

Piotr Kortyka

**Badania struktury elektronowej
cząsteczki NaRb**

Praca doktorska wykonana w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie
pod kierunkiem prof. dr hab. Włodzimierza Jastrzębskiego

Warszawa 2007

Abstrakt

Przedstawiona rozprawa dotyczy badania struktury elektronowej dwuatomowych cząsteczek metali alkalicznych. W szczególności poświęcona jest badaniu wzbudzonych stanów elektronowych stosunkowo słabo poznanej cząsteczki NaRb. Badania zostały przeprowadzone metodą polaryzacyjnego znakowania poziomów cząsteczkowych. W pracy przedstawiono wyniki badań czterech wzbudzonych stanów elektronowych, z których dwa były już wcześniej obserwowane, jednak nigdy nie zostały wyczerpująco scharakteryzowane i praca ta jest pierwszą, przedstawiającą taki opis. Dwa pozostałe stany elektronowe nie były wcześniej obserwowane doświadczalnie, a jedynie istniały obliczenia teoretyczne przewidujące położenie tych stanów. Przedstawiony w tej pracy ich opis jest pierwszą doświadczalną weryfikacją przewidywań teoretycznych. Wszystkie z badanych stanów elektronowych scharakteryzowano za pomocą krzywych energii potencjalnej, w obszarach regularnych wyznaczono współczynniki Dunhama (stałe cząsteczkowe), a w przypadku długozasięgowych części potencjału – współczynniki rozwinięcia długozasięgowego C_n tam, gdzie pozwalał na to zakres zgromadzonych danych doświadczalnych. Otrzymane wyniki porównano z dostępnymi obliczeniami teoretycznymi i przedyskutowano zauważone rozbieżności oraz przedstawiono na tle literaturowego stanu wiedzy o strukturze elektronowej cząsteczki NaRb.

Spis treści

Wstęp	7
Rozdział 1. Teoretyczny opis cząsteczek dwuatomowych	11
1.1 Równanie Schrödingera i standardowe przybliżenia	11
1.2 Radialne równanie Schrödingera	14
1.3 Klasyfikacja stanów elektronowych	21
1.4 Przypadki Hunda	24
1.5 Reguły wyboru i prawdopodobieństwa przejść dipolowych	26
1.6 Efekt izotopowy	28
1.7 Zaburzenia struktury elektronowej	29
1.7.1 Zaburzenia lokalne	31
1.7.2 Zaburzenia globalne	33
1.8 Długozasięgowa część potencjału	35
1.9 Metody opisu stanów elektronowych	39
1.9.1 Współczynniki Dunhama	39
1.9.2 Metoda RKR	40
1.9.3 Metoda IPA	41
Rozdział 2. Wybrane metody doświadczalne stosowane do badania struktury elektronowej cząsteczek dwuatomowych	44
2.1 Obserwacje widm fluorescencji wzbudzonej światłem laserowym	44
2.2 Spektroskopia w wiązkach molekularnych	47
2.3 Metoda podwójnego rezonansu optyczno–radiowego	49
2.4 Metody wykorzystujące dwie wiązki laserowe: spektroskopia polaryzacyjna	49
2.4.1 Metoda polaryzacyjnego znakowania poziomów cząsteczkowych	50
2.4.2 Natężenie sygnałów polaryzacyjnych	54
2.4.3 Bezdopplerowska spektroskopia polaryzacyjna	55
Rozdział 3. Stan wiedzy o strukturze elektronowej NaRb	58
3.1 Przegląd literaturowy	58
3.2 Metody porównywania wyników teoretycznych i doświadczalnych	68
Rozdział 4. Układ eksperymentalny	70
4.1 Komórka heat–pipe do wytwarzania cząsteczek NaRb	70
4.2 Budowa układu pomiarowego	71
4.3 Przejścia optyczne wykorzystywane do znakowań w NaRb	74

4.4 Sposób zbierania danych i kalibracji widm.....	76
Rozdział 5. Stan $B^1\Pi$.....	77
5.1 Szczegóły doświadczenia.....	78
5.2 Opracowanie danych doświadczalnych dla stanu $B^1\Pi$	81
5.3 Otrzymane wyniki dla stanu $B^1\Pi$ i ich dyskusja.....	85
Rozdział 6. Stan $C(3)^1\Sigma^+$.....	89
6.1 Szczegóły doświadczenia i analiza danych doświadczalnych.....	91
6.1.1 Badania metodą LIF.....	91
6.1.2 Badania metodą PLS.....	92
6.2 Opracowanie otrzymanych danych doświadczalnych.....	96
6.3 Dyskusja i podsumowanie otrzymanych wyników dla stanu $C^1\Sigma^+$	99
Rozdział 7. Stan $6^1\Sigma^+$.....	102
7.1 Szczegóły doświadczenia.....	104
7.2 Opracowanie danych i dyskusja wyników dla stanu $6^1\Sigma^+$	108
7.3 Podsumowanie wyników dla stanu $6^1\Sigma^+$	118
Rozdział 8. Stan $4^1\Pi$.....	119
8.1 Szczegóły doświadczenia.....	119
8.2 Dane doświadczalne otrzymane dla stanu $4^1\Pi$	122
8.3 Opracowanie danych.....	125
8.4 Podsumowanie wyników dla stanu $4^1\Pi$	132
Podsumowanie.....	133
Bibliografia.....	136

Wstęp

Pod koniec XIX wieku zaobserwowano doświadczalnie wiele zjawisk fizycznych, których nie potrafiono wytłumaczyć na gruncie istniejących teorii. Dopiero zapostulowanie i wprowadzenie teorii kwantowej pozwoliło je wyjaśnić. Mechanika kwantowa pozwala jednak na otrzymanie analitycznych rozwiązań tylko dla wąskiej grupy zagadnień; w przypadku pozostałych problemów uzyskanie ilościowych rezultatów wymaga dokonania serii przybliżeń, bądź wykorzystania obliczeń numerycznych. Istnieją układy kwantowe, dla których, pomimo konieczności stosowania wielu przybliżeń, wyniki otrzymywane teoretycznie są bardzo bliskie wynikom doświadczalnym. Do takich układów zaliczają się cząsteczki dwuatomowe (dimery), których badania doświadczalne prowadzone są od niemalże stu lat (np. [1],[2],[3] i odnośniki tam zawarte), a pierwsze prace teoretyczne dokładnie tłumaczące obserwowane zjawiska opublikowane zostały już w latach 20-tych XX wieku (np. [4],[5]). Pomimo tak długiego okresu, badania cząsteczek dwuatomowych, w szczególności składających się z atomów wodoropodobnych (metali alkalicznych), są nadal aktualną tematyką, angażująca wiele grup naukowych – zarówno teoretycznych, jak i doświadczalnych – na całym świecie.

Dimery metali alkalicznych zaliczają się do najprostszych układów kwantowych. Dzięki swojej stosunkowo prostej budowie są „wdzięcznym” przedmiotem badań teoretycznych, w których ich atomy traktowane są jak atomy wodoropodobne z rdzeniem składającym się z jądra wraz z elektronami wewnętrznymi oraz jednego elektronu walencyjnego. Posługując się metodami chemii kwantowej, współczesne teoretyczne prace badawcze pozwalają wyznaczać strukturę elektronową czy też prawdopodobieństwa przejść dla takich cząsteczek. Z kolei współczesne metody spektroskopowe pozwalają na wyznaczenie wielu parametrów opisujących dimery metali alkalicznych, dzięki czemu grupy doświadczalne weryfikują poprawność obliczeń teoretycznych. Taka sytuacja jest bardzo stymulująca i stawia coraz to nowe wyzwania przed każdą ze stron. W efekcie, dimery metali alkalicznych stanowią jedną z najdokładniej poznanych grup cząsteczek. Pomimo tego, wiele szczegółów struktury elektronowej tych cząsteczek nie zostało jeszcze obliczonych teoretycznie i zbadanych doświadczalnie. Dotyczy to zwłaszcza wysoko wzbudzonych stanów elektronowych.

Od końca XX wieku dużą uwagę fizyków skupia problem pułapkowania i chłodzenia atomów. Wraz z wytworzeniem pierwszych kondensatów Bosego–Einsteina (BEC),

naukowcy wkładają ogromny wysiłek w celu poznania zarówno własności kondensatów Bosego–Einsteina, jak i sposobów ich wytwarzania. Tu warto odnotować, że pierwsze kondensaty Bosego–Einsteina zostały wytworzone właśnie w rozrzedzonych, zimnych (temperatura kinetyczna atomów rzędu nanokelwinów) gazach metali alkalicznych – rubidu ^{87}Rb [6] i sodu ^{23}Na [7]. Kolejno udało się również wytworzyć i zaobserwować kondensację Bosego-Einsteina w gazie atomów litu ^7Li [8] i potasu ^{41}K [9]. Natomiast nie zaobserwowano kondensacji w izotopie ^{39}K – okazało się, że odpowiedzi na pytanie, dlaczego jest to niemożliwe, można udzielić na podstawie badań struktury elektronowej cząsteczek $^{39}\text{K}_2$.

Równie ciekawym zagadnieniem jest wytwarzanie cząsteczek dwuatomowych o ultraniskiej temperaturze kinetycznej w wyniku fotoasocjacji ([10],[11]). Metoda ta wykorzystuje zjawisko polegające na utworzeniu dimeru poprzez wzbudzenie dwóch atomów znajdujących się w stanach podstawowych przy pomocy światła o częstości dokładnie dostrojonej do częstości przejścia w cząsteczce. Do wykorzystania tej metody niezbędna jest jednak znajomość struktury wzbudzonych stanów elektronowych w tej cząsteczce. Fotoasocjacja, która jest postrzegana jako alternatywna droga do wytworzenia molekularnego kondensatu Bosego-Einsteina, jest również jednym z przedmiotów zainteresowania zarówno grup doświadczalnych, jak i teoretycznych. Ponieważ obliczenia teoretyczne nie zapewniają zazwyczaj wymaganej w doświadczeniach fotoasocjacyjnych dokładności, większość wykorzystywanych w tych doświadczeniach informacji pochodzi z badań eksperymentalnych struktury elektronowej i właściwości wzbudzonych stanów elektronowych cząsteczek dwuatomowych.

W ostatnich latach szczególny rozwój odnotowuje się również w dziedzinie teorii informacji kwantowej i kwantowego przetwarzania danych. Trwają prace doświadczalne nad stworzeniem układów, które mogłyby posłużyć do budowy komputerów kwantowych ([12],[13],[14]), oraz prace teoretyczne nad opracowaniem efektywnych algorytmów wykorzystujących kwantowe właściwości układów fizycznych. Jako jeden z układów umożliwiających dokonywanie obliczeń kwantowych proponowane są dimery metali alkalicznych, w przypadku których rolę bramek logicznych pełnią paczki falowe generowane we wzbudzonych stanach elektronowych. W ostatnich latach udało się zrealizować algorytm Deutscha-Jozsy [15] przy wykorzystaniu paczek falowych generowanych w stanie wzbudzonym $E^1\Sigma_g^+$ w cząsteczce Li_2 , oraz w stanie $2^1\Sigma_u^+$ w cząsteczce K_2 przy użyciu laserów o impulsach femtosekundowych [16]. Stany te były badane doświadczalnie również w Instytucie Fizyki PAN ([17],[18],[19]), a otrzymane dane doświadczalne wykorzystywane są w modelach teoretycznych. Zaletą tych układów jest długi czas koherencji w porównaniu z

np. układami stosowanymi w metodach NMR [20], co stwarza szanse wykorzystania układów opartych o dimery metali alkalicznych w wielu cyklach obliczeniowych.

W laboratorium IF PAN od ponad 10 lat prowadzone są badania dwuatomowych cząsteczek metali alkalicznych. Stosowana metoda polaryzacyjnego znakowania poziomów cząsteczkowych pozwala bardzo dokładnie charakteryzować wzbudzone stany elektronowe dimerów. Przedmiotem badań w Instytucie Fizyki PAN były zarówno cząsteczki homojądrowe (Na_2 , Li_2 , K_2) [21],[22], jak i heterojądrowe (NaK , NaLi , oraz KLi) ([23],[24],[25]), a część z tych badań (np. KLi , NaRb) miało charakter pionierski.

Badania będące tematem przedstawionej pracy przeprowadzono z cząsteczkami NaRb , będącymi m.in. dobrymi kandydatami na zastosowanie w części z wymienionych powyżej dziedzin – szczególnie duże nadzieje pokładane są w wykorzystaniu cząsteczki NaRb do stworzenia molekularnego kondensatu Bosego-Einsteina oraz badań fotoasocjacyjnych, gdyż techniki wytwarzania bardzo zimnych gazów zarówno sodu jak i rubidu należą do najlepiej opanowanych. Dla takich badań kluczowa jest bardzo dobra znajomość struktury elektronowej tych cząsteczek i wyniki badań struktury elektronowej, zamieszczone w niniejszej pracy, mogą zostać wykorzystane w przyszłych pracach badawczych.

Przedstawiona praca podzielona jest na cztery części.

W części pierwszej, mającej charakter wstępu i obejmującej rozdział 1, zawarty został „standardowy” teoretyczny opis cząsteczek dwuatomowych. Omówione są najważniejsze przybliżenia, zdefiniowane podstawowe pojęcia oraz notacja używana w pozostałej części pracy.

W części drugiej, obejmującej rozdział 2, przedstawiono krótki przegląd wybranych metod doświadczalnych stosowanych dotychczas w badaniach struktury elektronowej cząsteczki NaRb . Omówiono metody obserwacji fluorescencji wzbudzonej wiązką laserową, wykorzystanie wiązki molekularnej, metodę podwójnego rezonansu radiowo–optycznego oraz metodę spektroskopii polaryzacyjnej, główny nacisk kładąc przy tym na metody, z których bezpośrednio lub pośrednio korzystano w tej pracy.

W części trzeciej, obejmującej rozdział 3, przedstawiono w skrócie literaturowy stan wiedzy na podstawie dotychczas opublikowanych wyników badań doświadczalnych oraz teoretycznych dla cząsteczek NaRb . Z danych tych korzystano w interpretacji niektórych wyników doświadczalnych w tej pracy.

W części czwartej, obejmującej rozdziały 5 – 8, zawarto wyniki oryginalnych badań doświadczalnych wzbudzonych stanów elektronowych cząsteczki NaRb . Dwa z omówionych

stanów wzbudzonych – stan $B^1\Pi$ oraz stan $C(3)^1\Sigma^+$ – zostały wprawdzie zaobserwowane wcześniej przez inne grupy badawcze ([2],[3],[26]–[35]), jednak w obecnej pracy przedstawiono ich znacznie bardziej wyczerpującą charakterystykę. Dwa pozostałe z badanych stanów – $6^1\Sigma^+$ oraz $4^1\Pi$ – zaobserwowano doświadczalnie po raz pierwszy pomimo, że istniały dla nich obliczenia teoretyczne. Wyniki otrzymane w niniejszej pracy są z jednej strony potwierdzeniem poprawności przewidywań teoretycznych, z drugiej wskazują na istnienie rozbieżności znacznie przewyższających dokładność obecnie stosowanych metod doświadczalnych.

Wyniki doświadczeń z udziałem autora zostały opublikowane w sześciu artykułach:

1. A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kortyka, P. Kowalczyk, “Experimental study of the $6^1\Pi$ and $7^1\Pi$ states of NaK by polarization labeling spectroscopy technique”, *J. Mol. Spectrosc.* **221**, 279-284, (2003)
2. A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kortyka, P. Kowalczyk, “Polarization labeling spectroscopy of $4^1\Pi$ state of KLi”, *Mol. Phys.* **102**, 1739-1742, (2004)
3. A. J. Ross, P. Crozet, I. Russier-Antoine, A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzębski, P. Kortyka “On the $C^1\Sigma^+$ state of NaK”, *J. Mol. Spectrosc.* **226**, 95-102 (2004)
4. P. Kortyka, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk “Experimental characterisation of the double minimum $6^1\Sigma^+$ state in NaRb”, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 323-326 (2005)
5. W. Jastrzębski, P. Kortyka, P. Kowalczyk, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, E. Tiemann, “Accurate characterization of the $C(3)^1\Sigma^+$ state of the NaRb molecule”, *Eur. J. Phys. D* **36**, 57-65 (2005)
6. A. Pashov, W. Jastrzębski, P. Kortyka, P. Kowalczyk “Experimental long range potential of the $B^1\Pi$ state in NaRb”, *J. Chem. Phys.* **124**, 204308 (2006).

