowy piec typu heat-pipe**

Rozpoczęcie badań struktury energetycznej nowej grupy cząsteczek wiązało się z szeregiem wyzwań. Jednym z nich był sam proces wytwarzania tych cząsteczek w wysokiej temperaturze. W przypadku cząsteczki LiSr temperatura wrzenia litu (ok. 1600 K) jest niższa niż temperatura, w jakiej prowadzone są pomiary (ok. 1100 K). Pozwala to na otrzymanie ciekłej mieszaniny strontu i litu, niezbędnej do poprawnej pracy komórki spektroskopowej typu heat-pipe. Dla cięższych alkaliów, w szczególności potasu i rubidu, nie jest możliwe otrzymanie takiej mieszaniny ze względu na to, że ich temperatura wrzenia jest niższa nawet od temperatury topnienia strontu (ok. 1070 K). Problem ten rozwiązano budując piec typu heat-pipe z trzema strefami grzejnymi (Rys. 7) i rozdzieloną cyrkulacją fazy ciekłej metali alkalicznych i strontu. Środkowa część rury została wypełniona 10 g strontu i podgrzana do temperatury ok. 1100 K, podczas gdy zewnętrzna część została wypełniona 10 g potasu lub rubidu i podgrzana do temperatury ok. 823 K. Wnętrze pieca zostało wypełnione 30 torami argonu, służącego jako gaz buforowy, którego główną rolę było zapobieganie osadzaniu się par metali na okienkach niezbędnych do obserwacji optycznej.



Rys. 7 Rozkład temperatur w trzystrefowym piecu typu heat-pipe, służącego do otrzymywania cząsteczek RbSr. Miejsca w których umieszczono metaliczny rubid i stront zaznaczono odpowiednio szarym i żółtym prostokątem.

- **Spektroskopia termicznie i laserowo wzbudzonej fluorescencji**

W badaniach struktury energetycznej cząsteczek bipolarnych w warszawskim laboratorium wykorzystano dwie metody spektroskopowe:

1. Spektroskopię termoluminescencyjną - bazującą na termicznym obsadzeniu wzbudzonego stanu elektronowego. Widma termicznie wzbudzonej fluorescencji zostały zarejestrowane z wykorzystaniem próżniowego spektrometru fourierowskiego Bruker Vertex v80. W wyniku pomiarów termoluminescencji cząsteczek KSr i RbSr otrzymano widmo składające się z kilku rotacyjnie nierozdzielonych pasm z wyraźnymi głowicami pasm, odpowiadającymi przejściom pomiędzy różnymi poziomami oscylacyjnymi podstawowego i wzbudzonego stanu elektronowego. Zasadniczo technika ta pozwala nawet na uzyskanie informacji o rotacyjnej strukturze stanów

elektronowych, co zostało już zademonstrowane w przypadku cząsteczki LiSr [27]. Jednak mała wartość stałych rotacyjnych dla badanych stanów w cząsteczkach KSr i RbSr powodowała nakładanie się linii widmowych dla poszczególnych przejść pomiędzy poziomami oscylacyjno-rotacyjnymi o zbliżonych wartościach rotacyjnej liczby kwantowej z powodu poszerzenia dopplerowskiego.

2. Spektroskopię laserowo indukowanej fluorescencji (LIF), w której rejestrowana jest fluorescencja do elektronowego stanu podstawowego, a wzbudzenie do wyżej leżących stanów następuje w wyniku absorpcji światła laserowego o wybranej długości fali. Dzięki takiemu schematowi wzbudzenia widmo fluorescencji do stanu podstawowego jest ograniczone do przejść z selektywnie obsadzonych oscylacyjno-rotacyjnych poziomów energetycznych stanu wzbudzonego, co znacznie upraszcza proces analizy widm. Widma LIF zostały zarejestrowane z wykorzystaniem próżniowego spektrometru fourierowskiego Bruker Vertex v80 o rozdzielczości spektralnej 0.16 cm^{-1} .

IV.6.3. Omówienie wyników

W pracy [B1] zaprezentowano wyniki pierwszych badań spektroskopowych cząsteczki KSr. W ich rezultacie wyznaczono fundamentalne stałe spektroskopowe oraz krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego i stanu wzbudzonego $B(2)^2\Sigma^+$. Przeprowadzono również analizę porównawczą pomiędzy krzywymi energii potencjalnej otrzymanymi trzema metodami obliczeniowymi chemii kwantowej oraz krzywymi wyznaczonymi na podstawie danych doświadczalnych. Pozwoliło to na weryfikację wyników obliczeń, prowadzonych różnymi metodami *ab initio*.

Do chwili ukazania się omawianej pracy struktura elektronowa cząsteczki KSr znana była tylko z obliczeń *ab initio*. Wyniki pierwszych kompleksowych obliczeń krzywych energii potencjalnej stanu podstawowego, stanów wzbudzonych oraz wartości dipolowego momentu przejścia przedstawiono w pracy Pototschnig *et al.* [61]. Wykonano je metodą MRCI (Multireference Configuration Interaction). Do celów porównawczych grupy prof. O. Dulieu (Orsay) i prof. P. Żuchowskiego (Toruń) wykonały obliczenia struktury elektronowej KSr alternatywnymi metodami: FCI+ECP+CPP oraz RCCSD(T). Wyniki tych obliczeń zostały zaprezentowane po raz pierwszy w omawianej pracy [B1]. Bezpośrednie porównanie kształtów krzywych energii potencjalnej, obliczonych wymienionymi metodami, wykazało szereg różnic. Największe rozbieżności dotyczyły głębokości studni potencjału D_e stanu podstawowego, sięgając w skrajnym przypadku ponad 20%: $D_e \approx 1383\text{ cm}^{-1}$ dla MRCI i $D_e \approx 1139\text{ cm}^{-1}$ dla RCCSD(T). Najmniejsze różnice dotyczyły równowagowej odległości jader atomowych w stanie podstawowym ($\Delta R_e < 2\%$). W dalszej części pracy kształty tych krzywych zostały porównane z kształtami krzywych energii potencjalnej otrzymanymi w wyniku analizy widma termicznie wzbudzonej fluorescencji.

Cząsteczki KSr wytwarzane były w trzystrefowym piecu typu heat-pipe, po podgrzaniu strontu do temperatury 1100 K w centralnej części pieca i potasu do temperatury 820 K w zewnętrznych częściach pieca. Wysoka temperatura pieca powodowała termiczne obsadzenie stanów wzbudzonych cząsteczki KSr w stopniu umożliwiającym obserwację fluorescencji powstałej w wyniku emisji spontanicznej do

stanu podstawowego. Widmo spektralne fluorescencji zostało zarejestrowane spektrometrem fourierowskim z rozdzielczością 0.16 cm^{-1} .

W zakresie spektralnym od 8850 cm^{-1} do 9300 cm^{-1} zaobserwowano czternaście głowic pasm. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi [B1] [61] w tym zakresie spektralnym powinny być obserwowane przejścia $A(1)^2\Pi \rightarrow X(1)^2\Sigma^+$ oraz $B(2)^2\Sigma^+ \rightarrow X(1)^2\Sigma^+$. W celu identyfikacji stanów oraz poszczególnych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, z których obserwowano fluorescencję, porównano zarejestrowane widmo termicznie wzbudzonej fluorescencji z jego symulacjami przeprowadzonymi w oparciu o trzy zestawy teoretycznych krzywych energii potencjalnej. Do symulacji widma termicznie wzbudzonej fluorescencji użyto mojego autorskiego programu. Porównanie wyników symulacji i eksperymentu pozwoliło na sformułowanie szeregu wniosków. Kluczowe w interpretacji danych doświadczalnych okazały się trzy z nich:

- W pomiarach obserwowana była jedynie fluorescencja z termicznie wzbudzonego stanu $B(2)^2\Sigma^+$ gdyż przewidywane natężenie linii dla przejść $A(1)^2\Pi \rightarrow X(1)^2\Sigma^+$ jest typowo 2000 razy mniejsze niż dla przejść $B(2)^2\Sigma^+ \rightarrow X(1)^2\Sigma^+$.
- Zarówno kontur widma fluorescencji, jak i układ głowic pasm oscylacyjnych w widmach będących wynikiem symulacji, są zbliżone do obserwowanych w widmie eksperymentalnym. Pozwoliło to na identyfikację poziomów oscylacyjnych stanu podstawowego i wzbudzonego, pomiędzy którymi obserwowano przejścia, w trzynastu głowicach pasm $B(2)^2\Sigma^+ \rightarrow X(1)^2\Sigma^+$ z czternastu obserwowanych w widmie doświadczalnym. Prawdopodobnie tej identyfikacji potwierdzono poprzez konstrukcję odpowiedniej tablicy Deslandres'a.
- W obecnych warunkach doświadczalnych struktura widma pozostała nierozdzielona rotacyjnie, a każda z obserwowanych głowic składała się z kilkudziesięciu nakładających się linii spektralnych pochodzących od przejść pomiędzy poziomami oscylacyjno-rotacyjnymi stanów $X(1)^2\Sigma^+$ i $B(2)^2\Sigma^+$.