Niniejsza rozprawa oparta jest na pracach dotyczących cząsteczki NaRb, których wyniki zostały opublikowane w pracach 4, 5, 6, oraz niepublikowanych jeszcze wynikach badań stanu $4^1\Pi$.

Rozdział 1. Teoretyczny opis cząsteczek dwuatomowych

W tym rozdziale podano podstawy standardowego sposobu opisu struktury elektronowej cząsteczek dwuatomowych, omówiono w skrócie najważniejsze przybliżenia i opisano rozwiązania, do których one prowadzą. Założeniem tej części jest jedynie zdefiniowanie problemu i wprowadzenie powszechnie używanej notacji, natomiast dokładny i wyczerpujący opis tych zagadnień jest szeroko prezentowany w literaturze ([36]–[38]).

1.1 Równanie Schrödingera i standardowe przybliżenia

Rozważmy dwuatomową cząsteczkę heterojądrową jako układ dwóch jąder A i B oraz M elektronów poruszających się w układzie laboratoryjnym. Hamiltonian takiego układu (z pominięciem części spinowych) ma postać:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^M \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{M_A} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_A^2} + \frac{1}{M_B} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_B^2} \right) + \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \sum_{i=1}^M \sum_{j=i}^M \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^M \left(\frac{Z_A e^2}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \frac{Z_B e^2}{|\vec{R}_B - \vec{r}_i|} \right) \quad (1.1)$$

gdzie

- $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^M \nabla_i^2 = \mathbf{T}_e$ jest operatorem energii kinetycznej elektronów, ∇_i symbolizuje

różniczkowanie po współrzędnych i -tego elektronu

- $-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{M_B} \nabla_B^2 \right) = \mathbf{T}_N$ jest operatorem energii kinetycznej jąder, ∇_K

symbolizuje różniczkowanie po współrzędnych K -tego jądra

- $\frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} = \mathbf{V}_{NN}(\vec{R}_A, \vec{R}_B)$ reprezentuje energię odpychania jąder

- $\sum_{i=1}^M \sum_{j=i}^M \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \mathbf{V}_{ee}(\vec{r})$ reprezentuje energię odpychania elektronów

- $-\sum_{i=1}^M \left(\frac{Z_A e^2}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \frac{Z_B e^2}{|\vec{R}_B - \vec{r}_i|} \right) = \mathbf{V}_{Ne}(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{r})$ odpowiada za przyciągnięcie elektronów i

jąder

- $\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{r}_i$ – są kolejno położeniami jądra A i B oraz i -tego elektronu
- \vec{r} – symbolizuje skrótowo położenia wszystkich elektronów w układzie laboratoryjnym.

Stosując powyższą notację, hamiltonian można zapisać w postaci:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{NN}(\overline{\mathbf{R}}_A, \overline{\mathbf{R}}_B) + \mathbf{V}_{Ne}(\overline{\mathbf{R}}_A, \overline{\mathbf{R}}_B, \vec{r}) + \mathbf{V}_{ee}(\vec{r}) \quad (1.2)$$

a stacjonarne równanie Schrödingera w stanie opisywanym funkcją $\Psi(\overline{\mathbf{R}}_A, \overline{\mathbf{R}}_B, \vec{r})$:

$$\mathbf{H}\Psi(\overline{\mathbf{R}}_A, \overline{\mathbf{R}}_B, \vec{r}) = E\Psi(\overline{\mathbf{R}}_A, \overline{\mathbf{R}}_B, \vec{r}) \quad (1.3)$$

Pewne uproszczenie zapisu można uzyskać, przechodząc do układu współrzędnych związanego z cząsteczką. Niech

- $\overline{\mathbf{R}} = \overline{\mathbf{R}}_A - \overline{\mathbf{R}}_B$, $R = |\overline{\mathbf{R}}|$ jest odległością międzyjądrową
- $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ oznacza masę zredukowaną układu
- \vec{r}_i oznacza położenie i -tego elektronu
- r_{iA}, r_{iB} oznaczają odległość i -tego elektronu od odpowiednio jądra A i B .
- \vec{r} symbolizuje skrótowo wszystkie współrzędne elektronowe.

W tym układzie współrzędnych, stacjonarne równanie Schrödingera (1.3) przybiera postać:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^M \nabla_i^2 + \mathbf{V} \right) \Psi(\overline{\mathbf{R}}, \vec{r}) = E\Psi(\overline{\mathbf{R}}, \vec{r}) \quad (1.4)$$

gdzie ∇_N oznacza różniczkowanie po współrzędnych jądrowych, ∇_i – po współrzędnych elektronowych, a operator \mathbf{V} odpowiada za oddziaływania elektrostatyczne w cząsteczce:

$$\mathbf{V} = e^2 \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} - e^2 \sum_{i=1}^M \left(\frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{Z_B}{r_{iB}} \right) + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} \quad (1.5)$$

Ścisłe rozwiązanie równania (1.4) nie jest możliwe ze względu na przemieszanie współrzędnych elektronowych i jądrowych. Posługując się natomiast kolejnymi przybliżeniami i uproszczeniami można otrzymać jakościowo i ilościowo poprawne rezultaty.

Zapiszmy hamiltonian układu w postaci:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}' \quad (1.6)$$

gdzie \mathbf{H}^0 prowadzi do rozwiązywalnego równania Schrödingera, zaś \mathbf{H}' posiada zarówno elementy diagonalne w bazie rozwiązań równania z hamiltonianem \mathbf{H}^0 , jak i elementy pozadiagonalne. Dokładne wyrażenia \mathbf{H}^0 oraz \mathbf{H}' zależą od rodzaju cząsteczki, istniejących w niej sprzężeń i oddziaływań oraz rozpatrywanego przypadku sprzężeń. Dokładniejsza dyskusja konsekwencji wyboru \mathbf{H}^0 oraz \mathbf{H}' zostanie przeprowadzona w późniejszych podrozdziałach.

W pierwszym przybliżeniu można założyć, że różnica mas pomiędzy jądrami a elektronami jest nieskończenie duża, tj. $M_A = M_B \rightarrow \infty$. Wówczas jądra traktowane są jako nieruchome, a odległość międzyjądrowa $R = \text{const}$ staje się parametrem funkcji $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$, w hamiltonianie znika operator energii kinetycznej jąder \mathbf{T}_N i taki hamiltonian nosi nazwę **hamiltonianu elektronowego**:

$$\mathbf{H}_{el} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V} \quad (1.7)$$

a równanie Schrödingera, opisujące ruch elektronów ma postać:

$$(\mathbf{T}_e + \mathbf{V})\psi_k(\mathbf{R}, \vec{r}) = E_k(\mathbf{R})\psi_k(\mathbf{R}, \vec{r}) \quad (1.8)$$

Równanie to nazywane jest **elektronowym równaniem Schrödingera**.

Należy zauważyć, że dla każdej wartości R funkcje ψ_k tworzą układ zupełny i można wybrać je tak, aby były ortonormalne. $E_k(\mathbf{R})$ oznacza wartość energii elektronów w stanie k .

Przyjmując $\mathbf{H}^0 = \mathbf{H}_{el}$, można poszukiwać rozwiązań pełnego równania Schrödingera (1.4) w postaci rozwinięcia na funkcje ψ_k :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_k \chi_k(\vec{R})\psi_k(\mathbf{R}, \vec{r}) \quad (1.9)$$

Podstawiając równanie (1.9) do (1.4), mnożąc obie strony równania przez $\psi_k^*(\mathbf{R}, \vec{r})$ i całkując po współrzędnych elektronowych, otrzymujemy nieskończony układ równań:

$$\begin{aligned} & (\mathbf{T}_N + E_k(\mathbf{R}))\chi_k(\vec{R}) + \chi_k(\vec{R}) \int \psi_k^*(\mathbf{R}, \vec{r}) \mathbf{T}_N \psi_k(\mathbf{R}, \vec{r}) d\vec{r} + \\ & \sum_{n \neq k} \int \psi_k^*(\mathbf{R}, \vec{r}) \mathbf{T}_N \psi_n(\mathbf{R}, \vec{r}) d\vec{r} = E \chi_k(\vec{R}) \end{aligned} \quad (1.10)$$

W ogólności nie jesteśmy w stanie rozwiązać tego układu równań. Załóżmy jednak, że masywne jądra w cząsteczce poruszają się znacznie wolniej, niż elektrony. Wówczas elektrony mogą dopasowywać swoje położenie do położenia jąder. Konsekwencją tego jest stwierdzenie, że zmiana odległości międzyjądrowej nie zmienia stanu, w jakim znajdują się elektrony, więc w równaniu (1.10) znika człon nieskończonej sumy i przyjmuje ono postać:

$$(\mathbf{T}_N + E_k(\mathbf{R}))\chi_k(\vec{R}) + \chi_k(\vec{R}) \int \psi_k^*(\mathbf{R}, \vec{r}) \mathbf{T}_N \psi_k(\mathbf{R}, \vec{r}) d\vec{r} = E \chi_k(\vec{R}) \quad (1.11)$$

dla wybranego stanu elektronowego k . To założenie jest podstawą **przybliżenia adiabatycznego**.

A zatem całkowitą funkcję falową cząsteczki można opisywać za pomocą jednego tylko wyrazu rozwinięcia (1.9) (co oznacza, że każdemu stanowi elektronowemu odpowiada jeden stan jąder cząsteczki).

Możliwe jest dalsze uproszczenie równania (1.11) zauważając, że ruch jąder ma zanedbywalny wpływ na zmianę elektronowej części funkcji falowej, tzn. wyrazy typu $\nabla_N \psi_k$ są zanedbywalne (gdzie ∇_N oznacza różniczkowanie po współrzędnych jądrowych). Przy takim założeniu, równanie (1.11) upraszcza się do równania własnego:

$$[\mathbf{T}_N + E_n(R)] \chi_n(\bar{\mathbf{R}}) = E \chi_n(\bar{\mathbf{R}}) \quad (1.12)$$

Równanie (1.12) jest podstawowym równaniem w *przybliżeniu Borna-Oppenheimera*.

Z równania (1.12) wynika, że funkcje $\chi_n(\bar{\mathbf{R}})$, będące współczynnikami rozwinięcia w równaniu (1.9), należy identyfikować z ruchem jąder w cząsteczce. Ruch ten odbywa się w potencjale wyznaczonym przez energię $E_n(R)$ n -tego stanu elektronowego. Zależność $E_n(R)$ wyznacza *krzywą energii potencjalnej* (PEC – z ang. *Potential Energy Curve*) elektronowego stanu n . Należy zauważyć, że opis za pomocą krzywych energii potencjalnej jest konsekwencją zastosowania przybliżenia adiabatycznego. Przy zastosowaniu podejścia nieadiabatycznego, ruch elektronów i jąder pozostaje nierozseparowany i pojęcie krzywej energii potencjalnej traci sens.

Przybliżenie Borna-Oppenheimera jest dobrze spełnione w ciężkich cząsteczkach, gdyż operator \mathbf{T}_N jest odwrotnie proporcjonalny do masy zredukowanej cząsteczki μ . W przypadku lżejszych cząsteczek, zwłaszcza tych, które mają w swoim składzie wodór, mogą się pojawiać odchylenia od rezultatów otrzymywanych w ramach tego przybliżenia. Również w obszarach, w których krzywe energii potencjalnej należące do różnych stanów elektronowych leżą bardzo blisko siebie, przybliżenie Borna–Oppenheimera może się załamywać. Wówczas małe zmiany odległości międzyjądrowej mogą powodować zmianę stanu elektronowego i niemożliwe jest dokonanie redukcji układu równań (1.10) do równania (1.11).

1.2 Radialne równanie Schrödingera

Zapiszmy równanie (1.12) dla stanu elektronów n we współrzędnych sferycznych (R, ϑ, φ) :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin^2 \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + E_n(R) \right\} \chi_n(R, \vartheta, \varphi) = E \chi_n(R, \vartheta, \varphi) \quad (1.13)$$

Operator energii kinetycznej \mathbf{T}_N można zapisać w postaci sumy dwóch członów:

$$\mathbf{T}_N = \mathbf{T}_{\text{OSC}}(R) + \mathbf{T}_{\text{ROT}}(R, \vartheta, \varphi) \quad (1.14)$$

gdzie:

- $\mathbf{T}_{\text{OSC}}(R) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right)$ opisuje zmianę odległości międzyjądrowej i odpowiada za oscylacje cząsteczki
- $\mathbf{T}_{\text{ROT}}(R, \vartheta, \varphi) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin^2 \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$ odpowiada za rotacje cząsteczki.

Wówczas równanie (1.12) przybiera postać

$$\left(\mathbf{T}_{\text{OSC}}(R) + \mathbf{T}_{\text{ROT}}(R, \vartheta, \varphi) + E_n(R) \right) \chi_n(R, \vartheta, \varphi) = E \chi_n(R, \vartheta, \varphi) \quad (1.15)$$

dzięki czemu funkcję falową $\chi_n(R, \vartheta, \varphi)$ można zapisać w postaci

$$\chi_n(R, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{R} \xi_n(R) \phi_n(\vartheta, \varphi) \quad (1.16)$$

gdyż hamiltonian w równaniu (1.15) jest sumą operatorów energii kinetycznej, które działają na różne zmienne (zmienna R w operatorze \mathbf{T}_{ROT} pełni funkcję parametru).

W operatorze \mathbf{T}_{ROT} możliwe jest wydzielenie części proporcjonalnej do operatora kwadratu momentu pędu rotujących jąder:

$$\mathbf{J} = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin^2 \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (1.17)$$

a cały operator zapisuje się w dużo prostszej postaci

$$\mathbf{T}_{\text{ROT}}(R, \vartheta, \varphi) = -\frac{\mathbf{J}^2}{2\mu R^2} \quad (1.18)$$

Zapisując równanie (1.15) z uwzględnieniem wzorów (1.16) oraz (1.18) można rozdzielić zmienne i doprowadzić do układu dwóch równań, z których jedno opisuje oscylacje jąder:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\lambda}{2\mu R^2} + E_n(R) \right) \xi_n(R) = E \xi_n(R) \quad (1.19)$$

a drugie – ich rotacje:

$$\mathbf{J}^2 \phi_n(\vartheta, \varphi) = \lambda \phi_n(\vartheta, \varphi) \quad (1.20)$$

z λ jako stałą separacji.

Rozwiązaniami równania (1.20) są harmoniki sferyczne $Y_{JM}(\vartheta, \varphi)$ określane liczbą $J = 0, 1, 2, \dots$ oraz $M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$. J jest rotacyjną liczbą kwantową wyznaczającą całkowity moment pędu cząsteczki, a M – rzutem J na oś cząsteczki. Wartości własne tego równania wynoszą:

$$\lambda = \hbar^2 J(J+1) \quad (1.21)$$

przy czym liczba kwantowa J określa jednocześnie energię rotacyjną cząsteczki:

$$E_{ROT,n} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \quad (1.22)$$

Wstawiając (1.22) do równania (1.19) otrzymujemy **radialne równanie Schrödingera**:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E_n(R) \right] \xi_{mJ}(R) = E \xi_{mJ}(R) \quad (1.23)$$

Równanie to opisuje jednowymiarowy oscylacyjny ruch jąder w efektywnym potencjale

$$U_{eff}(R) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + E_n(R) \quad (1.24)$$

będącym sumą potencjału wytwarzanego przez chmurę elektronową oraz potencjału pochodzącego od siły odśrodkowej związanej z rotacją cząsteczki. Indeksy n , v , oraz J oznaczają wybrany stan, w którym znajduje się cząsteczka – n numeruje stany elektronowe, v – poziomy oscylacyjne, a J – poziomy rotacyjne.

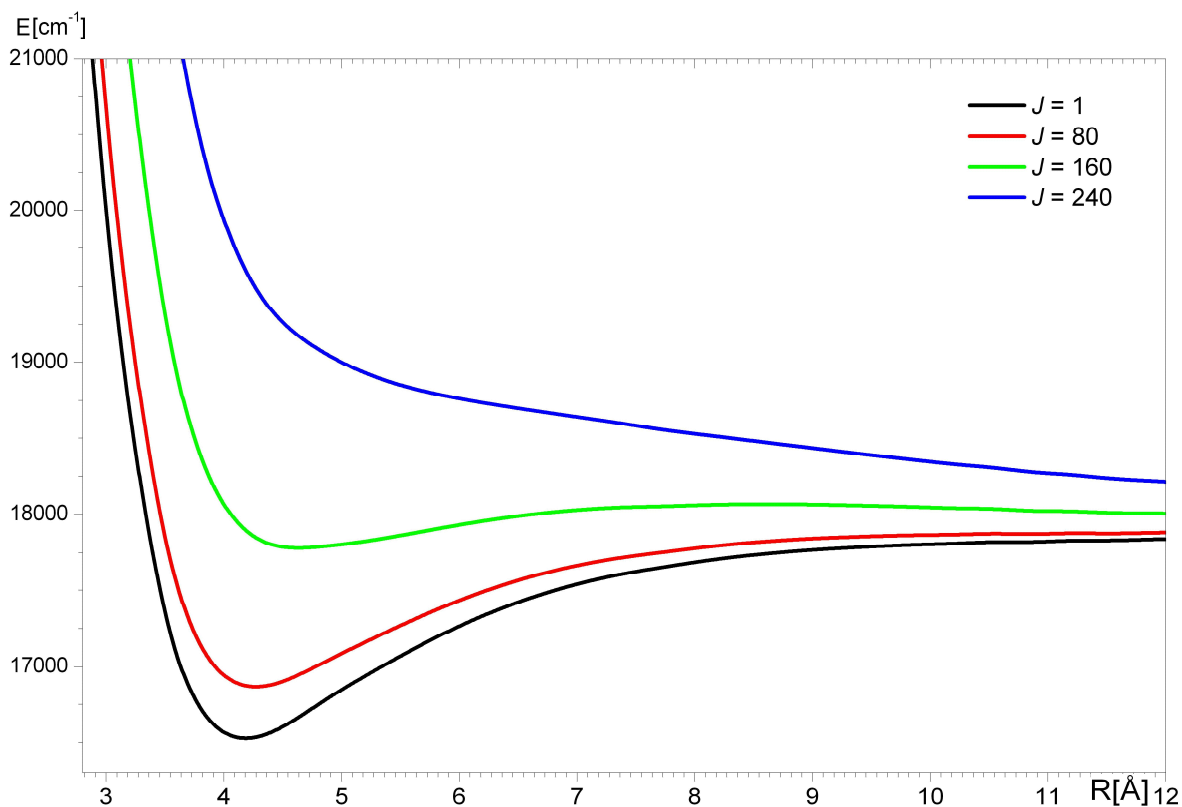
Uwzględniając część elektronową, całkowita funkcja falowa układu $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$ przybiera postać:

$$\Psi = \psi \xi \phi \quad (1.25)$$

a całkowita energia jest odpowiednio sumą energii elektronowej, oscylacyjnej i rotacyjnej:

$$E = E_{el} + E_{OSC} + E_{ROT} \quad (1.26)$$

Należy zauważyć, że rozdzielenie zmiennych w radialnym równaniu Schrödingera (1.23) nie jest równoznaczne z separacją rotacji i oscylacji jąder w cząsteczce. Z jednej strony energia rotacyjna zależy od odległości międzyjądrowej R , z drugiej strony oscylacje zachodzą w obecności efektywnego potencjału pochodzącego od chmury elektronowej oraz siły odśrodkowej wirujących jąder. Oznacza to, że każda zmiana stanu elektronów bądź poziomu rotacyjnego modyfikuje potencjał efektywny. Istnieją takie obszary liczb kwantowych, dla których równanie (1.23) nie posiada rozwiązań stacjonarnych (w potencjale nie istnieją stany związane), a jedynie rozproszeniowe (Rys. 1.1, $J = 240$).



Rys. 1.1. Przykładowa zależność krzywej energii potencjalnej od rotacyjnej liczby kwantowej J (stan $B^1\Pi$ w cząsteczce NaRb). Widoczny jest charakterystyczny efekt „splatania się” potencjału, gdy głębokość studni potencjału maleje wraz ze wzrostem rotacyjnej liczby kwantowej. Dla dużych wartości liczby J (w tym przypadku dla $J = 240$), studnia potencjału nie posiada stanów związanych.

Ponieważ wszystkie oscylacje jąder odbywają się wokół pewnego położenia równowagi, tj. minimum energii potencjalnej, to rozwijając wyrażenie (1.24) wokół położenia równowagi R_e do członu kwadratowego w R włącznie, otrzymujemy:

$$U_{eff}(R) = U_{eff}(R_e) + (R - R_e) \left. \frac{dU_{eff}(R)}{dR} \right|_{R=R_e} + \frac{1}{2} (R - R_e)^2 \left. \frac{d^2U_{eff}(R)}{dR^2} \right|_{R=R_e} \quad (1.27)$$

Ponieważ $\left. \frac{dU_{eff}(R)}{dR} \right|_{R=R_e} = 0$ i ustalając $U_{eff}(R_e) = 0$, otrzymujemy (przyjęto $J = 0$):

$$U_{eff}(R) = +\frac{1}{2} (R - R_e)^2 \left. \frac{d^2U_{eff}(R)}{dR^2} \right|_{R=R_e} = \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \quad (1.28)$$

gdzie $k = \left. \frac{d^2U_{eff}(R)}{dR^2} \right|_{R=R_e}$ jest stałą siłową oscylatora.

Radialne równanie Schrödingera przyjmuje wówczas postać równania oscylatora harmonicznego:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \right] \xi(R) = E \xi(R) \quad (1.29)$$

Rozwiązania tego równania są znane i mają postać:

$$\xi_v(R) = N_v \exp\left(-\frac{\sqrt{\mu k}}{2\hbar^2} (R - R_e)^2\right) H_v\left(\frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar} (R - R_e)\right) \quad (1.30)$$

a energie własne przyjmują wartości:

$$E_v = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (1.31)$$

z v jako kwantową liczbą oscylacyjną.

W wyrażeniu (1.27) można też uwzględnić wyższe człony rozwinięcia, co prowadzi do kolejnych poprawek do wzoru na energię oscylacyjną:

$$E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (1.32)$$

gdzie $\omega_e = \hbar \sqrt{k/\mu}$ jest stałą oscylacyjną, $\omega_e x_e$ jest stałą anharmoniczną, przy czym $\omega_e x_e \ll \omega_e$ oraz $\omega_e y_e \ll \omega_e x_e$. Oczywiście, wzory te są poprawne jedynie dla $R \approx R_e$, gdzie rozwinięcie w szereg jest dobrym przybliżeniem.

Dla większych odległości międzyjądrowych założenie powyższe prowadzi do nieprawdziwego wyniku $E_v(R)|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow \infty$, gdyż do rozerwania cząsteczki potrzeba skończonej energii. Tak więc krzywa energii potencjalnej dla dużych R powinna dążyć do sumy energii izolowanych atomów.

P. Morse zaproponował [5] model krzywej energii potencjalnej, posiadający prawidłową charakterystykę długi zasięgową, w postaci:

$$E(R) = D_e^0 \left[1 - \exp(-\beta(R - R_e)) \right]^2 \quad (1.33)$$

gdzie D_e^0 jest głębokością potencjału, a β – jego szerokością.

O ile część długi zasięgowy potencjału Morse'a ma skończoną wartość, to w części krótkozasięgowy $E(R=0)$ jest również skończona, podczas gdy w rzeczywistości $E(0) \rightarrow \infty$. Tym niemniej, wzór Morse'a jest przydatny, gdyż odtwarza zachowanie krzywych energii potencjalnej dla $R \neq 0$ a radialne równanie Schrödingera z potencjałem w postaci (1.33) posiada analityczne rozwiązania [37].

Dążąc do dokładniejszego opisu struktury energetycznej cząsteczki dwuatomowej, należy uściślić również wzór na energię rotacyjną (1.22). Wzór ten jest słuszny jedynie przy założeniu, że $R = const.$, czyli dla rotatora sztywnego. Uwzględnienie niesztywności rotatora

proceedzi do jego modyfikacji i tak poprawiony wzór na energię potencjalną wirującego oscylatora harmonicznego przyjmuje postać:

$$E_{ROT,J} = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}J(J+1) = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 + B_e J(J+1) \quad (1.34)$$

gdzie $B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$ jest stałą rotacyjną w położeniu równowagi.

Warunek $\frac{dE_{ROT,J}}{dR} = 0$ prowadzi do przesunięcia punktu równowagi z punktu R_e do punktu R_e' :

$$R_e' = R_e + \frac{2\hbar^2 B_e}{kR_e} J(J+1) \quad (1.35)$$

oraz modyfikacji energii własnych:

$$E_{ROT,J} = \frac{\hbar^2}{2\mu (R_e')^2} J(J+1) \quad (1.36)$$

Rozwijając wzór (1.36) w szereg potęgowy względem $J(J+1)$ w funkcji stałych odpowiadających położeniu równowagi otrzymujemy:

$$E_{ROT,J} = B_e J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2 + H_e [J(J+1)]^3 + \dots \quad (1.37)$$

gdzie $D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$ jest stałą anharmoniczności, związaną z działaniem siły odśrodkowej.

Podobnie, jak we wzorze (1.32), kolejne wyrazy stanowią poprawki wyższych rzędów i zachodzi relacja:

$$B_e \gg D_e \gg H_e \quad (1.38)$$

Efektywny potencjał, w którym zachodzą rotacje jąder w cząsteczce jest asymetryczny względem punktu R_e . Stałe B_e i D_e , itd. zależą od liczby oscylacyjnej v , a jednym ze sposobów uwzględnienia tej zależności jest zapisanie tych stałych w postaci szeregu potęgowego:

$$B(v) = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \delta_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (1.39)$$

i analogicznie dla pozostałych stałych (D, H, \dots).

Składając równania (1.32) i (1.37), otrzymujemy wzór na sumę energii rotacyjnej i oscylacyjnej w postaci nieskończonego podwójnego szeregu potęgowego:

$$\begin{aligned}
E_{vJ} = & \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \\
& + B_e [J(J+1)] - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) [J(J+1)] + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 [J(J+1)] + \dots + \quad (1.40) \\
& - D_e [J(J+1)]^2 + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) [J(J+1)]^2 + \dots
\end{aligned}$$

przy czym wzór (1.40) nie uwzględnia wkładu pochodzącego od energii elektronowej. Aby uwzględnić również tę energię, należy wziąć pod uwagę fakt, że cząsteczki dwuatomowe mają symetrię cylindryczną. Taką samą symetrię ma również potencjał elektrostatyczny pochodzący od jąder, w którym poruszają się elektrony. Ponieważ cząsteczka nie jest rotatorem sztywnym, tylko bakiem symetrycznym, posiada trzy momenty bezwładności wzdłuż trzech osi głównych cząsteczki X , Y i Z , przy czym, ze względu na symetrię obrotową, dwa z nich są równe. Dla ustalenia uwagi przyjmijmy, że I_X jest momentem bezwładności wzdłuż osi cząsteczki, a $I_Y = I_Z$, przy czym $I_X \ll I_Y$. Oznaczając odpowiednie momenty pędu poprzez \mathbf{J}_X , \mathbf{J}_Y i \mathbf{J}_Z , część rotacyjną hamiltonianu można, po uwzględnieniu wzoru $\mathbf{J}_X^2 + \mathbf{J}_Y^2 + \mathbf{J}_Z^2 = \mathbf{J}^2$, zapisać w postaci:

$$\mathbf{H}_{\text{ROT}} = \frac{\mathbf{J}_X^2}{2I_X} + \frac{\mathbf{J}_Y^2}{2I_Y} + \frac{\mathbf{J}_Z^2}{2I_Z} = \frac{\mathbf{J}^2}{2I_Y} + \mathbf{J}_X^2 \left(\frac{1}{2I_X} - \frac{1}{2I_Y} \right) \quad (1.41)$$

Wartości własne operatora \mathbf{J}^2 wynoszą $\hbar^2 J(J+1)$. Wartości własne operatora \mathbf{J}_X związane są tylko z ruchem elektronów i rzutem orbitalnego momentu pędu M_L , gdyż jądra obracają się wokół osi prostopadłych do osi X . Jednak energia (oraz symetria) stanu elektronowego nie zależy od M_L , a jedynie od $|M_L|$. Oznaczając

$$\Lambda = |M_L| \quad (1.42)$$

i korzystając ze wzoru (1.41), energię rotacyjną cząsteczki można zapisać w postaci:

$$E_{\text{ROT}} = \frac{\hbar^2}{2I_Y} J(J+1) + \left(\frac{1}{2I_X} - \frac{1}{2I_Y} \right) \hbar^2 \Lambda^2 = BJ(J+1) + (A-B)\Lambda^2 = B[J(J+1) - \Lambda^2] + A\Lambda^2 \quad (1.43)$$

gdzie B jest stałą rotacyjną wprowadzoną w równaniu (1.34), natomiast $A = \hbar^2 / 2I_X$.

Uwzględnienie ruchu elektronów prowadzi do modyfikacji wzoru (1.40). Ostatni człon równania (1.43) nie zależy od liczby J (jest stały dla danego stanu elektronowego) i można uwzględnić go w energii elektronowej i tak poprawiony wzór (1.40) przyjmuje postać:

$$\begin{aligned}
E_{nvJ} = & \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \\
& + B_e [J(J+1) - \Lambda^2] - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) [J(J+1) - \Lambda^2] + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 [J(J+1) - \Lambda^2] + \dots + \\
& - D_e [J(J+1) - \Lambda^2]^2 + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) [J(J+1) - \Lambda^2]^2 + \dots
\end{aligned} \tag{1.44}$$

J. L. Dunham zaproponował [39] zapisanie powyższego wzoru w zwartej i wygodnej formie szeregu:

$$E_{mvJ} = \sum_{i,k=0}^{\infty} Y_{ik} \left(v + \frac{1}{2} \right)^i [J(J+1) - \Lambda^2]^k \tag{1.45}$$

Wzór powyższy nosi nazwę szeregu Dunhama, a współczynniki Y_{ik} nazywane są **współczynnikami Dunhama**. Korzystając z (1.44), łatwo zidentyfikować sens fizyczny pierwszych z tych współczynników:

$$\begin{aligned}
Y_{00} = T_e & - \text{energia termu} & Y_{10} = \omega_e & - \text{stała oscylacyjna} & Y_{20} = -\omega_e x_e & - \text{stała anharmoniczności} \\
Y_{01} = B_e & - \text{stała rotacyjna} & Y_{11} = -\alpha_e & & & \\
Y_{02} = -D_e & & & & & \\
Y_{03} = H_e & & & & &
\end{aligned} \tag{1.46}$$

Przy wyprowadzaniu wzoru (1.44) założyliśmy, że minimum stanu elektronowego odpowiada $E(R_{min} = R_e) = 0$, a energie kolejnych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych - podawane są w odniesieniu do tej energii. W praktyce przyjmuje się, że energię skaluje się w ten sposób, iż $E(R_e) = 0$ w stanie podstawowym. Natomiast dla stanów wzbudzonych $E(R_e) = T_e$ (energia termu) i tę wartość wstawiamy w szeregu Dunhama jako wyraz wolny. Jednakże w stanie wzbudzonym $U(R_e)$ różni się od T_e o wartość Y_{00} , którą można wyrazić przy pomocy stałych cząsteczkowych jako [37]:

$$Y_{00} = \frac{B_e}{4} + \frac{\alpha_e \omega_e}{12B_e} + \frac{\alpha_e^2 \omega_e^2}{144B_e^3} - \frac{\omega_e x_e}{4} \tag{1.47}$$

1.3 Klasyfikacja stanów elektronowych

Cząsteczka dwuatomowa ma symetrię cylindryczną. Fakt ten wykorzystuje się przy identyfikacji i klasyfikacji stanów elektronowych, gdyż wiele z właściwości stanu wynika właśnie z istnienia tej symetrii.