Na podstawie przeprowadzonego modelowania położenia grup linii spektralnych tworzących głowice pasm wyznaczono stałe spektroskopowe dla stanu podstawowego oraz stanu $B(2)^2\Sigma^+$. W użytym modelu położenie każdej linii zostało zdefiniowane jako różnica energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych stanu podstawowego i wzbudzonego wyrażona poprzez współczynniki Dunhama. Identyfikacja linii spektralnych tworzących każdą z głowic została przeprowadzona na podstawie symulacji widma osobno dla każdego z trzech zestawów krzywych teoretycznych, obliczonych metodami: MRCI, FCI+ECP+CPP i RCCSD(T). Otrzymano w ten sposób trzy zestawy linii spektralnych. Dla każdego zidentyfikowanego zestawu linii przeprowadzano modelowanie położenia głowic, przyjmując teoretyczne wartości stałej rotacyjnej stanu podstawowego. Otrzymano w ten sposób trzy zestawy współczynników Dunhama dla każdego ze stanów, oparte na różnych teoretycznych wartościach położenia równowagowego jąder w stanie podstawowym R_e . Pozostają one jednak w zgodności ze sobą w granicach błędów ich wyznaczenia. Otrzymane współczynniki Dunhama opisują energię pierwszych pięciu

($v''=0-4$) poziomów oscylacyjnych w stanie podstawowym, oraz pierwszych ośmiu ($v'=0-7$) w stanie $B(2)^2\Sigma^+$.

Bazując na znajomości energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, obliczonych z doświadczalnych współczynników Dunhama, wyznaczono krzywe energii potencjalnej stanów $X(1)^2\Sigma^+$ i $B(2)^2\Sigma^+$. Trzy zestawy teoretycznych krzywych energii potencjalnej zostały wykorzystane jako krzywe startowe w procedurze IPA. W każdym przypadku kształty krzywych zostały zoptymalizowane w celu dopasowania ich do danych doświadczalnych. Jak się okazało, wynikowe potencjały mają prawie identyczny kształt, niezależnie od wybranej krzywej początkowej. Jedynie względne pozycje położenia równowagowego jąder R_e różnią się wyraźnie, co jest związane z użyciem wartości teoretycznych stałej rotacyjnej w trakcie analizy. W celu weryfikacji otrzymanych wyników ponownie wykonano symulacje widm cząsteczkowych w oparciu o eksperymentalne zestawy krzywych energii potencjalnej. W każdym z trzech otrzymanych widm położenie głowic pasm pokrywało się z obserwowanymi w widmie doświadczalnym.

Najlepszą zgodność pomiędzy konturem widma doświadczalnego a widma symulowanego stwierdzono dla widma obliczonego przy wykorzystaniu w modelu zestawu krzywych doświadczalnych bazujących na obliczeniach wykonanych metodą FCI+ECP+CPP. Również wartości stałych spektroskopowych wyznaczone tą metodą obliczeniową są najbliższe wartościom wyznaczonym na podstawie danych spektroskopowych. Pozwala to na stwierdzenie, że spośród trzech podejść teoretycznych analizowanych w omawianej pracy metoda FCI+ECP+CPP zapewnia najlepszą zgodność z wynikami przeprowadzonych pomiarów. Należy jednak zauważyć, że w pozostałych przypadkach ogólna zgodność z uzyskanymi danymi doświadczalnymi jest również zadowalająca.

Przedstawione w pracy doświadczalne krzywe energii potencjalnej mogą służyć do modelowania możliwych schematów wytwarzania ultrazimnych cząsteczek K₂Sr. Jednocześnie wykorzystana w omawianej pracy metoda pomiarowa oraz sposoby analizy danych doświadczalnych stanowią alternatywę dla innych, skomplikowanych i często bardzo czasochłonnych technik eksperymentalnych, szczególnie w przypadku, kiedy wymagana jest szybka ocena i zgrubna optymalizacja teoretycznych krzywych energii potencjalnej.

W pracy [B2] przedstawione są wyniki badań struktury energetycznej cząsteczki RbSr z wykorzystaniem dwukolorowej spektroskopii fotoasocjacyjnej ultrazimnej ($T \sim 1 \mu K$) mieszaniny atomów rubidu i strontu oraz spektroskopii termoluminescencyjnej i laserowo wzbudzonej fluorescencji (LIF) gorących ($T \sim 1000 K$) cząsteczek RbSr. Pomiary prowadzone w ultraniskich temperaturach dostarczyły informacji o energii słabo związanych poziomów energetycznych, położonych przy granicy dysocjacji stanu podstawowego, opisywanych przez dalekozasięgową część krzywej energii potencjalnej. Natomiast pomiary prowadzone w wysokich temperaturach dostarczyły informacji o głęboko związanych poziomach oscylacyjno-rotacyjnych, położonych w pobliżu energii punktu równowagowego jąder stanu podstawowego $X(1)^2\Sigma^+$ i wzbudzonego $B(2)^2\Sigma^+$, opisywanych krótkozasięgową częścią krzywej energii potencjalnej. Pomiary w ultraniskiej temperaturze przeprowadzone zostały w grupie prof. F. Schrecka w laboratorium w Amsterdamie, a w wysokiej temperaturze - w laboratorium w Warszawie.

W badaniach spektroskopowych prowadzonych przez grupę prof. F. Schrecka wykorzystano schłodzone do temperatury rzędu $1\ \mu\text{K}$ atomy strontu i rubidu, uwięzione w pułapce optycznej. Szczegóły techniczne aparatury wykorzystanej w utraimnym doświadczeniu zostały opisane w pracy [E9]*. Położenia słabo związanych poziomów energetycznych stanu podstawowego zostały wyznaczone z wykorzystaniem metody fotoasocjacji dwukolorowej [B2] oraz magnetosaocjacji [28]. W celu jednoznacznego wyznaczenia numeracji oscylacyjnej i rotacyjnej obserwowanych poziomów pomiary wykonano dla trzech mieszanek izotopowych ($^{87}\text{Rb}^{88}\text{Sr}$, $^{87}\text{Rb}^{87}\text{Sr}$, $^{87}\text{Rb}^{88}\text{Sr}$). W pierwszym przybliżeniu położenie obserwowanych słabo związanych poziomów stanu podstawowego opisano modelowym potencjałem Lennarda-Jonesa. W ten sposób wyznaczono wartości współczynników dyspersji C_6 i C_8 , numerację oscylacyjną i rotacyjną obserwowanych poziomów energetycznych oraz liczbę poziomów związanych w stanie podstawowym. Poprawność przypisania liczb kwantowych do obserwowanych poziomów energetycznych została dodatkowo potwierdzona przez otrzymanie zgodności pomiędzy wartością stałej rozpraszania w przybliżeniu fali s pomiędzy zimnymi atomami rubidu i strontu obliczoną z wykorzystaniem dopasowanego potencjału modelowego, a jej wartością zmierzoną.