Dobłą liczbą kwantową opisującą stan elektronowy jest rzut operatora elektronowego momentu pędu na oś cząsteczki Λ .

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots, L \tag{1.48}$$

gdzie każdej wartości stałej Λ odpowiada inny typ stanu elektronowego, posiadający odmienne właściwości symetrii.

Powszechnie stosowane są oznaczenia Σ , Π , Δ ,... dla oznaczenia stanów o $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$. Warto zauważyć, że $\Lambda \neq 0$ implikuje, iż w danym stanie nie występują poziomy o rotacyjnej liczbie kwantowej $J = 0$, gdyż J nie może przyjmować wartości mniejszej od Λ . I tak dla stanów o symetrii Π , poziomem o najniższej liczbie rotacyjnej jest poziom z $J = 1$, a dla stanów Δ – poziom o liczbie $J = 2$. Ponadto, stany o $\Lambda \neq 0$ charakteryzują się dwukrotną degeneracją wszystkich poziomów rotacyjnych będącą wynikiem możliwości istnienia dwóch wartości liczby M_L prowadzących do tej samej wartości liczby Λ (zniesienie tej degeneracji nosi nazwę **podwojenia Λ**).

Kolejnym elementem różnicującym stany elektronowe jest spin S , będący sumą spinów elektronów w cząsteczce. Można wprowadzić pojęcie multipletowości stanu: $2S + 1$. Dla cząsteczki o całkowitym spinie $S = 0$ multipletowość wynosi 1 i takie stany noszą nazwę stanów **singletowych**. Odpowiednio istnieją stany **dubletowe** ($S = 1/2$), **trypletowe** ($S = 1$), itd., np. $^1\Sigma$, $^3\Pi$.

Kolejne kryteria klasyfikacji można znaleźć badając zachowanie całkowitej elektronowej funkcji falowej ψ_{el} poddanej kolejnym operacjom symetrii właściwym dla danej cząsteczki, np. $C_{\infty v}$ (liniowe cząsteczki heterojądrowa) bądź $D_{\infty h}$ (cząsteczki liniowe o środku symetrii).

W zależności od zachowania w wyniku odbicia zwierciadlanego (w typowej notacji – σ) względem płaszczyzny zawierającej oś cząsteczki wyróżnia się stany (–) (jeśli przy takim odbiciu ψ_{el} zmienia znak na przeciwny) oraz (+) (jeśli ψ_{el} nie zmienia znaku). Ze względu na podwojenie Λ , funkcje falowe stanów o $\Lambda > 0$ są kombinacjami funkcji falowych o symetrii (+) i (–), dlatego też kryterium to dotyczy jedynie stanów o symetrii Σ .

W przypadku cząsteczek liniowych posiadających środek symetrii (np. dimerów homojądrowych), opisywanych przez grupę symetrii $D_{\infty h}$, istnieje jeszcze jedno kryterium, jakim jest zachowanie funkcji falowej przy odbiciu względem środka symetrii. Jeśli przy takim odbiciu znak funkcji falowej zmienia się na przeciwny, wówczas stan klasyfikuje się jako nieparzysty. Jeśli funkcja pozostaje bez zmian – wówczas jest to stan parzysty. Powszechnie stosuje się niemieckie słowa **gerade** (parzysty) i **ungerade** (nieparzysty).

Można również rozważać symetrię funkcji falowej przy operacji inwersji (i). Jest to możliwe, gdyż w takim przypadku całkowity hamiltonian cząsteczki nie ulega zmianie. I tak, w stanach typu Σ^+ , poziomy o parzystym J są parzyste (+), a stany o J nieparzystym – nieparzyste (–). Odwrotnie jest dla stanów Σ^- . W przypadku stanów o $\Lambda > 0$ każdemu J

odpowiada kombinacja stanów (+) i (-). Przy formułowaniu wielu problemów łatwiej jest stosować alternatywną notację i zamiast stanów (+)/(-) operować na stanach typu e/f , zgodnie z regułami:

- dla cząsteczek o parzystej liczbie elektronów (J całkowite)
 - poziomy są oznaczane jako „ e ” dla :
 - poziomów typu (+) i parzystym J
 - poziomów typu (-) i nieparzystym J
 - poziomy są oznaczane jako „ f ” dla :
 - poziomów typu (+) i nieparzystym J
 - poziomów typu (-) i parzystym J
- dla cząsteczek o nieparzystej liczbie elektronów (J półowkowe)
 - poziomy są oznaczane jako „ e ” dla :
 - poziomów typu (+) i parzystym $J - \frac{1}{2}$
 - poziomów typu (-) i nieparzystym $J - \frac{1}{2}$
 - poziomy są oznaczane jako „ f ” dla :
 - poziomów typu (+) i nieparzystym $J - \frac{1}{2}$
 - poziomów typu (-) i parzystym $J - \frac{1}{2}$

Stany elektronowe numerowane są kolejno, zgodnie z ich położeniem na skali energetycznej. I tak, najniższy leżący stan o symetrii $^1\Sigma^+$ oznaczany jest jako $1^1\Sigma^+$; kolejny stan o tej symetrii leżący nad stanem $1^1\Sigma^+$ oznaczany jest jako $2^1\Sigma^+$. Ten sam schemat używany jest do numerowania stanów elektronowych dla każdej z grup (różniących się symetrią, multipletowością, parzystością). W literaturze spotyka się również inny schemat oznaczania stanów elektronowych, za pomocą liter. Zgodnie z nim, stan podstawowy w cząsteczce oznaczany jest literą X, a literami A, B, C,... oznaczane są kolejne singletowe stany wzbudzone. Kolejne stany trypletowe oznaczane są literami a, b, c,... Ten ostatni schemat używany był powszechnie w przeszłości; obecnie preferowany (zwłaszcza przez teoretyków) jest schemat pierwszy, tym niemniej nadal dla niektórych stanów (zaobserwowanych wcześniej) zachowano notację literową, np. dla stanu C $(3)^1\Sigma^+$ w cząsteczce NaRb. W tej pracy zachowano oznaczenia literowe dla stanów, które zostały już zaobserwowane i oznaczone literami ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$, $B^1\Pi$,...), natomiast stany obserwowane po raz pierwszy oznaczane są cyframi ($6^1\Sigma^+$, $4^1\Pi$).

1.4 Przypadki Hunda

W cząsteczce dwuatomowej występują momenty pędu związane z elektronami, jądrami i spinem (zarówno elektronów, jak i jąder). Momenty te mogą sprzęgać się ze sobą na różne sposoby, tworząc kolejne wypadkowe momenty pędów. Poniżej przedstawiono główne momenty pędu w cząsteczce, oraz momenty wypadkowe wynikające z ich sprzęgania:

- operator całkowitego elektronowego momentu pędu \vec{L} (rzut na oś cząsteczki - Λ)
- operator całkowitego spinowego elektronowego momentu pędu \vec{S} (rzut na oś cząsteczki - Σ)
- operator całkowitego jądrowego momentu pędu \vec{R}
- operator całkowitego spinowego momentu pędu jąder \vec{I} .

Trzy pierwsze z powyższych operatorów tworzą odpowiednio operatory:

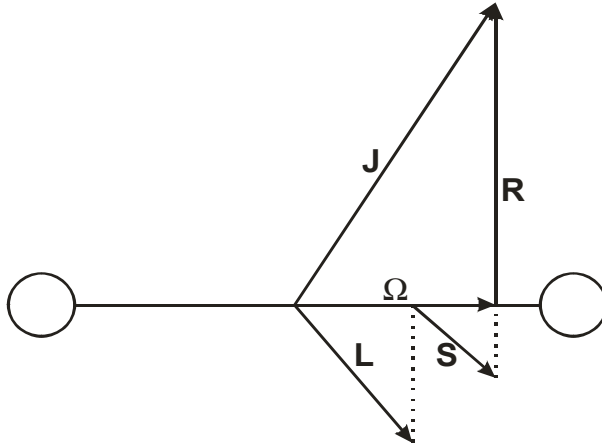
- $\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}_a$ – całkowity elektronowy moment pędu (rzut na oś cząsteczki - Ω)
- $\vec{L} + \vec{R} = \vec{N}$ – całkowity niespinowy moment pędu
- $\vec{S} + \vec{R} = \vec{O}$ – całkowity moment pędu cząsteczki z wyłączeniem spinu jąder i momentu pędu elektronów
- $\vec{L} + \vec{S} + \vec{R} = \vec{J}$ – całkowity moment pędu cząsteczki.

Wzajemna zależność tych momentów od siebie oraz stopień ich sprzężenia zależy od siły poszczególnych oddziaływań w cząsteczce. W szczególności określają one „dobre” liczby kwantowe, adekwatne w opisie danego stanu cząsteczki. Dlatego też wygodnie jest wprowadzić pewną umowną klasyfikację stanów w zależności od siły sprzężeń występujących pomiędzy poszczególnymi momentami pędu i odpowiednio do tego zdefiniować odpowiednie modele opisu cząsteczek, tzw. klasyfikację Hunda [40]. Wyróżnia ona pięć modelowych przypadków (tzw. przypadki Hunda (a), (b), (c), (d) i (e)). Dla każdego z przypadków wyróżnia się „dobre” liczby kwantowe, umożliwiające analizę stanów cząsteczki dla każdego z przypadków. Dokładny opis przypadków Hunda można znaleźć w literaturze ([41],[37]).

Do opisu dimeru NaRb, będącego przedmiotem badań w niniejszej pracy, stosowany jest przypadek (a), oraz sporadycznie przypadek (c) i te dwa przypadki zostaną dokładniej opisane poniżej.

Przypadek (a)

Głównymi założeniami tego przypadku jest silne sprzężenie ruchu elektronów z osią cząsteczki przy jednoczesnym słabym sprzężeniu z rotacjami jąder. Ω wraz z \vec{R} tworzą stały co do wielkości i kierunku wektor \vec{J} , wykonując wokół niego nutacje (Rys. 1.2). Natomiast \vec{L} i \vec{S} wykonują precesję wokół osi cząsteczki (osi międzyjądrowej). Częstotliwość tej precesji jest znacznie większa, niż częstotliwość nutacji.



Rys. 1.2. Diagram wektorowy dla przypadku Hunda (a)

Energia rotacyjna w przypadku Hunda (a) opisywana jest wzorem:

$$E_{ROT}(J) = B_v (J(J+1) - \Omega^2) \quad (1.49)$$

zbliżonym do (1.43), przy czym człon Ω^2 jest stały dla danego stanu elektronowego, może więc zostać uwzględniony w energii elektronowej.

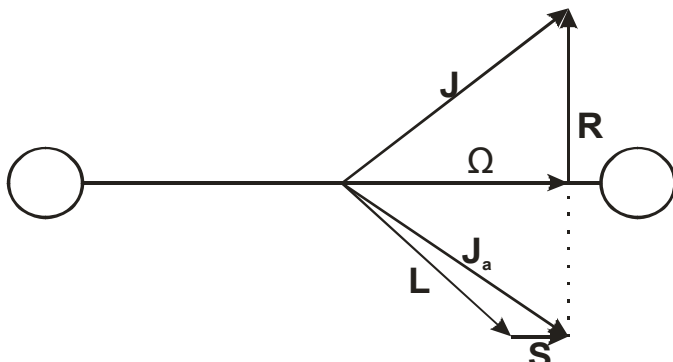
W przypadku Hunda (a) dobrymi liczbami kwantowymi są J , S , Ω , Σ i Λ . Stany elektronowe oznaczane są jako $^{2S+1}\Lambda$.

Przypadek (c)

Przypadek Hunda (c) jest odpowiedni do opisu ciężkich cząsteczek, zawierających co najmniej jeden atom z trzeciego lub czwartego okresu układu okresowego, gdzie rozszczepienie składowych spinowoorbitalnych jest duże w porównaniu z odległościami pomiędzy poszczególnymi stanami elektronowymi. Dla takich cząsteczek, oddziaływanie między \vec{L} i \vec{S} jest silniejsze, niż sprzężenie z osią cząsteczki. Dlatego też Λ i Σ nie są określone. \vec{L} i \vec{S} tworzą \vec{J}_a , który następnie sprzęga się z osią cząsteczki. Rzut \vec{J}_a na oś cząsteczki (oznaczany jako Ω), wraz z momentem pędu jąder \vec{R} , tworzy \vec{J} (Rys. 1.3) analogicznie, jak w przypadku (a).

Wzór opisujący energię rotacyjną zależy od liczby J i jest analogiczny, jak dla przypadku (a) (1.49).

W przypadku (a) poszczególne składowe stanów multipletowych opisywane są pojedynczą krzywą energii potencjalnej. W przypadku (c) stają się one oddzielnymi stanami elektronowymi, o odrębnych krzywych potencjalnych.



Rys. 1.3. Diagram wektorowy dla przypadku Hunda (c)

Dla każdego stanu elektronowego, dla dużych odległości międzyjądrowych R , możliwe jest zaobserwowanie przejścia od opisu przy pomocy przypadku (a) do przypadku (c) na skutek tego, że blisko granicy dysocjacji odległości pomiędzy krzywymi energii potencjalnej różnych stanów elektronowych stają się małe w porównaniu z wielkościami rozszczepień spinowoorbitalnych.

Powyżej zdefiniowane przypadki są jedynie skrajnymi sytuacjami modelowymi. W praktyce obserwuje się szereg sytuacji pośrednich.

1.5 Reguły wyboru i prawdopodobieństwa przejść dipolowych

Dozwolone przejścia pomiędzy dwoma stanami elektronowymi podlegają regułom wyboru wynikającym z symetrii cząsteczki i stanów elektronowych zaangażowanych w przejście. Część z tych reguł obowiązuje zawsze, natomiast niektóre obowiązuje tylko w pewnych przypadkach.

Głównymi regułami wyboru przy przejściach elektronowych są:

- reguła wyboru dla rotacyjnej liczby kwantowej J :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \not\leftrightarrow J = 0) \quad (1.50)$$

- reguła wyboru dla stanów o symetrii +/-:

$$+ \leftrightarrow - \text{ oraz } + \not\leftrightarrow + \text{ i } - \not\leftrightarrow - \quad (1.51)$$

- reguła dla symetrii e/f :

$$e \leftrightarrow f \text{ dla } \Delta J = 0 \quad (1.52)$$

$$e \leftrightarrow e \text{ i } f \leftrightarrow f \text{ dla } \Delta J = \pm 1 \quad (1.53)$$

- reguła dla symetrii *gerade/ungerade* (tylko dla cząsteczek homojądrowych):

$$gerade \leftrightarrow ungerade, \text{ więc } gerade \not\leftrightarrow gerade \text{ i } ungerade \not\leftrightarrow ungerade \quad (1.54)$$

- reguła dla liczby kwantowej Λ :

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \quad (1.55)$$

Dodatkowo, przy przejściach między stanami o symetrii Σ obowiązuje następująca reguła wyboru:

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^- \quad (1.56)$$

nie jest ona jednak obowiązująca w odniesieniu do poziomów o dużej liczbie kwantowej J .

W przypadku Hunda (a) dodatkowo obowiązują reguły:

$$\Delta S = 0 \quad (1.57)$$

(która nie jest spełniona w przypadkach silnego sprzężenia spin-orbita), a także

$$\Delta\Sigma = 0 \quad (1.58)$$

$$\Delta\Omega = 0, \pm 1 \quad (1.59)$$

$$\Omega = 0 \not\leftrightarrow \Omega = 0 \text{ dla } \Delta J = 0 \quad (1.60)$$

Reguła (1.59) wydaje się być pochodną reguł (1.55) i (1.58), jednakże jest ona spełniona również w przypadku Hunda (c), kiedy reguły (1.55) i (1.58) nie obowiązują. Regułami wyboru spełnianymi w przypadku (c) są:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (1.61)$$

$$e \leftrightarrow e \quad (1.62)$$

$$+ \leftrightarrow - \quad (1.63)$$

Powyższe reguły wyboru wynikają z symetrii stanów elektronowych. Z kolei o sile przejść decydują moment dipolowy i czynnik Francka–Condon [42], które to wyznaczają prawdopodobieństwa przejść elektronowych pomiędzy dwoma stanami opisanymi liczbami kwantowymi (n, ν, J) i (n', ν', J') oraz momentem dipolowym μ .

Moment dipolowy zapisuje się w następującej postaci:

$$\mu = -\sum_{i=1}^N e\vec{r}_i + e(Z_A\vec{R}_A + Z_B\vec{R}_B) = \mu_{el} + \mu_N \quad (1.64)$$

Prawdopodobieństwo przejścia elektronowego jest proporcjonalne do:

$$P \propto |\langle \Psi_{n\nu J} | \mu | \Psi_{n'\nu' J'} \rangle|^2 \quad (1.65)$$

Z powyższego wzoru wynika, iż jest ono proporcjonalne do wyrażenia:

$$P \propto \left| \int dR \xi_{\nu}^* \xi_{\nu'} \right|^2 \quad (1.66)$$

Wyrażenie (1.66) nosi nazwę czynnika Francka–Condon dla przejścia elektronowego. Ponieważ funkcje ξ_{ν} oraz $\xi_{\nu'}$ odpowiadają różnym stanom elektronowym, to wyrażenie

(1.66) nie znika również dla $v' \neq v$. Czynniki Francka–Condon przyjmują wartości w zakresie $(0 \div 1)$, przy czym zachodzi reguła sum:

$$\sum_{v'} \left| \int dR \xi_v^* \xi_{v'} \right|^2 = 1 \quad (1.67)$$

Ponieważ elektrony są znacznie lżejsze od jąder, przy zmianie stanu elektronowego odległość międzyjądrowa nie zmienia się. Wobec tego, oraz na podstawie wzoru (1.66) można stwierdzić, że najbardziej prawdopodobne jest przejście elektronowe pomiędzy dwoma położeniami jąder, dla których przekrycie funkcji falowych będzie największe, przy czym kwadraty modułów funkcji falowych są największe w pobliżu punktów zwrotnych potencjału (z wyjątkiem $v = 0$, dla którego największe prawdopodobieństwo znalezienia jąder ma miejsce dla $R = R_e$).

1.6 Efekt izotopowy

Wszystkie wprowadzone w §1.2 stałe cząsteczkowe zależą od masy zredukowanej cząsteczki μ . Należy wobec tego oczekiwać, że przy zmianie izotopu jednego lub obydwu atomów tworzących cząsteczkę, zmienią się energie poziomów oraz, w konsekwencji, wartości wszystkich stałych zależnych od μ .

Niech masa zredukowana cząsteczki z podstawionym izotopem wynosi μ' . Rozwiązując jeszcze raz radialne równanie Schrödingera i podstawiając nową wartość masy zredukowanej otrzymujemy, że energie odpowiednich poziomów zostają przesunięte w kierunku niższych energii dla $\mu' > \mu$, natomiast jeśli w cząsteczce pojawia się lżejszy izotop ($\mu' < \mu$), to energie poziomów wzrastają. Poszukiwanie odpowiedniego skalowania nie jest trudne i można wykazać, że:

$$\omega_e' = \sqrt{\frac{\mu}{\mu'}} \omega_e = \rho \omega_e \quad (1.68)$$

$$B_e' = \frac{\mu}{\mu'} B_e = \rho^2 B_e \quad (1.69)$$

$$\text{i ogólnie } Y'_{ik} = \rho^{i+2k} Y_{ik}, \text{ gdzie } \rho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu'}} \quad (1.70)$$

Skalowanie to pozwala wyrazić energie cząsteczkowe różnych izotopomerów:

$$E_{mvJ}' = \sum_{i,k=0}^{\infty} Y_{ik} \left[\rho \left(v + \frac{1}{2} \right) \right]^i \left[\rho^2 [J(J+1) - \Lambda^2] \right]^k \quad (1.71)$$

dzięki czemu można opisać energie poziomów kolejnych izotopomerów, gdy znamy współczynniki Dunhama dla jednego z nich.

Pewną ułomnością współczynników Dunhama jest ich nieczułość na zmianę numeracji poziomów oscylacyjnych. W analizie danych doświadczalnych nie mamy pewności, że najniższy zaobserwowany poziom oscylacyjny to poziom o $v' = 0$ gdyż, z uwagi na wartości czynników Francka–Condon, prawdopodobieństwo przejścia do tego poziomu może być bardzo małe. Z tego powodu znaleziona numeracja oscylacyjna może nie być zgodna z rzeczywistością. Odnalezienie przesuniętych izotopowo linii pozwala na zweryfikowanie wyznaczonej wcześniej numeracji gdyż, jak się okazuje, tylko dla jednego sposobu ponumerowania poziomów możliwe jest opisanie danych dla wszystkich izotopomerów jednym zestawem współczynników Dunhama z zastosowaniem skalowania (1.70).

1.7 Zaburzenia struktury elektronowej

W poprzednich podrozdziałach przeprowadzono teoretyczną analizę struktury elektronowej cząsteczek dwuatomowych. Wprowadzono notację i wskazano na istnienie zależności pomiędzy głównymi stałymi cząsteczkowymi ustalonego stanu elektronowego. Należy jednak pamiętać, że tak zdefiniowane stałe wyprowadzono dla stanów elektronowych, których krzywa energii potencjalnej zbliżona jest do krzywej Morse'a (1.34). Stany elektronowe o takich krzywych potencjału są dobrze opisywane szeregiem Dunhama (1.48), a ich struktura oscylacyjno–rotacyjna wykazuje charakterystyczne regularności. Takie stany elektronowe zwyczajowo nazywane są stanami regularnymi.

Dla pełnej charakterystyki takich stanów można podać zestaw stałych cząsteczkowych i ewentualnie dodatkowo wyznaczyć krzywą energii potencjalnej np. metodą RKR (§1.9.2). Tak wyglądałaby sytuacja w przypadku idealnym. W rzeczywistości, w strukturze oscylacyjno–rotacyjnej badanych stanów często pojawiają się nieregularności w położeniu poziomów oscylacyjno-rotacyjnych. Nieregularności te nazywane są zaburzeniami. Źródłem zaburzeń są oddziaływania pominięte (ze względu na ich małą siłę w stosunku do pozostałych) i nieuwzględniane w dotychczas omawianych przybliżeniach stosowanych do opisu struktury elektronowej. Te słabe oddziaływania i związane z nimi zaburzenia mogą się jednak ujawniać w szczególnych wypadkach. Z uwagi na charakter związanych z nimi nieregularności oraz wynikające z tego odmienne sposoby dalszej analizy, wygodnie jest podzielić zaburzenia na dwa rodzaje, odpowiadające dwóm omawianym poniżej przypadkom.

Przypadek pierwszy dotyczy sytuacji, gdy większość zaobserwowanych linii widmowych układu się zgodnie z przewidywaniami dla stanu regularnego, ale występują też linie lub grupy linii, których położenie wyraźnie (znacznie powyżej błędu doświadczalnego)

różni się od tego regularnego wzoru. Z punktu widzenia analizy danych można stwierdzić, że gdyby nie te kilka – kilkanaście procent linii, stan dobrze opisywałby się za pomocą zestawu współczynników Dunhama. W tej pracy zaburzenia takie nazywane są zaburzeniami lokalnymi i w dalszej części (§1.7.1) podane zostaną ich źródła. W przypadku badań przedstawionych w tej pracy, linie zaburzone lokalnie można jedynie wykluczyć z opracowania danych i charakterystyki badanego stanu elektronowego. Jest to związane między innymi ze specyfiką widm otrzymywanych metodą polaryzacyjnego znakowania poziomów cząsteczkowych, w której obserwowane są jedynie poziomy o wybranych przez laser znakujący liczbach rotacyjnych J , a wpływ na natężenie obserwowanych linii ma wiele dodatkowych czynników. Inna sytuacja miałaby miejsce, gdybyśmy dysponowali pełnym zbiorem wysokorozdzielczych widm zawierającym „wszystkie” J w obszarze zaburzeń. Wtedy możliwe byłoby zastosowanie procedury deperturbacyjnej i wyznaczenie niezaburzonych energii poziomów oscylacyjno–rotacyjnych tak, jak to miało miejsce np. w cząsteczce KLi [43].

Przypadek drugi dotyczy sytuacji, gdy w strukturze obserwowanego stanu elektronowego możliwe jest wychwycenie pewnych regularności, jednak opis zaobserwowanych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych przy pomocy współczynników Dunhama jest niemożliwy. Sytuacja taka jest charakterystyczna dla stanów elektronowych o krzywej energii potencjalnej znacznie odbiegającej od krzywej Morse’a, np. krzywej o dwóch minimach. Zaburzenia prowadzące do takich nieregularności w obserwowanych widmach nazywane są w tej pracy zaburzeniami globalnymi, a mechanizm ich powstawania zostanie jakościowo naszkicowany w §1.7.2. Nie wnikając chwilowo w ten mechanizm skupmy się na sposobie opracowania danych dla takich stanów. Opis stanów elektronowych o nieregularnej krzywej energii potencjalnej możliwy jest np. przy użyciu metody IPA, która pozwala na wyznaczenie krzywej energii potencjalnej wprost z danych doświadczalnych bez wyznaczania współczynników Dunhama (co w tym wypadku często byłoby niemożliwe). Czasem zachodzi sytuacja pośrednia, gdy możliwe jest znalezienie współczynników Dunhama dla poziomów z pewnego zakresu liczb oscylacyjnych; jednakże pełna charakterystyka takiego stanu możliwa jest jedynie poprzez podanie krzywej energii potencjalnej, która opisuje położenie wszystkich zaobserwowanych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych.

1.7.1 Zaburzenia lokalne

Zaburzenia lokalne powodują przesunięcie poziomów oscylacyjno–rotacyjnych i zmianę ich energii w stosunku do przewidywań na podstawie modelu regularnego. Często jednakowe odstępstwa wykazuje cała grupa poziomów oscylacyjno–rotacyjnych.

Przyczyną przesunięć energii poziomów oscylacyjno–rotacyjnych są oddziaływania pomiędzy poziomami należącymi do różnych stanów elektronowych. Oddziaływania te można podzielić na dwie grupy [41]:

- oddziaływania spinowe, które nie były uwzględnione w dotychczasowych rozważaniach na temat struktury elektronowej cząsteczek dwuatomowych
- inne oddziaływania nieuwzględnione w hamiltonianie \mathbf{H}^0 (1.6) i reprezentowane przez pozadiagonalne wyrazy hamiltonianu \mathbf{H} (1.6).

Wyróżnia się trzy rodzaje oddziaływań z udziałem spinu: spinowo-orbitalne, spinowo-spinowe i spinowo-rotacyjne.

Najsilniejsze zaburzenia pochodzą od oddziaływania spinowo–orbitalnego, które w stanach o $\Lambda > 0$ powoduje przesunięcie energii poziomów oscylacyjno–rotacyjnych proporcjonalne do $\Lambda\Sigma$ lub $3\Sigma^2 - S(S + 1)$. Oddziaływanie to powoduje m. in. tzw. zaburzenia jednorodne; oddziałują stany o $\Delta\Omega = 0$ i $\Delta S = 0, \pm 1$ [41]. Oddziaływanie spinowo–orbitalne może spowodować, iż cząsteczka przestanie być dobrze opisywana za pomocą notacji stosowanej dla przypadku Hunda (a), a lepszym w jej opisie będzie przypadek Hunda (c). Efekty powyższe dotyczą stanów elektronowych należących do tej samej konfiguracji atomowej i stają się coraz wyraźniejsze w miarę, jak oddziałujące stany elektronowe leżą bliżej siebie. Oddziaływanie spinowo–orbitalne zachodzi pomiędzy poziomami oscylacyjno–rotacyjnymi należącymi do stanów elektronowych o różnych multipletowościach. Inną konsekwencją opisywanego oddziaływania jest np. zjawisko predysocjacji stanu elektronowego, wspomniane w §5.1 przy okazji badań stanu $B^1\Pi$.

Oddziaływanie spin–spin może wpływać na asymetrię przesunięcia spowodowanego oddziaływaniem spinowo–orbitalnym.

Z kolei oddziaływanie spinowo–rotacyjne jest najsłabszym z oddziaływań z udziałem spinu i zazwyczaj przesunięcia energii spowodowane tym oddziaływaniem są mniejsze, niż dokładność doświadczalna. Jedynie w przypadku lekkich cząsteczek (zawierających w swoim składzie wodór bądź lit) oddziaływanie to jest znaczące.

W przypadku drugiej grupy zaburzeń lokalnych, będących wynikiem oddziaływań zawartych w części rotacyjnej operatora \mathbf{H}' (1.6), wyróżnić można trzy główne typy oddziaływań:

- oddziaływanie spinowo–orbitalne zachodzące pomiędzy stanami elektronowymi o tej samej liczbie kwantowej Ω . Są one źródłem spinowo–elektronowych zaburzeń jednorodnych
- oddziaływanie rotacyjno–spinowe (poprzez tzw. spinowy operator rozprzegający, *S-uncoupling operator*) [41]
- oddziaływanie orbitalno–rotacyjne (poprzez tzw. orbitalny operator rozprzegający, *L-uncoupling operator*) [41].

Dwa ostatnie z powyższych oddziaływań zachodzą pomiędzy stanami elektronowymi o liczbach Ω różniących się o jeden (tzw. zaburzenia niejednorodne).

Część spinowo–orbitalna odpowiada za oddziaływania pomiędzy stanami różniącymi się o dwa spinorbitale (w odróżnieniu od analogicznego oddziaływania opisanego powyżej, gdzie oddziaływały dwa stany o tej samej konfiguracji atomowej). Najsilniejsze oddziaływanie zachodzi pomiędzy poziomami oscylacyjno–rotacyjnymi o zdegenerowanej energii, dla których dodatkowo przecinają się krzywe energii potencjalnej. Ilościowo, oddziaływania te są słabsze niż oddziaływania spinowo–orbitalne opisane powyżej. Często, szczególnie w przypadku lżejszych cząsteczek, oddziaływania pochodzące od obydwu operatorów spinowo–orbitalnych nie dają się rozdzielić.

Spinowy operator rozprzegający opisuje oddziaływania pomiędzy poszczególnymi składowymi w ramach jednego multipletowego stanu elektronowego. Oddziaływania te mogą zachodzić pomiędzy składowymi należącymi do tego samego poziomu oscylacyjnego, lub pomiędzy poziomami, których liczby kwantowe Ω i ν różnią się o jeden. Efekty tych oddziaływań są widoczne szczególnie w przypadku, kiedy wartość rozszczepienia podpoziomów spinowych zbliża się do wartości stałej rotacyjnej, jak to może mieć miejsce w przypadku cięższych cząsteczek. Oddziaływania te są również odpowiedzialne za zmianę zachowania cząsteczki dla dużych wartości liczby rotacyjnej J , dla której należy stosować opis zgodny z przypadkiem Hunda (b) zamiast (a).