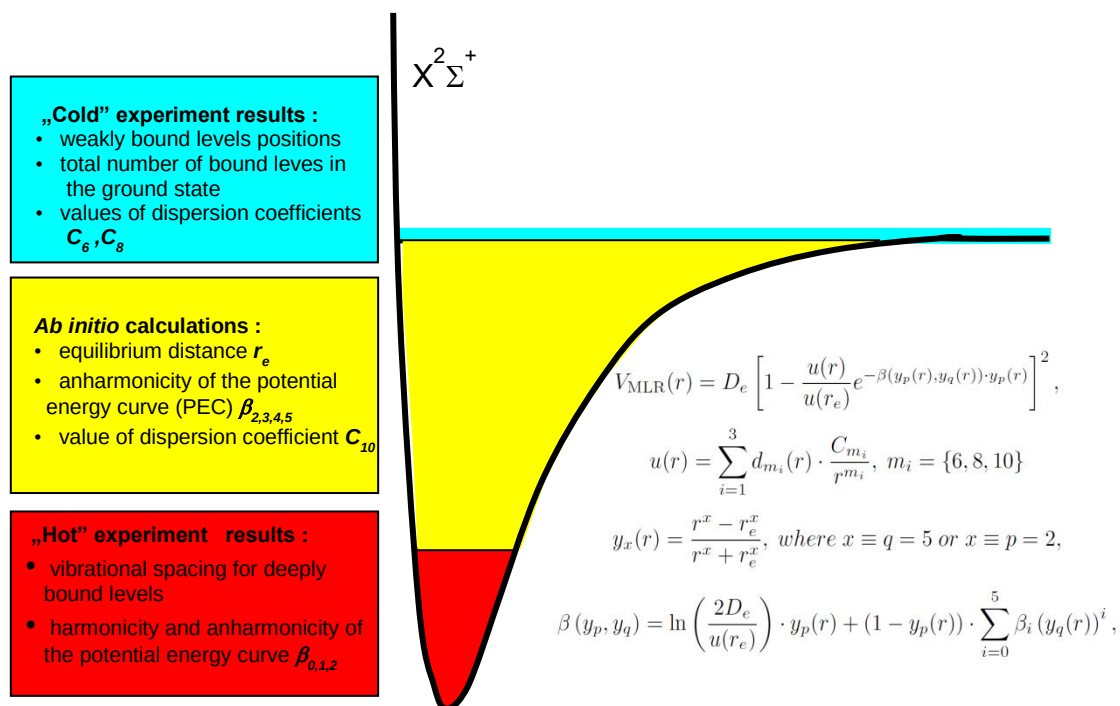
Niezależnie od prac prowadzonych w Amsterdamie, w warszawskim laboratorium rozpocząłem badania spektroskopowe struktury energetycznej cząsteczek RbSr. Były one wytwarzane w wysokotemperaturowej komórce typu heat-pipe. Podobnie jak w przypadku cząsteczek K Sr, wysoka temperatura pieca powodowała termiczne obsadzenie stanów wzbudzonych cząsteczek RbSr, co pozwoliło na zarejestrowanie widma spontanicznej emisji ze stanów wzbudzonych do stanu podstawowego przy użyciu spektrometru fourierowskiego. W zarejestrowanych widmach zaobserwowano 24 rotacyjnie nierozdzielone główce pasm. Do ich analizy użyto metodę opisaną w pracy [B1], bazującą na porównaniu doświadczalnego widma z jego symulacją w oparciu o teoretyczne krzywe energii potencjalnej. W wyniku tej analizy stwierdzono, że w widmie obserwowane są tylko główce pasm dla przejść pomiędzy stanami $B(2)^2\Sigma^+$ i $X(1)^2\Sigma^+$. Niestety szybko okazało się, że dokładność dostępnych obliczeń *ab initio*, wykonanych trzema różnymi metodami (MRCI [24], FCI+ECP+CPP [22] i RCCSD(T) [22]), jest niewystarczająca do jednoznacznej identyfikacji poziomów energetycznych, pomiędzy którymi zachodziły obserwowane przejścia. W celu ustalenia poprawnej numeracji oscylacyjnej poziomów energetycznych w stanie podstawowym oraz w stanie $B(2)^2\Sigma^+$ wykonano dodatkowo pomiary laserowo wzbudzonej fluorescencji (LIF). Dostrajając długość fali lasera do położenia wybranych główek pasm zarejestrowano widmo fluorescencji przy użyciu spektrometru fourierowskiego. Z analizy połączonych wyników otrzymanych techniką termicznie wzbudzonej luminescencji oraz laserowo wzbudzonej fluorescencji otrzymano położenie sześciu najniższych poziomów oscylacyjnych w stanie podstawowym $X(1)^2\Sigma^+$ ($v''=0-5$) i dziewięciu w stanie wzbudzonym $B(2)^2\Sigma^+$ ($v'=0-8$).

Ze względu na brak rotacyjnej rozdzielczości uzyskanych wyników doświadczalnych, podobnie jak w przypadku K Sr, do modelowania położenia

* Praca umieszczona w wykazie publikacji powstałych w ramach działalności naukowej realizowanej poza jednostkami macierzystymi, znajdującym się w rozdziale V.1 „Autoreferatu”.

poziomów energetycznych przy użyciu współczynników Dunhama wykorzystano stałą rotacyjną stanu podstawowego otrzymaną z przewidywań teoretycznych. Z tego względu otrzymano trzy zestawy współczynników Dunhama, opisujących obserwowany układ poziomów energetycznych w stanach $X(1)^2\Sigma^+$ i $B(2)^2\Sigma^+$ odpowiednio dla stałej rotacyjnej wyznaczonej z obliczeń metodami: MRCI [24], FCI+ECP+CPP [22] i RCCSD(T) [22].

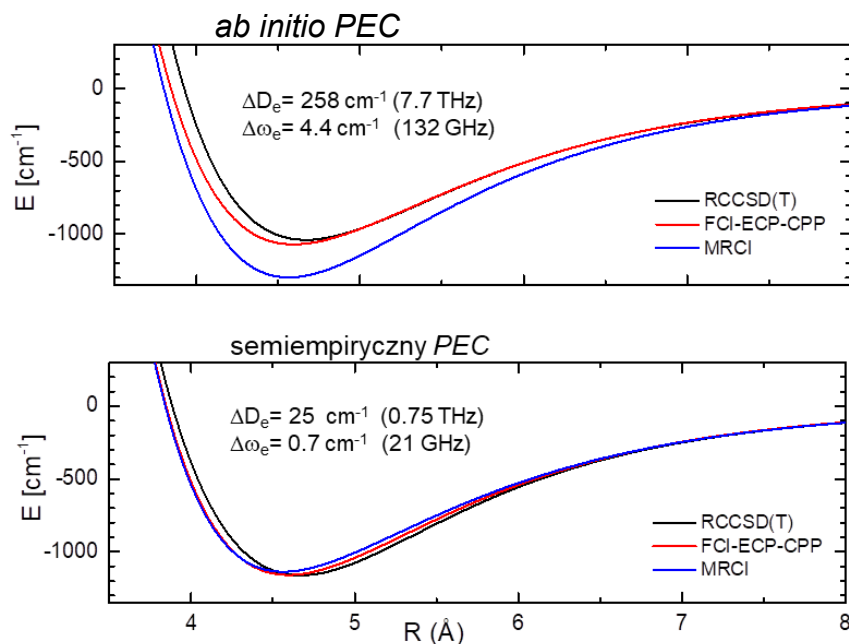
Głównym celem omawianych badań spektroskopowych było wyznaczenie kształtu krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego $X(1)^2\Sigma^+$, tak by poprawnie opisywała wszystkie uzyskane wyniki pomiarów. Do wyznaczenia kształtu tego potencjału wykorzystano informacje z obu eksperymentów, a w obszarze energii gdzie dane eksperymentalne nie były dostępne użyto wyniki obliczeń *ab initio*. W szczególności dotyczyło to położenia punktu równowagowego jąder R_e , którego wartości nie można było wyznaczyć na podstawie danych doświadczalnych. Zakresy energii odpowiadające poszczególnym danym oraz postać potencjału modelowego zostały przedstawione schematycznie na Rys. 8.



Rys. 8 Krzywa energii potencjalnej stanu podstawowego RbSr opisana modelem Morse Long-Range $V_{MLR}(r)$. Obszary do wyznaczenia których posłużyły dane doświadczalne oznaczono kolorami niebieskim i czerwonym, a *ab initio* - kolorem żółtym. Oznaczenia w równaniu: r – odległość pomiędzy jądrami atomów, r_e - odległość równowagowa, D_e - energia dysocjacji. C_m - współczynnik dyspersji, $d_m(r)$ - funkcja tłumienia, β_i - współczynniki dopasowania.

Wyznaczenie kształtu krzywej energii potencjalnej rozpoczęto od opisanie wyników obliczeń *ab initio*, wykonanych metodami MRCI [24], FCI+ECP+CPP [22] oraz RCCSD(T) [22], przy użyciu modelu analitycznego Morse Long-Range (V_{MLR}). W kolejnym kroku, bazując na metodzie IPA, przeprowadzono optymalizację współczynników potencjału modelowego, by poprawnie opisywał wyznaczone doświadczalnie poziomy energetyczne, zarówno w obszarze daleko- jak i bliskozasięgowym, przy jednoczesnym zachowaniu wartości teoretycznych w obszarze nie objętym danymi doświadczalnymi. W wyniku procesu optymalizacji

otrzymano trzy krzywe energii potencjalnej różniące się zasadniczo tylko położeniem punktu równowagowego jąder atomów. Na Rys. 9 przedstawiono porównanie krzywych energii potencjalnej przed i po przeprowadzeniu optymalizacji ich kształtu względem danych doświadczalnych.



Rys. 9 Porównanie krzywych energii potencjalnej stanu podstawowego, wyznaczonych metodami *ab initio* (panel górny) i po dopasowaniu do danych doświadczalnych (panel dolny). Na wykresach podano również wartości skrajne rozbieżności w głębokości studni potencjału ΔD_e oraz wartości stałej oscylacyjnej $\Delta \omega_e$.