Orbitalny operator rozprzegający opisuje oddziaływania pomiędzy stanami elektronowymi o tej samej multipletowości, prowadzące m.in. do rozszczepienia poziomów e i f o tej samej wartości liczby Λ (podwojenie Λ). Odpowiada również za najpowszechniejsze zaburzenie rotacyjne, jakim jest zmiana znaku podwojenia Λ wokół oddziałujących ze sobą poziomów oscylacyjno–rotacyjnych. Operator ten opisuje również oddziaływania pomiędzy stanami rydbergowskimi; w szczególności, gdy wielkość podwojenia Λ jest rzędu stałej oscylacyjnej, oddziaływać mogą podpoziomy zdegenerowane energetycznie. W przypadku stanów nierydbergowskich różniących się o jeden (pojedynczy) orbital, omawiane

oddziaływania mogą również prowadzić do wystąpienia zaburzeń lokalnych, objawiających się zmianą znaku podwojenia Λ zależną od wartości rotacyjnej liczby kwantowej J . Orbitalny operator rozpręgający odpowiedzialny jest również za tzw. zaburzenie żyroskopowe, tj. przejście cząsteczki od przypadku Hunda (a) do (d) dla dużych wartości liczby J .

Zaburzenia lokalne obserwuje się w większości wzbudzonych stanów elektronowych. Z reguły obserwowane przesunięcia energii dotyczą niewielkiej części poziomów oscylacyjno–rotacyjnych (kilka – kilkanaście procent). Dysponując danymi doświadczalnymi o dużej dokładności obejmującymi energie dużej liczby poziomów z obszaru zaburzenia, można przeprowadzić analizę deperturbacyjną. Analiza ta polega na wyznaczeniu wielkości poszczególnych oddziaływań tak, aby zmiany energii poszczególnych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych pod wpływem zaburzeń były zgodne z obserwowanymi przesunięciami. Wykorzystując analizę deperturbacyjną możliwe jest wyznaczenie hipotetycznych energii niezaburzonych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych dla badanych stanów elektronowych. Możliwe jest wówczas zastosowanie identycznej procedury opisu stanu, jak w przypadku niezaburzonych stanów elektronowych.

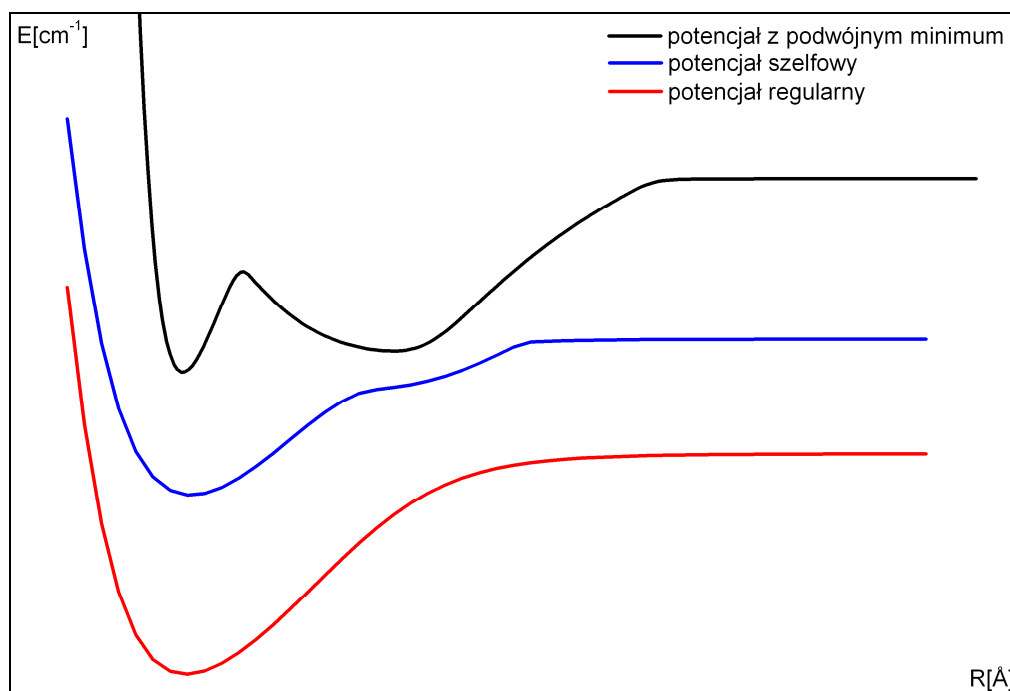
Przedstawiona powyżej metoda deperturbacyjna nie jest stosowana w niniejszej pracy. W przypadku zaobserwowania przesunięć energii poziomów oscylacyjno–rotacyjnych mogących świadczyć o istnieniu zaburzeń lokalnych, energie poziomów zaburzonych lokalnie nie były uwzględniane w ostatecznej analizie, której celem było scharakteryzowanie „regularnego” stanu elektronowego.

1.7.2 Zaburzenia globalne

Zaburzenia struktury elektronowej, nazywane w tej pracy globalnymi, powodują zmianę położenia wszystkich poziomów oscylacyjno–rotacyjnych w pewnym zakresie kwantowych liczb oscylacyjnych.

W wynikach obliczeń teoretycznych struktury elektronowej mogą pojawiać się miejsca, w których krzywe energii potencjalnej różnych stanów elektronowych przecinają się. W przypadku stanów o różnych symetriach lub multipletowościach jest to dozwolone, a takie obszary przecięć często są miejscem występowania zaburzeń lokalnych. W przypadku stanów elektronowych o tej samej symetrii i multipletowości, przecięcie krzywych potencjałów jest wzbronione, zgodnie z twierdzeniem von Neumanna–Wignera [44]. Obecność takich przecięć w strukturze elektronowej obliczonej teoretycznie jest więc oznaką niepełności przyjętego modelu teoretycznego. Wówczas należy przeprowadzić ponownie obliczenia z uwzględnieniem dodatkowych (uprzednio pominiętych) oddziaływań i otrzymać

nieprzecinające się krzywe energii potencjalnej. Takie miejsca, w których występowały pierwotnie te przecięcia nazywane jest **antyprzecięciem** (ang. *anticrossing* lub *avoided crossing*) krzywych energii potencjalnych. Konsekwencją powstawania antyprzecięć jest występowanie krzywych energii potencjalnych o kształtach znacznie odbiegających od krzywej Morse'a, jak np. krzywych o dwóch minimum lub krzywych szelfowych (Rys. 1.4).



Rys. 1.4. Adiabaticzne krzywe energii potencjalnych. Egzotyczne krzywe potencjału szelfowego i potencjału z podwójnym minimum powstały na skutek antyprzecięć stanów elektronowych o tej samej symetrii (przykładowe potencjały dla stanu regularnego $A^1\Sigma^+$, szelfowego $C^1\Sigma^+$ i stanu z podwójnym minimum $6^1\Sigma^+$ w cząsteczce NaRb).

Krzywe energii potencjalnej, które się przecinają, nazywa się często krzywymi diabatycznymi; krzywe nieprzecinające się nazywane są krzywymi adiabaticznymi.

Przyczyną powstawania zaburzeń globalnych są oddziaływania elektrostatyczne reprezentowane przez pozadiagonalne elementy hamiltonianu elektronowego \mathbf{H}_{el} lub hamiltonianu energii kinetycznej jąder $\mathbf{T}_N(\mathbf{R})$, przy czym w zależności od przyjętego podejścia (diabatycznego lub adiabaticznego) jeden z tych operatorów jest diagonalny, a drugi jest przyczyną powstawania zaburzeń globalnych. W podejściu diabatycznym, gdzie krzywe energii potencjalnej mogą się przecinać, za powstawanie zaburzeń odpowiadają pozadiagonalne wyrazy hamiltonianu elektronowego. Z kolei w podejściu adiabaticznym oddziaływania zaburzające pochodzą od pozadiagonalnych wyrazów hamiltonianu energii kinetycznej jąder atomowych [41].

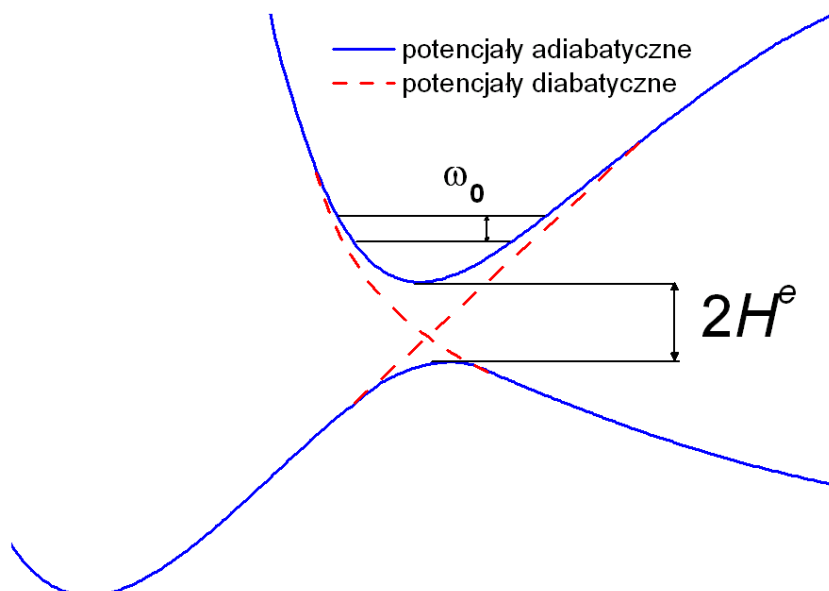
W obszarze, gdzie krzywe diabatyczne się przecinają a adiabaticzne – nie, problemem staje się wybór właściwego z podejść, gdyż obserwowane energie poziomów oscylacyjno–

rotacyjnych nie są wartościami własnymi ani potencjału adiabatycznego, ani diabatycznego. Dla takich przypadków K. Dressler zaproponował [45] rozważanie wartości parametru adiabatyczności γ (Rys. 1.5):

$$\gamma = \frac{H^e}{\omega_0} \quad (1.72)$$

jako analogu parametru Massey'a w teorii zderzeń. H^e jest połową odległości pomiędzy obydwooma adiabatycznymi krzywymi potencjału, a ω_0 jest stałą oscylacyjną w stanie leżącym wyżej w skali energetycznej (Rys. 1.5). Wówczas:

- dla $\gamma \gg 1$ można przyjąć podejście adiabatyczne jako dobre przybliżenie
- dla $\gamma \ll 1$ lepiej posługiwać się podejściem diabatycznym



Rys. 1.5. Obszar antyprzecięcia. Krzywe diabatyczne (zaznaczone na czerwono) przecinają się, krzywe adiabatyczne (zaznaczone na niebiesko) nie przecinają się.

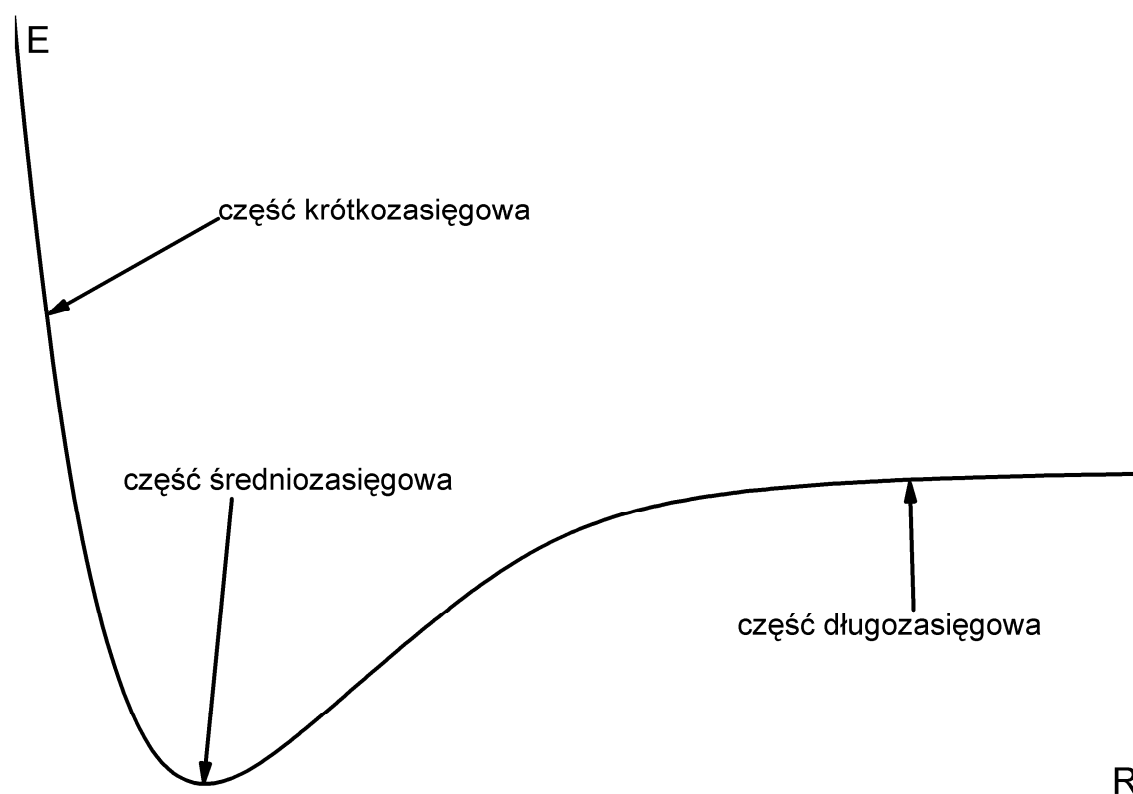
Znacznie częściej stosowanym podejściem (stosowanym również w tej pracy), jest podejście adiabatyczne, gdzie krzywe energii potencjalnej się nie przecinają. Powyższe rozważania są istotne w dwóch przypadkach z tej pracy (stan $C^1\Sigma^+$ i $6^1\Sigma^+$), które opisuje nieregularna krzywa energii potencjalnej.

1.8 Długozasięgowa część potencjału

Na kształt krzywych energii potencjalnych mają wpływ trzy rodzaje oddziaływań: odpychanie kulombowskie, siły wymiany, oraz siły van der Waalsa. Każde z tych oddziaływań ma inny zasięg efektywny, więc dominuje w innej części krzywej energii potencjalnej. Dlatego też można wprowadzić umowny podział krzywej potencjału (Rys. 1.6),

w zależności od odległości międzyjądrowej i związanego z nią dominującego typu oddziaływania odpowiedzialnego za kształt krzywej w tym obszarze:

- część krótkozasięgowa – jest to część krzywej energii potencjalnej, obejmująca wewnętrzną ścianę studni. W tym rejonie dominującym oddziaływaniem jest kulombowskie odpychanie jąder. Kształt potencjału jest zbliżony do funkcji wykładniczej
- część średniozasięgowa – jest to część wokół położenia równowagi. W tym obszarze dominuje oddziaływanie wymiany, a dobrym przybliżeniem kształtu potencjału w tym obszarze jest funkcja Morse'a (1.33)
- część długozasięgowa – kształt krzywej w tym obszarze determinują oddziaływania elektrostatyczne, które najslabiej zależy od odległości.



Rys. 1.6 Krzywa energii potencjalnej z zaznaczonymi częściami krótko-, średnio- i długozasięgową.