Połączenie wyników pomiarów obu grup badawczych oraz wyników obliczeń *ab initio* we wspólnej analizie, pozwoliło na wyznaczenie po raz pierwszy dla dimerów metal alkaliczny-stront głębokości krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego $X(1)^2\Sigma^+$. Ponadto otrzymana w procesie analizy semiempiryczna krzywa energii potencjalnej stanu podstawowego opisuje z dokładnością eksperymentalną wyznaczone doświadczalnie energie słabo i głęboko związanych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych oraz położenia znanych do czasu ukazania się publikacji [B2] rezonansów Fano-Feschbacha [28]. W oparciu o otrzymaną krzywą energii potencjalnej stanu podstawowego obliczono położenia i szerokości kolejnych, nieobserwowanych do tej pory rezonansów Fano-Feschbacha. W procesie analizy wyznaczone zostały również stałe cząsteczkowe stanów $X(1)^2\Sigma^+$ i $B(2)^2$ oraz współczynniki dyspersji (C_6 i C_8) stanu $X(1)^2\Sigma^+$. W oparciu o wyniki doświadczeń przeprowadzono także analizę porównawczą krzywych energii potencjalnej obliczonych trzema metodami *ab initio*: MRCI [24], FCI+ECP+CPP [22] oraz RCCSD(T) [22]. Zarówno w przypadku stanu podstawowego jak i wzbudzonego $(2)^2\Sigma^+$ najlepszą zgodność z wynikami doświadczeń uzyskano dla krzywych obliczonych metodą FCI+ECP+CPP. Praca [B2] została wyróżniona przez edytorów *Phys. Chem. Chem. Phys.* jako „Editor’s choice”.

IV.7. Podsumowanie

Prace badawcze stanowiące moje osiągnięcia naukowe pozwoliły na kompleksowy opis struktury energetycznej stanów wzbudzonych cząsteczki KCs oraz stanu podstawowego i nisko wzbudzonych stanów elektronowych w dimerach KSr i RbSr. W prowadzonych badaniach niezbędne było rozwinięcie i wykorzystanie komplementarnych technik pomiarowych, różnorodnych metod analizy danych oraz współpraca z grupami wykonującymi zaawansowane obliczenia *ab initio*.

Przeprowadzone badania właściwości cząsteczki KCs poza dostarczeniem dokładnej, w większości przypadków pierwszej, charakterystyki szeregu wzbudzonych stanów elektronowych, pozwoliły również na sformułowanie kilku bardziej ogólnych wniosków dotyczących tej cząsteczki. Stwierdziłem m.in., że:

- Oddziaływanie spin-orbita, powodując mieszanie się funkcji falowych poziomów energetycznych stanów o multipletowości singletowej z funkcjami falowymi poziomów stanów o multipletowości trypletowej, pozwala na obserwację nominalnie wzbronionych, interkombinacyjnych przejść pomiędzy poziomami oscylacyjno-rotacyjnymi stanu podstawowego a poziomami stanów o multipletowości trypletowej. Zidentyfikowano szereg linii widmowych odpowiadających takim przejściom. Tego typu przejścia pozwalają np. na transfer ultrazimnych cząsteczek KCs do poziomów energetycznych stanów o różnej multipletowości, co jest postrzegane jako bardzo pożądane w przypadku prób kontrolowania reakcji chemicznych na poziomie kwantowym w warunkach ultraniskich temperatur.
- We wszystkich badanych stanach elektronowych oddziaływanie spin-orbita jest z jednej strony na tyle silne, by powodować wymieniony powyżej efekt mieszania się funkcji falowych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych stanów o różnej multipletowości, z drugiej strony jest niewystarczająco silne aby spowodować pełne rozszczepienie układu stanów elektronowych, opisywanych zasadniczo przez sprzężenie Hunda (a), na układ opisywany przypadkiem sprzężenia Hunda (c).
- Stwierdziłem, że możliwa jest obserwacja bezpośrednich przejść z poziomu oscylacyjnego $v''=0$ w stanie podstawowym do poziomów oscylacyjno-rotacyjnych położonych w pobliżu granicy dysocjacji stanów wzbudzonych skorelowanych z asymptotą atomową $K(4^2S)+Cs(5^2D)$. Tego typu przejścia są wykorzystywane do transferu słabo związanych cząsteczek, wytworzonych w wyniku procesu foto- lub magneto-asocjacji do elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjnego stanu podstawowego.

Wyniki badań właściwości cząsteczek bipolarnych KSr i RbSr pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Opracowana nowa metoda analizy danych i użyte metody pomiarowe pozwalają na relatywnie szybką weryfikację oraz optymalizację wyników obliczeń *ab initio*. Ze względu na dużą rozbieżność w wynikach obliczeń *ab initio* ich szybka weryfikacja jest bardzo istotna dla prowadzonych doświadczeń, gdyż ułatwia i przyspiesza proces analizy danych. Jednocześnie inspirowa ona rozwój metod obliczeniowych chemii kwantowej. Tu warto

zauważyć, że pomimo doskonalenia metod obliczeniowych nadal dokładność informacji o strukturze energetycznej otrzymywana z doświadczeń jest zdecydowanie większa. Aczkolwiek w wielu przypadkach informacje uzyskiwane z obliczeń są niezbędne, a często w ogóle umożliwiają analizę i interpretację wyników doświadczalnych.

- W przejściach pomiędzy stanami $X(1)^2\Sigma^+$ i $B(2)^2\Sigma^+$ w cząsteczkach KrSr i RbSr występuje prawie diagonalny rozkład wartości czynników Francka-Conzona pomiędzy poziomami oscylacyjnymi. Uwzględniając dane literaturowe o takich przejściach w cząsteczce LiSr oraz wstępne wyniki przeprowadzonych przeze mnie badań spektroskopowych cząsteczki NaSr, można stwierdzić, że jest to cecha charakterystyczna dla dimerów zbudowanych z atomu metalu alkalicznego i strontu. Diagonalny rozkład wartości czynników Francka-Conzona dla przejść pomiędzy poziomami oscylacyjnymi stanów $X(1)^2\Sigma^+$ i $B(2)^2\Sigma^+$ może zostać wykorzystany do chłodzenia optycznego takich cząsteczek.
- W cząsteczce RbSr otrzymana krzywa energii potencjalnej stanu podstawowego pozwoliła na obliczenie położenia dotąd nieznanego rezonansu Fano-Feshbacha. Obecnie w grupie prof. F. Schrecka trwają prace nad wykorzystaniem wybranych rezonansów do wytwarzania ultrazimnych cząsteczek RbSr.

Podsumowując, otrzymane wyniki są ważne z punktu widzenia przyszłych eksperymentów z zakresu „zimnej fizyki”, dostarczając nowych, unikatowych danych niezbędnych do ich planowania, a także dla grup teoretyków wykonujących obliczenia *ab initio*, gdyż umożliwiają one korektę i optymalizację stosowanych przez nich metod obliczeniowych.

V. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

Poza macierzystymi jednostkami: Instytutem Fizyki Akademii Pomorskiej w Słupsku (od 2001r. do 2009r.) i Instytutem Fizyki PAN w Warszawie (od 2009r. do chwili obecnej), prowadziłem prace badawcze związane z tematyką zimnych i ultrazimnych gazów w następujących ośrodkach:

- 09.2002-01.2004 Institut für Experimentalphysik (IEP) TU Graz (Austria) w grupie prof. L. Windholza,
- 2005-2013 Krajowe Laboratorium Fizyki Atomowej Molekularnej i Optycznej (KL FAMO) UMK Toruń w grupie prof. W. Gawlika,
- 11.2011-01.2012 Institut für Quantenoptik und Quanteninformation (IQQI) ÖAW Innsbruck (Austria) w grupie prof. F. Schrecka.

Prace doświadczalne prowadzone przeze mnie w IEP TU Graz dotyczyły analizy procesów zderzeniowych pomiędzy zimnymi atomami litu i sodu, mających wpływ na ucieczkę zimnych atomów z pułapki magnetoptycznej. Wyniki badań zostały przedstawione w pracach [E1, E2] oraz mojej rozprawie doktorskiej.

W Krajowym Laboratorium FAMO (UMK Toruń) dołączyłem do międzyuczelnianego zespołu zajmującego się badaniami właściwości ultrazimnych gazów atomowych. Prace doświadczalne prowadzone w tym zespole zaowocowały m.in. otrzymaniem pierwszego w Polsce kondensatu Bosego-Einsteina (B-E). Stan degeneracji kwantowej został uzyskany w gazie ultrazimnych atomów rubidu uwieczonych w pułapce magnetycznej. Układ doświadczalny, przebieg doświadczenia oraz właściwości hydrodynamiczne otrzymanego rubidowego kondensatu B-E zostały przedstawione w pracy [E3]. Dalsze badania prowadzone w KL FAMO zaowocowały doświadczalnym potwierdzeniem oddziaływań pomiędzy kondensatem B-E, a chmurą ultrazimnych atomów otaczających kondensat [E4,E5]. Osiągnięcie to zostało wyróżnione w Europhysics News [EPN, **40**, 1, s.17 (2009)]. Dużym wyzwaniem podczas tych badań okazało się wyznaczenie procentowego udziału frakcji skondensowanej i nieskondensowanej w obserwowanej chmurze atomów. Rozwiązanie tego problemu, polegające na opracowaniu metody analizy i kalibracji zdjęć z obrazowania absorpcyjnego, zostało przedstawione w pracy [E6]. Kolejne eksperymenty przeprowadzone w Toruńskim laboratorium dotyczyły wytwarzania kondensatów spinorowych [E7] oraz tworzenia się interferencji w kondensatach spinorowych [E8].