Skoncentrujemy się na analizie długozasięgowej części krzywej energii potencjalnej; dla dużych odległości międzyjądrowych chmury elektronowe obydwu atomów przenikają się w stopniu nieznacznym i główny wkład do energii cząsteczki pochodzi od oddziaływań elektrostatycznych. Oddziaływania te znacznie słabiej zależą od odległości niż oddziaływania wymienne, dlatego dla niewielkich odległości międzyjądrowych ich wkład do energii cząsteczki jest praktycznie pomijalny, podczas gdy dla odległości rzędu kilkunastu Å staje się dominującym. Wówczas potencjał można rozwinąć w szereg potęgowy wokół małego

parametru R^{-1} (rozwiniecie multipolowe) i krzywą energii potencjalnej dla dużych odległości międzyjądrowych można opisać wzorem:

$$V(R) = D_e^0 - \sum_n \frac{C_n}{R^n} \quad (1.73)$$

gdzie D_e^0 jest energią dysocjacji danego stanu elektronowego, n jest liczbą naturalną, a współczynniki C_n opisują odpowiednie multipolowe oddziaływania elektrostatyczne. Współczynniki C_n nazywa się współczynnikami rozwinięcia, bądź też współczynnikami C (nazwa angielska to *dispersion coefficients*).

Wzór (1.73) jest poprawny w obszarze, gdzie przenikanie powłok elektronowych atomów tworzących cząsteczkę jest pomijalne. Minimalna odległość, dla jakiej wzór (1.73) jest prawdziwy, wyznaczona jest przez kryterium:

$$R_{LR} = 2 \left[\sqrt{\langle r^2 \rangle_A} + \sqrt{\langle r^2 \rangle_B} \right] \quad (1.74)$$

gdzie $\langle r^2 \rangle_A$ jest średnią kwadratu odległości pomiędzy jądrem atomu A, a najdalszym elektronem. Kryterium (1.74) wprowadzone zostało przez R. J. Le Roy'a ([46],[47]), a odległość R_{LR} nazywana jest **promieniem Le Roy'a**. Ponieważ (1.74) nie uwzględnia niesferyczności orbitali, jest on spełniony jedynie dla przypadku stanów elektronowych, których asymptotą atomową jest układ dwóch orbitali typu s. Dla innych przypadków, kryterium Le Roy'a należy zmodyfikować zgodnie ze wzorem:

$$R_{LR,m} = 2\sqrt{3} \left[\sqrt{\langle nlm | z^2 | nlm \rangle_A} + \sqrt{\langle n'l'm' | z^2 | n'l'm' \rangle_B} \right] \quad (1.75)$$

uwzględniając symetrię orbitali atomowych będących asymptotą danego stanu elektronowego [48]. Oczywiście, granica R_{LR} nie jest ostra, jednak kryterium to jest powszechnie stosowane w literaturze.

Zakładając, że $R > R_{LR}$, kolejne współczynniki C_n pochodzą od coraz wyższych rzędów rachunku zaburzeń, gdzie zaburzenie dane jest oddziaływaniem kulombowskim pomiędzy atomowymi rozkładami ładunku. W zależności od typu cząsteczki (homo-/heterojądrowa) oraz od symetrii stanów atomowych, z którymi skorelowany jest dany stan elektronowy, część współczynników wynosi zero i nie pojawiają się one w rozwinięciu.

Dla cząsteczek homojądrowych wiodące współczynniki, w zależności od asymptot atomowych [49], są następujące:

- asymptota n S + n' S: C_6, C_8, C_{10}, \dots
- asymptota n S + n' P: $C_3, C_6, C_8, C_{10}, \dots$
- asymptota n S + n' D: $C_5, C_6, C_8, C_{10}, \dots$

- asymptota $n P + n' P$: $C_5, C_6, C_8, C_{10}, \dots$

Dla cząsteczek heterojądrowych wiodącymi współczynnikami są:

- asymptota $n S + n' S$: C_6, C_8, C_{10}, \dots
- asymptota $n S + n' P$: C_6, C_8, C_{10}, \dots
- asymptota $n S + n' D$: C_6, C_8, C_{10}, \dots
- asymptota $n P + n' P$: $C_5, C_6, C_8, C_{10}, \dots$

Współczynniki C_3 i C_5 otrzymywane są w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń i pochodzą odpowiednio od rezonansowego oddziaływania dipolowego oraz kwadrupolowego. Ponieważ oddziaływania takie nie występują pomiędzy dwoma różnymi atomami, współczynniki te wynoszą zero w przypadku cząsteczek heterojądrowych (za wyjątkiem stanów o asymptocie $n P + n' P$). Współczynniki C_6 , C_8 i C_{10} wyprowadzane są z reguł sum w drugim rzędzie rachunku zaburzeń jako wynik oddziaływania dipol-dipol (C_6), dipol-kwadrupol (C_8), dipol-oktupol bądź dwóch kwadrupoli (C_{10}). W kolejnych rzędach rachunku zaburzeń pojawiają się współczynniki o coraz wyższych liczbach n [50].

Wartości współczynników rozwinięcia mogą być zarówno dodatnie, jak i ujemne, przez co krzywe energii potencjalnych mogą posiadać bariery potencjału bądź jednostajnie zbiegać do części średniozasięgowej. W publikacji [51] autorzy przewidzieli możliwość istnienia minimów potencjału posiadających stany związane w częściach długozasięgowych krzywych energii potencjalnej. Te tzw. stany czysto-długozasięgowe (ang. *pure long-range states*) zostały później zaobserwowane przez tych samych autorów ([52],[53],[54]), przy zastosowaniu metody fotoasocjacyjnej. Metody „klasyczne” stosowane w tej pracy nie pozwalają na takie obserwacje.

W celu doświadczalnego wyznaczenia wartości współczynników C_n , potrzebne są dane pochodzące z obszaru leżącego w rejonie długozasięgowym. Czynniki Francka-Condon praktycznie uniemożliwiają wzbudzenie do tych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych przy pomocy przejścia jednofotonowego z obsadzonego termicznie poziomu związanego stanu podstawowego. Możliwe są one jedynie w przypadku, kiedy minima krzywych energii potencjalnych są przesunięte względem siebie (różne są położenia równowagi dla stanów elektronowych), jak to ma miejsce np. między stanami $X^1\Sigma^+$ i $B^1\Pi$ (zostało to omówione w §5.1). Inną możliwością jest zastosowanie dwu- lub trzystopniowego wzbudzenia lub wykorzystanie zjawiska fotoasocjacji.

Warto zauważyć, że w przeciwieństwie do obliczeń krzywej energii potencjalnej w obszarze minimum, gdzie dokładność doświadczalna jest większa od dokładności obliczeń

teoretycznych, w obszarze długozasięgowym, gdzie dane doświadczalne są nieliczne, współczesne obliczenia teoretyczne są bardziej dokładne. Dlatego też w niniejszej pracy, przy okazji omawiania części długozasięgowych, obliczenia teoretyczne będą punktem odniesienia dla otrzymanych wartości współczynników C_n .

1.9 Metody opisu stanów elektronowych

Głównym tematem niniejszej rozprawy jest charakterystyka wzbudzonych stanów elektronowych w cząsteczce NaRb. Dane doświadczalne zbierane były za pomocą metod spektroskopii polaryzacyjnej oraz fluorescencji wzbudzonej wiązką laserową (LIF). Zbiór danych zawiera z reguły około tysiąca zmierzonych energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, które następnie są przedmiotem analizy zarówno jakościowej (np. określenia symetrii badanego stanu), jak i ilościowej.

Celem analizy ilościowej jest podanie możliwie pełnej charakterystyki stanu elektronowego – metody tej analizy są uwarunkowane zarówno cechami badanego stanu, jak i liczbą i rozkładem posiadanych danych doświadczalnych i ich dokładnością.

W trzech kolejnych podrozdziałach omówione zostaną stosowane w tej pracy techniki opracowywania danych, które różniły się dla różnych omawianych stanów elektronowych. Różnice były związane między innymi z przebiegiem krzywej energii potencjalnej (regularna dla stanów $B^1\Pi$ i $4^1\Pi$ lub nieregularna dla stanów $C^1\Sigma^+$ i $6^1\Sigma^+$) bądź szczególnym rozkładem danych doświadczalnych (stan $B^1\Pi$).

1.9.1 Współczynniki Dunhama

Jeśli krzywa energii potencjalnej badanego stanu elektronowego jest regularna, tzn. jej kształt jest zbliżony do krzywej Morse'a, wówczas energie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych można opisać poprzez podanie jednego zbioru współczynników Dunhama, pozwalających na odtworzenie energii zaobserwowanych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych.

Współczynniki Dunhama zdefiniowane są równaniem (1.45). Rozwinięcie to zaproponował Dunham, analizując [39] energie poziomów kwantowego oscylatora w okolicach minimum krzywej energii potencjalnej. Przyjmując potencjał w postaci szeregu potęgowego wokół położenia równowagi, a następnie uwzględniając energię rotacyjną, otrzymał on wzór (1.45) i pokazał, że współczynniki rozwinięcia w przybliżeniu odpowiadają stałym cząsteczkowym (1.46), przy czym poprawki wyższych rzędów mają znaczenie jedynie dla bardzo lekkich cząsteczek. Przyjęta przez Dunhama postać potencjału jest na tyle

uniwersalna, iż tą metodę opisu można stosować do dużej klasy stanów elektronowych o regularnych krzywych energii potencjalnej.

Opis stanu za pomocą szeregu Dunhama jest bardzo użyteczną metodą: poszczególne współczynniki odpowiadają stałym cząsteczkowym (1.46), a energię poziomów oscylacyjno-rotacyjnych można łatwo obliczyć. Liczba rejestrowanych w doświadczeniu linii jest zwykle znacznie większa, niż liczba współczynników Dunhama potrzebnych do ich opisu, co pozwala wyznaczyć współczynniki jednoznacznie i z dużą dokładnością.

Problemy z opisem za pomocą współczynników Dunhama pojawiają się, gdy w badanym stanie elektronowym pojawiają się zaburzenia – zarówno lokalne, jak i globalne (§1.7).

W przypadku zaburzeń lokalnych analiza numeryczna pozwala zazwyczaj zidentyfikować zaburzone linie. Dysponując dużą liczbą danych o dużej dokładności w obszarach zaburzeń można przeprowadzić analizę deperturbacyjną, a następnie wyznaczyć niezaburzone położenia linii i uwzględnić je w opisie badanego stanu. W przeciwnym przypadku, zaburzonych linii nie uwzględnia się w ostatecznym dopasowaniu współczynników.

W przypadku zaburzeń globalnych, prowadzących do nieregularnej krzywej energii potencjalnej, nie można dopasować współczynników Dunhama, które miałyby sens stałych cząsteczkowych. Zdarza się, że można opisać przy pomocy współczynników Dunhama część danych, odpowiadających obszarowi regularnemu. Ze względu na dużą uniwersalność wzoru (1.45), często można osiągnąć dobre (w sensie odchylenia średniego) dopasowanie dla całego zbioru zaobserwowanych danych, jednak wyznaczone współczynniki nie mają sensu stałych cząsteczkowych, a są jedynie numerycznymi parametrami dopasowania.

1.9.2 Metoda RKR

Poza wyznaczeniem stałych cząsteczkowych, często pożądanym jest podanie krzywej energii potencjalnej badanego stanu elektronowego.

Najstarszą metodą wyznaczania krzywej energii potencjalnej z użyciem stałych cząsteczkowych jest półklasyczna metoda Rydberga-Kleina-Reesa (RKR). Jej założeniem jest możliwość przedstawienia energii dowolnego poziomu oscylacyjno-rotacyjnego (v, J) w postaci:

$$E_{v,J} = G(v) + B(v)[J(J+1)] + D(v)[J(J+1)]^2 + \dots \quad (1.76)$$

gdzie $G(v)$, $B(v)$ oraz $D(v)$ są pewnymi znanymi funkcjami liczby oscylacyjnej v . Wówczas, korzystając z półklasycznego warunku kwantowania, można wyznaczyć dwa punkty zwrotne R_+ i R_- odpowiadające danemu poziomowi:

$$R_+(v) - R_-(v) = \int_{v_{\min}}^v \frac{dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}} \quad (1.77)$$

$$\frac{1}{R_-(v)} - \frac{1}{R_+(v)} = \int_{v_{\min}}^v \frac{B(v')dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}} \quad (1.78)$$

Krzywa energii potencjalnej budowana jest z wykorzystaniem tak obliczonych punktów zwrotnych; ciąg punktów zwrotnych $R_-(v)$ tworzy gałąź wewnętrzną potencjału, natomiast punkty zwrotne $R_+(v)$ tworzą gałąź zewnętrzną.

Porównanie wzorów (1.45) oraz (1.76) wskazuje, że funkcje $G(v)$ oraz $B(v)$ można obliczyć poprzez zapisanie ich w postaci szeregu potęgowego względem $(v + \frac{1}{2})^i$ z odpowiednimi współczynnikami Dunhama Y_{0i} oraz Y_{1i} jako współczynnikami rozwinięcia. Wielkość v_{\min} otrzymuje się z warunku $G(v) + Y_{00} = 0$, co prowadzi do wzoru:

$$v_{\min} = -\frac{1}{2} - \frac{Y_{00}}{\omega_e} \quad (1.79)$$

Metoda RKR daje poprawne wyniki jedynie w obszarze, gdzie spełnione jest przybliżenie półklasyczne. W szczególności zawodzi ona w obszarach długozasięgowych, w pobliżu granicy dysocjacji.

1.9.3 Metoda IPA

Metoda IPA (ang. *Inverted Perturbation Approach*) została zaproponowana przez Kozmana i Hinzego [55] oraz Vidala i Scheingraberera [56], jako w pełni kwantowa metoda wyznaczania krzywych energii potencjału elektronowych stanów cząsteczek dwuatomowych wprost z danych doświadczalnych. Metoda ta polega na znalezieniu takiej poprawki do startowego potencjału cząsteczkowego, dzięki której nowootrzymany potencjał będzie lepiej odtwarzał energie doświadczalne. Jest to zagadnienie odwrotne do klasycznych zagadnień z teorii zaburzeń, gdzie badany jest wpływ znanej poprawki do potencjału na energie układu.

W niniejszej pracy wykorzystano pakiet programów IPA A. Pashova, W. Jastrzębskiego i P. Kowalczyka [57]. W tej wersji metody, krzywa energii potencjalnej oraz poprawka reprezentowane są w formie siatki punktów połączonych funkcjami sklejanymi. Drugą istotną modyfikacją w stosunku do metody Vidala [56] jest zastosowanie metody SVD (ang. *Singular Value Decomposition*) do rozwiązywania nadokreślonego układu równań, zastępując stosowaną poprzednio metodę najmniejszych kwadratów.

Metoda IPA jest metodą iteracyjną. Wymaga ona założenia pewnego początkowego przebiegu krzywej energii potencjalnej (potencjału startowego). W trakcie realizacji algorytmu, początkowo rozwiązywane jest numerycznie radialne równanie Schrödingera dla podanego potencjału startowego (program wykorzystuje metodę Cooley'a do rozwiązania równania Schrödingera [58]), a następnie określana jest poprawka do potencjału. Poprawka ta, dodana do potencjału startowego, poprawia dopasowanie krzywej energii potencjalnej (w sensie odchylenia średniego) do danych doświadczalnych. W przypadku niezadowalającej jakości dopasowania, potencjał wyjściowy może być użyty jako potencjał startowy w kolejnej iteracji procedury.

Zawsze wymagane jest wykonanie większej niż jedna liczby iteracji całej procedury. Liczba koniecznych do wykonania iteracji zależy od stopnia, w jakim potencjał startowy odtwarza energie poziomów zaobserwowanych w doświadczeniu. Dlatego też dobry wybór potencjału startowego może znacznie przyspieszyć otrzymanie poprawnej krzywej energii potencjalnej. Dobrymi kandydatami są krzywe teoretyczne oraz krzywe RKR. Zarówno potencjał startowy, jak i poprawka do potencjału, podawane są w postaci siatki punktów łączonych funkcjami sklejanymi trzeciego stopnia [59]. Liczbę punktów siatki, ich gęstość oraz obszar dopasowania danych doświadczalnych można zmieniać pomiędzy kolejnymi iteracjami.