Podczas pobytu w grupie prof. Floriana Schrecka w laboratorium IQQI ÖAW Innsbrucku brałem udział w konstrukcji układu doświadczalnego do otrzymywania mieszaniny kondensatów Bosego-Einsteina atomów rubidu i strontu [E9]. Budowa układu doświadczalnego stanowiła element projektu naukowego dotyczącego symulacji kwantowych z wykorzystaniem kondensatu B-E wytworzonego z cząsteczek RbSr.

Jednym z problemów stojących na przeszkodzie w uzyskaniu cząsteczkowego kondensatu B-E, był brak precyzyjnych informacji o strukturze energetycznej cząsteczki RbSr. Zainspirowało mnie to do rozpoczęcia w Instytucie Fizyki PAN badań struktury energetycznej nowej klasy cząsteczek, tzn. dipolarnych dimerów zbudowanych z atomów metali alkalicznych i atomów strontu. Współpraca z grupą prof. F. Schrecka jest obecnie kontynuowana. Jej efektem jest wyznaczenie po raz pierwszy części krótko- i dalekozasięgowej krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego w cząsteczce RbSr na podstawie połączonych wyników badań spektroskopowych prowadzonych pod moim kierunkiem w warszawskim laboratorium oraz pod kierunkiem prof. F. Schrecka w Amsterdamie. Artykuł [B2] w którym ukazały się rezultaty wspólnych badań został wyróżniony przez edytorów *Phys. Chem. Chem. Phys.* jako „Editor’s choice”.

V.1. Wykaz publikacji powstałych w ramach działalności naukowej realizowanej poza jednostkami macierzystymi:

- E1. L. Holler, G. Aubock, C. Binder, L. Windholz, **J. Szczepkowski**, E. Paul-Kwiek, *Heteronuclear cold collisions between lithium and sodium*, SPIE Proc. **5849**, 203–205, 2004 **(2005)**.
- E2. G. Auböck, C. Binder, L. Holler, V. Wippel, K. Rumpf, **J. Szczepkowski**, W. E. Ernst and L. Windholz, *Trap loss collisions of ^6Li and ^7Li with ^{23}Na in a combined magneto-optical trap*, J. Phys B **39**, 871-897, **(2006)**
- E3. F. Bylicki, W. Gawlika, W. Jastrzebski, A. Noga, **J. Szczepkowski**, M. Witkowski, J. Zachorowski, M. Zawada, *Studies of the hydrodynamic properties of Bose-Einstein condensate of ^{87}Rb atoms in a magnetic trap*, Acta Phys. Pol. A **113**, 691-705, **(2008)**
- E4. M. Zawada, R. Abdoul, J. Chwedeńczuk, R. Gartman, **J. Szczepkowski**, Ł. Tracewski, M. Witkowski, W. Gawlik, *Free-fall expansion of finite-temperature Bose–Einstein condensed gas in the non-Thomas–Fermi regime*, J. Phys B **41**, 241001, **(2008)**
- E5. W. Gawlik, W. Jastrzębski, **J. Szczepkowski**, M. Witkowski, J. Zachorowski, M. Zawada, *Experiments on the dynamics of the Bose-Einstein condensate at finite temperatures*, Phys. Scr. **135**, 014028 **(2009)**
- E6. **J. Szczepkowski**, R. Gartman, M. Witkowski, L. Tracewski, M. Zawada, W. Gawlik, *Analysis and calibration of absorptive images of Bose-Einstein condensate at nonzero temperatures*, Rev. Sci. Instr. **80**, 053103 **(2009)**
- E7. R. Gartman, M. Piotrowski, **J. Szczepkowski**, M. Witkowski, M. Zawada, W. Gawlik, *Production of spinor condensates of ^{87}Rb released from a magnetic trap*, Opt. App. **40**, no.3, 565-570 **(2010)**
- E8. M. Witkowski, R. Gartman, B. Nagórny, M. Piotrowski, M. Płodzien, K. Sacha, **J. Szczepkowski**, J. Zachorowski, M. Zawada, W. Gawlik, *Matter-wave interference versus spontaneous pattern formation in spinor Bose-Einstein condensates*, Phys. Rev. A **88**, 025602 **(2013)**

- E9. B. Pasquiou, A. Bayerle, S.M. Tzanova, S. Stellmer, **J. Szczepkowski**, M. Parigger, R. Grimm, F. Schreck , *Quantum degenerate mixtures of strontium and rubidium atoms*, Phys. Rev A **88**, 023601 (**2013**)

VI. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

1. Członek komitetu organizacyjnego "International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec", edycje: 2021,2022, 2023.
2. Współorganizacja i poprowadzenie serii dziesięciu warsztatów z „Kwantowej Dystrybucji Klucza Szyfrującego” dla młodzieży szkół średnich w roku szkolnym 2022/2023. Budowa układu do demonstracji kwantowej dystrybucji klucza szyfrującego w oparciu o protokół BB84.
3. Prezentacja, w ramach Klastra Q, stanowiska do kwantowej dystrybucji klucza szyfrującego podczas Pikniku Naukowego Polskiego Radia i Centrum Nauki Kopernik w Warszawie 27.05.2023.
4. Współprowadzenie z dr hab. K. Pawłowskim (prof. CFT) przedmiotu „Outreach Lab” w Warszawskiej Szkole Doktorskiej w semestrze letnim 2021.
5. Współpromotor pracy licencjackiej: "Badanie struktury cząsteczek dwuatomowych metodą spektroskopii subdoplerowskiej” zrealizowanej w IF PAN, a obronionej w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego (2015).
6. Prowadzenie letnich praktyk zawodowych w wymiarze 180h-240h/os. w zespole spektroskopii laserowej IF PAN dla studentów Uniwersytetu Warszawskiego i Politechniki Warszawskiej – w sumie 12 studentów (2009-2023).
7. Prowadzenie rocznych staży badawczych dla studentów Uniwersytetu Warszawskiego i Politechniki Warszawskiej w zespole spektroskopii laserowej IF PAN – 2 staże.
8. Recenzent polskich eliminacji Konkursu Prac Młodych Naukowców EU (EU Contest for Young Scientists – EUCYS) (2014).
9. Prowadzenie laboratorium programowania C++ dla studentów fizyki Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie - 1 semestr
10. Prowadzenie warsztatów dla zdolnej młodzieży w ramach współpracy pomiędzy IF PAN a Krajowym Funduszem na rzecz Dzieci - 3 edycje
11. Pokazy doświadczeń i pracowni prowadzone w ramach „Dnia otwartego IF PAN”.
12. Przeprowadzenie ponad 30 sesji pokazów doświadczeń skierowanych do przedszkolaków, uczniów szkół podstawowych, średnich i słuchaczy Uniwersytetu III Wieku w ramach akcji „Spotkania z Fizyką”, prowadzonej przez Instytut Fizyki Akademii Pomorskiej w Słupsku (akcja zgłoszona do nagrody PTF za popularyzację fizyki w 2007r.) (2005-2009).

13. Wykłady popularnonaukowe podczas Bałtyckiego Festiwalu Nauki:

- „Zimno, zimnej, BEC” 2004
- „Fizyka w sztuce” 2005

14. Wykład popularnonaukowy „Iluzje” podczas III Międzynarodowego Sympozjum Nauki i Sztuki im. Gyorgy Kempesa Uniwersytetu w Eger (Węgry) 14.XI.2005

15. Współorganizacja oraz prowadzenie pokazów doświadczeń podczas masowych imprez plenerowych:

- „Fizyka na zamku w Bytowie”: 20.V.2005, 27.V.2006, 1.VI.2007, 01.VI.2008
- „Fizyka na pokaz” scena przed Spichlerzem Richtera w Słupsku 26.V.2007, 31.V.2008
- I Regionalny Festiwal Nauki Gimnazjum w Lubichowie 31.V.2005

16. Zajęcia dydaktyczne prowadzone w Akademii Pomorskiej w Słupsku (2001-2009):

- Ćwiczenia:
 - Podstawy fizyki I , II, IV
 - Fizyka atomowa i cząsteczkowa
 - Fizyka współczesna
 - Algorytmy i programowanie
 - Analiza matematyczna I
 - Wstęp do matematyki dyskretnej
 - Metody matematyczne fizyki
 - Repetytorium z matematyki dla fizyków
- Pracownie i laboratoria:
 - Pracownia fizyczna I, II
 - Laboratoria komputerowe: języki programowania; multimedia; sieci komputerowe.

VII. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-4, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

VII.1. Informacje o pracy naukowej przed otrzymaniem doktoratu[†]

VII.1.1. Modelowanie procesów transportu

W 1996 roku rozpocząłem studia pierwszego stopnia na kierunku fizyka z informatyką w Instytucie Fizyki Wyższej Szkoły Pedagogicznej (obecnie Uniwersytet Pomorski) w Słupsku. W trakcie studiów pierwszego stopnia rozpocząłem moją pracę naukową. Pod kierunkiem prof. Vladimira Mityusheva z Instytutu Matematyki uczestniczyłem w pracach interdyscyplinarnego zespołu zajmującego się przygotowaniem planu rekultywacji przybrzeżnego jeziora Kopań. W zespole tym pracowałem nad modelowaniem rozkładu zasolenia jeziora w wyniku wlewu wody z Bałtyku. Zagadnienie to zostało przedstawione w mojej pracy dyplomowej pt. *Zagadnienie Neumanna dla równania Laplace'a i jego zastosowania* oraz publikacji [P43]. Studia pierwszego stopnia ukończyłem z oceną końcową bardzo dobrą, a tytuł licencjata fizyki ze specjalnością informatyka uzyskałem w 1999r. W tym samym roku rozpocząłem studia drugiego stopnia na kierunku fizyka w Instytucie Fizyki Pomorskiej Akademii Pedagogicznej w Słupsku. W okresie studiów magisterskich kontynuowałem pracę naukową pod kierunkiem prof. Vladimira Mityusheva, zajmując się opracowaniem analitycznych modeli efektywnych właściwości cieplnych włóknistych materiałów kompozytowych. W 2001r. ukończyłem studia drugiego stopnia z oceną końcową bardzo dobrą uzyskując tytuł magistra fizyki.

Od ukończenia studiów do 2003 roku prace badawcze z modelowania właściwości materiałów kompozytowych kontynuowałem w Zakładzie Zastosowań Matematyki, Instytutu Matematyki Pomorskiej Akademii Pedagogicznej w Słupsku w zespole prof. V. Mityusheva. Opracowany w tym okresie analityczny model efektywnej przewodności cieplnej włóknistego materiału kompozytowego został przedstawiony w publikacji [P42].

VII.1.2. Badanie właściwości ultrazimnych gazów atomowych

Od września 2002r. do stycznia 2004r. brałem udział w badaniach pod kierunkiem prof. Laurentiusa Windholza w Institut für Experimentalphysik TU Graz w ramach grantu Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF). Celem moich badań była analiza nieelastycznych procesów zderzeniowych pomiędzy zimnymi atomami litu i sodu w pułapce magneto optycznej (MOT). Zderzenia tego typu mają charakter egzoenergetyczny, a ilość uzyskanej energii translacyjnej w wyniku nieelastycznego zderzenia dwóch zimnych atomów zależy od stanu kwantowego, w jakim znajdują atomy przed, po, jak i w trakcie procesu zderzeniowego. Proces ten przyczynia się do wzrostu temperatury atomów, a w

[†] Publikacje oznaczone symbolem [Pxx] zostały przedstawione w załączniku nr.6 „Wykaz osiągnięć naukowych albo artystycznych, stanowiących znaczący wkład w rozwój określonej dyscypliny”

skrajnym przypadku do ich ucieczki z pułapki, gdy uzyskana przez atomy energia kinetyczna jest większa od głębokości pułapki. Powoduje to straty atomów uwieczonych w pułapce oraz wpływa na dynamikę procesów ładowania i rozładowania atomów w pułapce. Analizując dynamikę procesów ładowania i rozładowania MOT wyznaczyłem współczynniki strat dla procesów zderzeniowych, w których przed zderzeniem jeden z atomów znajdował się w stanie wzbudzonym, a drugi w stanie podstawowym. Pomiary wykonano dla zderzeń izotopów litu (^6Li lub ^7Li) z atomami sodu.

Po powrocie z Grazu prace badawcze dotyczące zimnych zderzeń kontynuowałem pod kierunkiem prof. Ewy Paul-Kwiek w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Instytutu Fizyki Akademii Pomorskiej w Słupsku. Opracowany przeze mnie model głębokości pułapki magnetoptycznej pozwolił na pełną interpretację wyników pomiarów wykonanych w Grazu. W szczególności pozwolił na określenie wydajności dwóch kanałów zderzeniowych: gdy atom w stanie wzbudzonym przechodzi podczas zderzenia bezpośrednio do stanu podstawowego (radiative escape) oraz kiedy podczas zderzenia w atomie wzbudzonym dochodzi do przejścia pomiędzy poziomami struktury subtelnej stanu wzbudzonego (fine structure changing collisions). Wyniki badań nieelastycznych zderzeń pomiędzy zimnymi atomami zostały przedstawione w artykułach [P39-P41] oraz rozprawie doktorskiej pt. *Zimne zderzenia izotopów litu i atomów sodu w pułapce magnetoptycznej*, którą obroniłem z wyróżnieniem przed komisją Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej UMK w Toruniu we wrześniu 2009.

Od 2005r., równolegle do prac prowadzonych w Słupsku, prowadziłem badania w Krajowym Laboratorium Fizyki Atomowej Molekularnej i Optycznej w Toruniu. Przeprowadzona w KL FAMO seria doświadczeń dotyczyła badania właściwości ultrazimnych gazów. W ich wyniku otrzymano po raz pierwszy w Polsce kondensat Bosego-Einsteina (B-E) oraz przeanalizowano oddziaływania pomiędzy kondensatem B-E, a otaczającą go chmurą zimnych atomów. Wyniki przeprowadzonych badań zostały przedstawione w pracach [P34, P35, P37, P38]. Wyniki badań dotyczących oddziaływań, przedstawione w pracy [P37], zostały wyróżnione w Europhysics News [EPN, **40**, 1, s.17 (2009)].

VII.2. Informacje o pracy naukowej po otrzymaniu doktoratu[‡]

VII.2.1. Spektroskopia cząsteczek dwuatomowych

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora swoje główne zainteresowania naukowe skupiłem na badaniach struktury elektronowej cząsteczek dwuatomowych. W listopadzie 2009r. dołączyłem do grupy badawczej prof. Włodzimierza Jastrzębskiego w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie, specjalizującej się w tego typu badaniach. Celem prowadzonych prac badawczych było wyznaczenie krzywych energii potencjalnej stanów elektronowych takich cząsteczek oraz oddziaływań pomiędzy poszczególnymi stanami na podstawie pomiarów spektroskopowych. Przeprowadzona seria doświadczeń z wykorzystaniem techniki spektroskopii laserowej polaryzacyjnego znakowania poziomów pozwalała na wyznaczenie, w

[‡] Publikacje oznaczone symbolem [Pxx] zostały przedstawione w załączniku nr. 6 „Wykaz osiągnięć naukowych albo artystycznych, stanowiących znaczący wkład w rozwój określonej dyscypliny”

większości przypadków po raz pierwszy, krzywych energii potencjalnej pięciu stanów wzbudzonych ($2^1\Sigma^+$, $4^1\Sigma^+$, $9^1\Pi$, $10^1\Pi$, $11^1\Pi$) w cząsteczce KLi [P16, P29, P32, P36], stanu $D^1\Pi$ w cząsteczce NaLi [P24], pięciu stanów wzbudzonych ($2^1\Sigma^+$, $1^3\Pi$, $2^3\Pi$, $3^3\Sigma^+$, $4^1\Sigma^+$) w cząsteczce LiCs [P19, P20, P23 P30], dwóch stanów ($1^1\Pi$, $3^3\Sigma^+$) w cząsteczce NaCs [P31], siedmiu stanów ($5^1\Sigma_u^+$, $7^1\Sigma_u^+$, $8^1\Sigma_u^+$, $9^1\Sigma_u^+$, $5^1\Pi_u$, $7^1\Pi_u$, $8^1\Pi_u$) w cząsteczce Rb₂ [P2, P5, P12, P13, P14, P18] oraz stanu $3^1\Pi_u$ w cząsteczce Cs₂[P4]. Wyniki moich badań spektroskopowych struktury energetycznej cząsteczki KCs [P1, P3, P6, P7, P8, P11, P17, P21, P28] zostały opisane w niniejszym przewodniku.

Dzięki opracowanej przeze mnie metodzie wytwarzania cząsteczek Sr₂, która wydłużyła czas pracy komórki spektroskopowej typu heat-pipe z kilku godzin do kilku miesięcy, możliwe było zastosowanie spektroskopii laserowej polaryzacyjnego znakowania poziomów do badania struktury energetycznej tej cząsteczki. Pierwsze wyniki wykonane tą techniką zostały przedstawione w pracy [P1] i dotyczyły oddziaływań poziomów oscylacyjno-rotacyjnych stanu $2^1\Sigma_u^+$ z poziomami oscylacyjno-rotacyjnymi stanów $1^1\Pi_u$ i $2^1\Pi_u$.

W ramach rozwoju tematyki badawczej grupy zainicjowałem badania spektroskopowe bipolarnych dimerów zbudowanych z atomów strontu i atomów metali alkalicznych. Dotychczasowe wyniki prac badawczych cząsteczek KSr i RbSr zostały opisane szczegółowo w niniejszym przewodniku [B1] i [B2]. Obecnie we współpracy z grupą prof. M. K. Tey (Pekin), wykonującego badania spektroskopowe w warunkach ultraniskich temperatur, oraz grupami teoretyków rozpocząłem badania struktury oscylacyjno-rotacyjnej wysoko wzbudzonych stanów elektronowych w cząsteczce LiSr w celu wyznaczenia optymalnej ścieżki transferu słabo związanych ultrazimnych cząsteczek LiSr do elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjnego stanu podstawowego.

Dalszym wprowadzonym przeze mnie rozszerzeniem tematyki badawczej jest realizacja badań nad strukturą energetyczną cząsteczek KAg i CsAg w ramach realizowanego od 2022r. w ramach konsorcjum Wydziału Fizyki UW i Instytutu Fizyki PAN projektu NCN *Spectroscopy, formation, and application of ultracold highly polar KAg and CsAg molecules: theory and experiment*.

VII.2.2. Badanie właściwości ultrazimnych gazów atomowych

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora kontynuowałem swoją współpracę z KL FAMO w Toruniu, w ramach której prowadziłem prace badawcze nad właściwościami kondensatu Bosego-Einsteina. Opis tych badań został przedstawiony w pkt III, a ich wyniki opublikowane w pracach [P26,P33].

W trakcie pobytu w grupie prof. F. Schrecka (Innsbruck/Amsterdam) prowadziłem również prace badawcze nad otrzymaniem mieszaniny kondensatów atomowych rubidu i strontu [P25].

W ramach programu POIG *Fizyka u podstaw nowych technologii* realizowanego na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, wspierałem merytoryczne tworzenie *Pracowni ultrazimnych cząsteczek*, której kierownikiem jest prof. Paweł Kowalczyk.

VII.2.3. Charakteryzacja właściwości spektralnych materiałów

W ramach współpracy badawczej z grupami pracującymi w Instytucie Fizyki PAN przeprowadzałem charakteryzację optyczną szeregu próbek różnych materiałów. W pracy [P15] badania widma absorpcji nanocząsteczek $\beta\text{-NaYF}_4\text{:20\%Yb}^{3+}\text{,2\%Er}^{3+}$ w powłoce SiO_2 służyły potwierdzeniu prawidłowego przebiegu odczepienia kwasu oleinowego od nanocząsteczki. Jest to jeden z etapów reakcji chemicznej mającej na celu funkcjonalizację nanocząsteczek do obrazowania fluorescencyjnego komórek rakowych.

W pracy [P27] wyniki pomiarów absorpcji w dalekiej podczerwieni kryształu granatu gadolinowo-galowego domieszkowanego cerem wykorzystano do określenia struktury powstałych centrów Ce^{+3} w kryształach, w wyniku zastąpienia jonów Gd^{+3} jonami Ce^{+3} .

Potrzeba eliminacji tła termicznego podczas pomiarów spektroskopowych wykonywanych w komórkach wysokotemperaturowych zaowocowała opracowaniem, we współpracy z grupą w IF PAN prof. M. Godlewskiego i prof. B. Witkowskiego, krawędziowego filtra górnoprzepustowego, bazującego na powłoce $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$. Prototyp filtra jest obecnie wykorzystywany przeze mnie w pomiarach spektroskopowych cząsteczek NaSr z wykorzystaniem spektrometru fourierowskiego. *Optyczny filtr krawędziowy górnoprzepustowy oraz sposób wykonania takiego filtra* jest przedmiotem zgłoszenia patentowego P.442834.

Bibliografia

- [1] T. Lahaye, C. Menotti, L. Santos, M. Lewenstein, T. Pfau, *The physics of dipolar bosonic quantum gases*. Rep. Prog. Phys., **72**, 12, 126401 (2009).
- [2] A. Micheli, G. Pupillo, H. P. Büchler, P. Zoller, *Cold polar molecules in two-dimensional traps: Tailoring interactions with external fields for novel quantum phases*. Phys. Rev. A, **76**, 043604 (2007).
- [3] M. L. González-Martnez, J. L. Bohn, G. Quémener, *Adimensional theory of shielding in ultracold collisions of dipolar rotors*. Phys. Rev. A, **96**, 3 (2017).
- [4] D. DeMille, *Quantum Computation with Trapped Polar Molecules*. Phys. Rev. Lett., **88**, 067901 (2002).
- [5] F. Herrera, Y. Cao, S. Kais, K. B. Whaley, *Infrared-dressed entanglement of cold open-shell polar molecules for universal matchgate quantum computing*. New J. Phys., **16**, 7, 075001 (2014).
- [6] T. Zelevinsky, S. Kotochigova, J. Ye, *Precision Test of Mass-Ratio Variations with Lattice-Confined Ultracold Molecules*. Phys. Rev. Lett., **100**, 043201 (2008).
- [7] S. B. Cahn, J. Ammon, E. Kirilov, Y. V. Gurevich, D. Murphree, R. Paolino, D. A. Rahmlow, M. G. Kozlov, D. DeMille, *Zeeman-Tuned Rotational Level-Crossing Spectroscopy in a Diatomic Free Radical*. Phys. Rev. Lett., **112**, 163002 (2014).
- [8] M. Kajita, *Prospects of detecting m_e/m_p variance using vibrational transition frequencies of $^2\Sigma$ -state molecules*. Phys. Rev. A, **77**, 012511 (2008).
- [9] M. S. Safronova, D. Budker, D. DeMille, D. F. J. Kimball, A. Derevianko, C. W. Clark, *Search for new physics with atoms and molecules*. Rev. Mod. Phys., **90**, 025008 (2018).
- [10] J. Pérez-Ríos, F. Herrera, R. V. Krems, *External field control of collective spin excitations in an optical lattice of $^2\Sigma^+$ molecules*. New J. Phys., **12**, 10, 103007 (2010).
- [11] A. Micheli, G. K. Brennen, P. Zoller, *A toolbox for lattice-spin models with polar molecules*. Nat. Phys., **2**, 5, 341 (2006).
- [12] M. A. Baranov, M. Dalmonte, G. Pupillo, P. Zoller, *Condensed Matter Theory of Dipolar Quantum Gases*. Chem. Rev., **112**, 9, 5012–5061 (2012).
- [13] J. L. Bohn, A. M. Rey, J. Ye, *Cold molecules: Progress in quantum engineering of chemistry and quantum matter*. Science, **357**, 6355, 1002–1010 (2017).
- [14] R. Krems, B. Friedrich, W. C. Stwalley, *Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications*. CRC Press (2009).
- [15] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, P. S. Julienne, *Ultracold photoassociation spectroscopy: Long-range molecules and atomic scattering*. Rev. Mod. Phys., **78**, 2, 483–535 (2006).
- [16] C. Chin, R. Grimm, P. Julienne, E. Tiesinga, *Feshbach resonances in ultracold gases*. Rev. Mod. Phys., **82**, 2, 1225–1286 (2010).
- [17] M. R. Tarbutt, *Laser cooling of molecules*. Contemp. Phys., **59**, 4, 356–376 (2018).
- [18] J. F. Barry, D. J. McCarron, E. B. Norrgard, M. H. Steinecker, D. DeMille, *Magneto-optical trapping of a diatomic molecule*. Nature, **512**, 7514, 286–289 (2014).
- [19] E. Norrgard, D. McCarron, M. Steinecker, M. Tarbutt, D. DeMille, *Submillikelvin Dipolar Molecules in a Radio-Frequency Magneto-Optical Trap*. Phys. Rev. Lett., **116**, 6 (2016).
- [20] S. Truppe, H. J. Williams, M. Hambach, L. Caldwell, N. J. Fitch, E. A. Hinds, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, *Molecules cooled below the Doppler limit*. Nat. Phys., **13**, 12, 1173–1176 (2017).
- [21] L. Anderegg, B. L. Augenbraun, Y. Bao, S. Burchesky, L. W. Cheuk, W. Ketterle, J. M. Doyle, *Laser cooling of optically trapped molecules*. Nat. Phys., **14**, 9, 890–893 (2018).
- [22] P. S. Zuchowski, R. Guérout, O. Dulieu, *Ground- and excited-state properties of the polar and paramagnetic RbSr molecule: A comparative study*. Phys. Rev. A, **90**, 012507 (2014).
- [23] P. S. Zuchowski, J. Aldegunde, J. M. Hutson, *Ultracold RbSr Molecules Can Be Formed by Magnetoassociation*. Phys. Rev. Lett., **105**, 153201 (2010).

- [24] J. V. Pototschnig, G. Krois, F. Lackner, W. E. Ernst, *Ab initio study of the RbSr electronic structure: Potential energy curves, transition dipole moments, and permanent electric dipole moments*. J. Chem. Phys., **141**, 23, 234309 (2014).
- [25] G. Gopakumar, M. Abe, M. Hada, M. Kajita, *Dipole polarizability of alkali-metal (Na, K, Rb)-alkaline-earth-metal (Ca, Sr) polar molecules: Prospects for alignment*. J. Chem. Phys., **140**, 22, 224303 (2014).
- [26] G. Krois, F. Lackner, J. V. Pototschnig, T. Buchsteiner, W. E. Ernst, *Characterization of RbSr molecules: spectral analysis on helium droplets*. Phys. Chem. Chem. Phys., **16**, 22373 (2014).
- [27] E. Schwanke, H. Knöckel, A. Stein, A. Pashov, S. Ospelkaus, E. Tiemann, *Laser and Fourier transform spectroscopy of $^7\text{Li}^{88}\text{Sr}$* . J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys., **50**, 23, 235103 (2017).
- [28] V. Barbé, A. Ciamei, B. Pasquiou, L. Reichsöllner, F. Schreck, P. S. Zuchowski, J. Hutson, *Observation of Feshbach resonances between alkali and closed-shell atoms*. Nat. Phys., **14**, 881–884 (2018).
- [29] E. Schwanke, J. Gerschmann, H. Knöckel, S. Ospelkaus, E. Tiemann, *The coupled system (2) $^2\Sigma^+$ and (1) $^2\Pi$ of $^7\text{Li}^{88}\text{Sr}$* . J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **53**, 065102 (2020).
- [30] J. M. Walter, S. Barratt, T. R. Merton, *The existence of intermetallic compounds in the vapour state. The spectra of the alkali metals, and of their alloys with each other*. Proc. R. Soc. of Lond. A, **119**, 782, 257–275 (1928).
- [31] P. Cavaliere, G. Ferrante, L. L. Cascio, *Interpolated values of spectroscopic constants of asymmetric alkali molecules and molecular ions*. J. Chem. Phys., **62**, 12, 4753–4756 (1975).
- [32] G. Igel-Mann, U. Wedig, P. Fuentealba, H. Stoll, *Ground-state properties of alkali dimers XY (X, Y=Li to Cs)*. J. Chem. Phys., **84**, 9, 5007–5012 (1986).
- [33] H. Wang, W. C. Stwalley, *Ultracold photoassociative spectroscopy of heteronuclear alkali-metal diatomic molecules*. J. Chem. Phys., **108**, 14, 5767–5771 (1998).
- [34] J. Doyle, B. Friedrich, R. V. Krems, F. Masnou-Seeuws, *Editorial: Quo vadis, cold molecules?* Eur. Phys. J. D, **31**, 2, 149–164 (2004).
- [35] M. Korek, A. R. Allouche, K. Fakhreddine, A. Chaalan, *Theoretical study of the electronic structure of LiCs, NaCs, and KCs molecules*. Can. J. Phys., **78**, 11, 977–988, <https://sites.google.com/site/alloucheat/Home/diatomic> (2000).
- [36] M. Korek, Y. A. Moghrabi, A. R. Allouche, *Theoretical calculation of the excited states of the KCs molecule including the spin-orbit interaction*. J. Chem. Phys., **124**, 9, 094309, <https://sites.google.com/site/alloucheat/Home/diatomic> (2006).
- [37] J. T. Kim, Y. Lee, A. V. Stolyarov, *Quasi-relativistic treatment of the low-lying KCs states*. J. Mol. Spectrosc., **256**, 1, 57–67 (2009).
- [38] R. Ferber, I. Klinkare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, H. Knöckel, E. Tiemann, A. Pashov, *The ground electronic state of KCs studied by Fourier transform spectroscopy*. J. Chem. Phys., **128**, 24, 244316 (2008).
- [39] R. Ferber, I. Klinkare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, H. Knöckel, E. Tiemann, A. Pashov, *$X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states studied by Fourier-transform spectroscopy*. Phys. Rev. A, **80**, 6, 062501 (2009).
- [40] R. Ferber, O. Nikolayeva, M. Tamanis, H. Knöckel, E. Tiemann, *Long-range coupling of $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of the atom pair K plus Cs*. Phys. Rev. A, **88**, 1, 012516 (2013).
- [41] I. Klinkare, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, I. Havalayova, A. Pashov, *Intensities of KCs $E(4)^1\Sigma^+ \rightarrow (a^3\Sigma^+, X^1\Sigma^+)$ band system up to dissociation threshold: an interplay between spin-orbit, hyperfine and rovibronic coupling effects*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **292**, 108351 (2022).
- [42] L. Busevica, I. Klinkare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, V. V. Meshkov, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, *Fourier transform spectroscopy and direct potential fit of a shelllike state: Application to $E(4)^1\Sigma^+$ KCs*. J. Chem. Phys., **134**, 10, 104307 (2011).
- [43] I. Klinkare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, *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, **85**, 6, 062520 (2012).

- [44] A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, *Fourier-transform spectroscopy and coupled-channels deperturbation treatment of the $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ complex of KCs*. Phys. Rev. A, **81**, 4, 042509 (2010).
- [45] M. Tamanis, I. Klincare, A. Kruzins, O. Nikolayeva, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, *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, **82**, 3, 032506 (2010).
- [46] I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, *$B(1)^1\Pi$ state of KCs: High-resolution spectroscopy and description of low-lying energy levels*. J. Chem. Phys., **136**, 6, 064304 (2012).
- [47] I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, *Potential construction of the $B(1)^1\Pi$ state in KCs based on Fourier-Transform spectroscopy data*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **151**, 0, 1 – 4 (2015).
- [48] I. Birzniece, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, *Fourier-transform spectroscopy and potential construction of the $(2)^1\Pi$ state in KCs*. J. Chem. Phys., **142**, 13, 134309 (2015).
- [49] A. Kruzins, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, *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 $(1)^3\Delta_1 \rightarrow b^3\Pi_0^+$ transitions in KCs and deperturbation treatment of $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$* . J. Chem. Phys., **139**, 24, 244301 (2013).
- [50] D. Borsalino, R. Vexiau, M. Aymar, E. Luc-Koenig, O. Dulieu, N. Bouloufa-Maafa, *Prospects for the formation of ultracold polar ground state KCs molecules via an optical process*. J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys., **49**, 5, 055301 (2016).
- [51] W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, *$3^1\Pi_u$ and $3^1\Sigma_u^+$ states of K_2 studied by a polarization-labeling spectroscopy technique*. Phys. Rev. A, **51**, 1046–1051 (1995).
- [52] R. Ferber, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, *Line intensities in V-type polarization labelling spectroscopy of diatomic molecules*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **58**, 1, 53–60 (1997).
- [53] W. M. Kosman, J. Hinze, *Inverse perturbation analysis: Improving the accuracy of potential energy curves*. J. Mol. Spectrosc., **56**, 93–103 (1975).
- [54] A. Pashov, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, *Construction of potential curves for diatomic molecular states by the IPA method*. Comput. Phys. Commun., **128**, 3, 622–634 (2000).
- [55] M. Marinescu, H. R. Sadeghpour, *Long-range potentials for two-species alkali-metal atoms*. Phys. Rev. A, **59**, 390–404 (1999).
- [56] J. Watson, *Robust weighting in least-squares fits*. J. Mol. Spectrosc., **219**, 2, 326–328 (2003).
- [57] C. C. Marston, G. G. Balint-Kurti, *The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions*. J. Chem. Phys., **91**, 3571–3576 (1989).
- [58] H. Lefebvre-Brion, R. W. Field, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*. Academic Press (2004).
- [59] R. Guérout, M. Aymar, O. Dulieu, *Ground state of the polar alkali-metal-atom-strontium molecules: Potential energy curve and permanent dipole moment*. Phys. Rev. A, **82**, 042508 (2010).
- [60] P. S. Zuchowski, R. Guérout, O. Dulieu, *Ground- and excited-state properties of the polar and paramagnetic RbSr molecule: A comparative study*. Phys. Rev. A, **90**, 012507 (2014).
- [61] J. V. Pototschnig, A. W. Hauser, W. E. Ernst, *Electric dipole moments and chemical bonding of diatomic alkali-alkaline earth molecules*. Phys. Chem. Chem. Phys., **18**, 5964–5973 (2016).
- [62] B. Pasquiou, A. Bayerle, S. M. Tzanova, S. Stellmer, J. Szczepkowski, M. Parigger, R. Grimm, F. Schreck, *Quantum degenerate mixtures of strontium and rubidium atoms*. Phys. Rev. A, **88**, 023601 (2013).


 (podpis wnioskodawcy)