Metodę IPA można stosować do wyznaczania krzywych energii potencjalnych o dowolnym kształcie – zarówno regularnych, jak i krzywych szelfowych bądź krzywych o dwóch minimach. Metoda ta pozwala również wyznaczać przebieg potencjału w obszarach przy granicy dysocjacji, gdzie wyznaczenie krzywej metodą RKR jest obciążone dużym błędem.

Metoda IPA może zostać również zastosowana do badania stanów elektronowych o krzywych potencjałów opisanych w inny sposób, niż za pomocą siatki punktów. W §5, omawiając badania stanu $B^1\Pi$, metoda IPA została wykorzystana do wyznaczenia współczynników C_n rozwinięcia długozasięgowego (§1.8). W tej wersji metody, cała krzywa potencjału opisywana jest za pomocą siatki punktów (dla odległości międzyjądrowych mniejszych, niż promień Le Roy'a) oraz za pomocą odpowiednich współczynników C_n (w obszarze długozasięgowym, dla odległości międzyjądrowych większych, niż promień Le Roy'a). Wówczas konieczne staje się wprowadzenie nowego stopnia swobody do procedury – **punktu sklejenia**. Punkt sklejenia oddziela od siebie części potencjału opisane za pomocą różnych metod (siatki punktów i współczynników C_n). Jednocześnie punkt ten jest dobrany tak, aby połączenie obydwu części potencjału pozostawało odpowiednio gładkie (druga

pochodna krzywej złożonej z tak połączonych części jest ciągła). Pewnym problemem jest fakt, że punkt sklejenia nie może znajdować się bliżej, niż promień Le Roy'a, dlatego też należy upewnić się, że warunek ten jest spełniony po każdej iteracji. Dodatkowo istnienie pewnej swobody w wyborze punktu sklejenia może wpływać na wyznaczone wartości współczynników rozwinięcia długozasięgowego, gdyż istnieje niezerowa korelacja pomiędzy tymi wartościami, a umiejscowieniem punktu sklejenia.

Inne problemy z użyciem metody IPA pojawiają się w przypadku wystąpienia zaburzeń lokalnych. Wówczas metodyka postępowania jest taka sama, jak w przypadku wyznaczania współczynników Dunhama opisanym w §1.9.1. Jedną z możliwości jest odrzucenie z analizy poziomów zaburzonych. Inną, gdy dysponujemy odpowiednio wyczerpującym zbiorem danych, jest odpowiednik metody deperturbacyjnej, opisany np. w [43].

Rozdział 2. Wybrane metody doświadczalne stosowane do badania struktury elektronowej cząsteczek dwuatomowych

Celem tego rozdziału jest przedstawienie metod doświadczalnych, które stosowane były do badań struktury elektronowej cząsteczki NaRb. Najbardziej szczegółowo omówiono metodę polaryzacyjną stosowaną w tej pracy, natomiast techniki doświadczalne stosowane przez innych autorów zostały przedstawione w zarysie na podstawie literatury [59]. Uzasadnieniem dla krótkiego omówienia znanych z literatury metod badawczych jest fakt, że w analizie danych w tej pracy często korzystano z wyników otrzymanych tymi metodami. W szczególności, omówiono

- metodę polaryzacyjnego znakowania poziomów cząsteczkowych (Polarization Labeling Spectroscopy – PLS), która stanowiła podstawową metodę badawczą stosowaną w niniejszej pracy
- metodę badań fluorescencji (LIF), która dostarczyła ważnych dla badań metodą PLS dodatkowych informacji o wzbudzeniach optycznych cząsteczki NaRb, stanie podstawowym $X^1\Sigma^+$ i stanie $C^1\Sigma^+$
- metodę bezdopplerowskiej spektroskopii polaryzacyjnej, z której dane wykorzystano przy analizie stanu $B^1\Pi$.

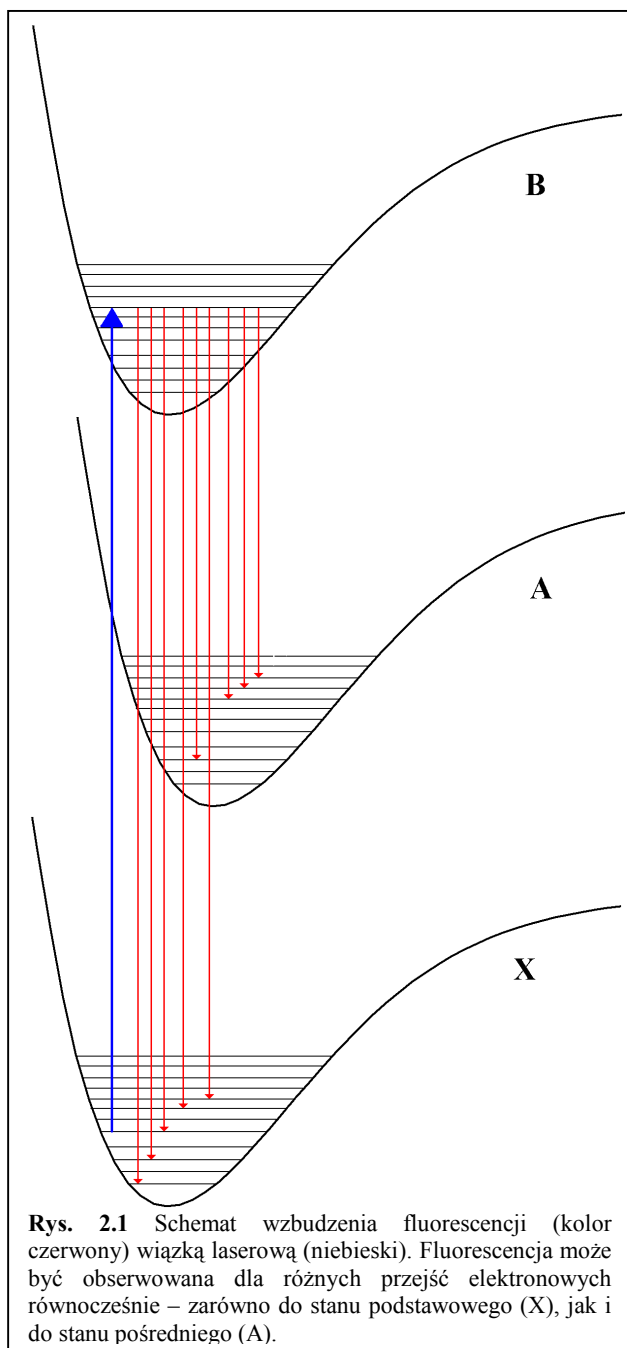
Większość wyników doświadczalnych przedstawionych w niniejszej pracy stanowią oryginalne wyniki otrzymane metodą PLS.

2.1 Obserwacje widm fluorescencji wzbudzanej światłem laserowym

Metoda obserwacji fluorescencji wzbudzanej laserem (Laser-Induced Fluorescence – LIF) jest jedną z najstarszych, ale nadal stosowaną metodą doświadczalną badania struktury elektronowej. Stosowane we wcześniejszych doświadczeniach lampy wyładowcze zostały zastąpione laserami, w miejsce monochromatorów czy spektrografów używa się często spektrometrów fourierowskich. Dzięki temu, LIF jest nadal jedną z podstawowych metod badania stanów elektronowych.

Zasada pomiaru jest następująca: badane cząsteczki oświetla się światłem o częstotliwości dopasowanej do przejścia pomiędzy poziomami oscylacyjno-rotacyjnymi w dwóch różnych stanach elektronowych (Rys. 2.1), a fluorescencję wprowadza się do układu detekcyjnego i rejestruje w funkcji długości fali. Źródłem światła wzbudzającego może być lampa wyładowcza (dawniej) lub laser. Rolę detektora może pełnić spektrograf, monochromator z

fotopowielaczem lub często stosowany obecnie spektrometr fourierowski. W zależności od zastosowanego układu detekcyjnego, różne są zdolności rozdzielcze, z jakimi rejestrowane jest widmo fluorescencji, oraz stosunek sygnału do szumu. Typowe zdolności rozdzielcze osiągane przy zastosowaniu monochromatora wynoszą $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ([26],[27]), natomiast przy zastosowaniu spektrometru fourierowskiego wynoszą ok. $0,005 \text{ cm}^{-1}$ ([35],[61]).



Zgodnie z regułami wyboru, widmo rejestrowane w metodzie LIF składa się z charakterystycznych linii, tzw. linii P (dla $\Delta J = +1$), linii Q ($\Delta J = 0$) oraz R ($\Delta J = -1$). W zależności od symetrii stanów zaangażowanych w przejście oraz rodzaju badanej cząsteczki (homo-/heterojądrowa) we fluorescencji obserwuje się pojedyncze linie Q, dublety składające się z linii P i R, bądź tryplety – P, Q, R. Każdy z obserwowanych układów linii (linie Q, dublety PR, tryplety PQR) odpowiada przejściu do pewnego stanu oscylacyjnego. Z analizy odległości pomiędzy liniami Q, kolejnymi dubletami PR, lub trypletami PQR można otrzymać stałą oscylacyjną ν . Natomiast z analizy odległości pomiędzy liniami w obserwowanych dubletach bądź trypletach, można otrzymać stałą rotacyjną B badanego stanu elektronowego. Względne natężenie obserwowanych linii jest proporcjonalne do czynników Francka-Condon, co często wykorzystuje się do potwierdzenia numeracji poziomów oscylacyjnych.

W celu otrzymania rozdzielonego widma fluorescencji, należy zwrócić uwagę na: selektywność wzbudzenia, selektywność obserwacji, oraz zagęszczenie obserwowanych linii widmowych. Przy selektywnym wzbudzeniu wąską spektralnie wiązką laserową liczba obsadzanych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w stanie górnym jest ograniczona

zazwyczaj do kilku i rzadziej zdarza się sytuacja nakładania się linii pochodzących od różnych progresji. Przy zastosowaniu odpowiedniego wzbudzenia pojedynczych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych w stanie górnym, można ograniczyć liczbę obserwowanych linii widmowych do kilku progresji, znacznie upraszczając analizę widm.

Metoda LIF służy głównie do badania stanów dolnych, do których prowadzi fluorescencja. Tradycyjnie, metodą tą badane są stany podstawowe (w cząsteczkach dwuatomowych np. NaLi [62], NaK [63], NaRb [26] czy KLi [61]). Analiza zarejestrowanych widm pozwala na wyznaczenie stałych cząsteczkowych, prawdopodobieństw przejść oraz czynników Francka–Condon.

Metodę LIF można wykorzystać nie tylko do badań stanów końcowych dla fluorescencji, ale również do badania stanów wzbudzanych bezpośrednio. Niestety, przy selektywnym wzbudzeniu małej liczby poziomów oscylacyjno–rotacyjnych stanu górnego, ilość otrzymywanych informacji jest niewielka. Wówczas powiększenie zakresu danych możliwe jest dwoma sposobami: poprzez wykonanie wielu pomiarów z wiązkami kolejno wzbudzającymi po kilka poziomów oscylacyjno–rotacyjnych, bądź równoczesne wzbudzenie wielu poziomów oscylacyjno–rotacyjnych w stanie górnym. Pierwsza z metod jest pracochłonna, gdyż wymaga wykonania pomiarów dla wielu długości fali wiązki wzbudzającej. Druga metoda, czyli jednoczesne wzbudzenie wielu poziomów w stanie górnym może zostać zrealizowana dwiema metodami: poprzez zastosowanie wiązki laserowej o dużej szerokości spektralnej, bądź wykorzystanie zjawiska redystrybucji obsadzeń na sąsiadujące poziomy oscylacyjno–rotacyjne w wyniku zderzeń. Fluorescencja z takich zderzeniowo obsadzonych poziomów znacznie powiększa zakres danych dla obydwu stanów elektronowych pomiędzy którymi jest obserwowana fluorescencja [35] – głównie zwiększa przedział obserwowanych poziomów rotacyjnych.

Do głównych zalet metody LIF należy:

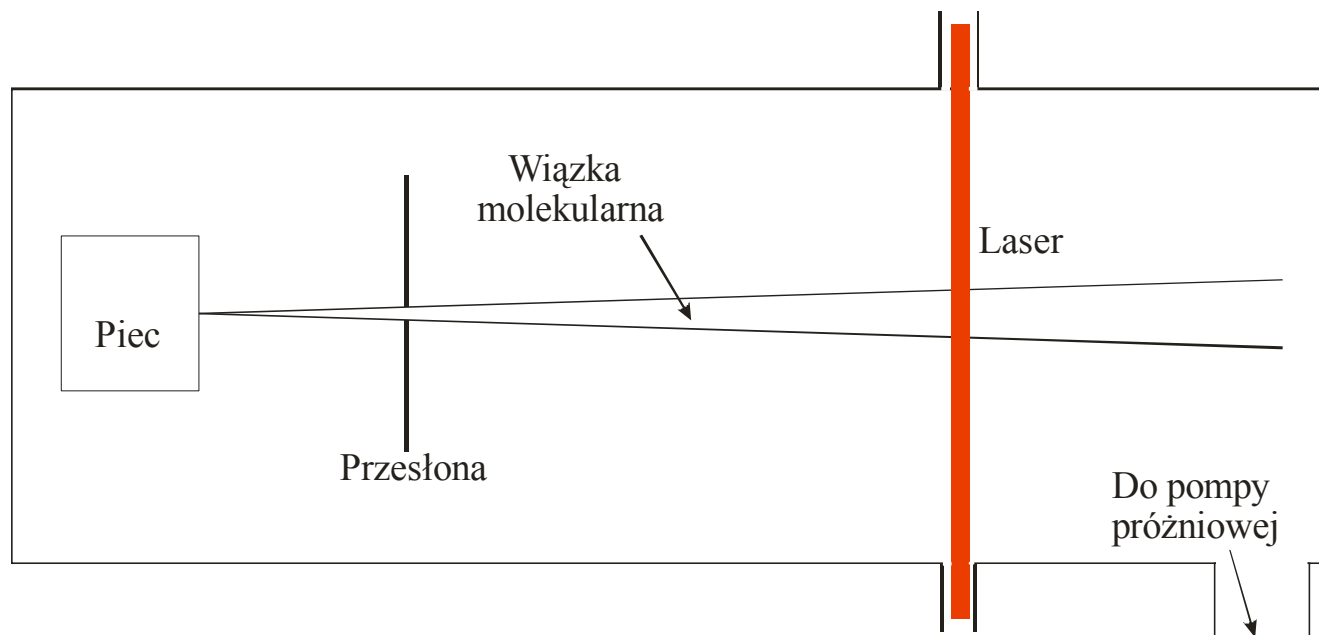
- otrzymywanie względnie prostych widm przy odpowiednio selektywnym wzbudzeniu
- otrzymywanie dużych obsadzeń w stanie górnym poprzez zastosowanie laserów. Dzięki temu linie fluorescencyjne cechują się dużym natężeniem i możliwa jest obserwacja linii pochodzących od przejść o małych czynnikach Francka–Condon
- proporcjonalność natężenia linii do czynników Francka–Condon.

W przypadku cząsteczki NaRb, metoda LIF wykorzystywana była do badania stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ ([26],[27],[34],[35]) stanu $a^3\Sigma^+$ ([26],[35]), oraz stanów $B^1\Pi$ [27] i $D^1\Pi$ [33]. W wyniku badań scharakteryzowano stan $X^1\Sigma^+$, stan $a^3\Sigma^+$, a także stan $D^1\Pi$. W trakcie badań stanu $B^1\Pi$ zaobserwowano dużą liczbę poziomów zaburzonych lokalnie, co utrudniło

analizę otrzymanych danych i dla tego stanu wykonano dodatkowe pomiary z wykorzystaniem wiązki molekularnej ([29],[30]) i metodą bezdopplerowskiej spektroskopii polaryzacyjnej ([28],[29]). Z wyników otrzymanych metodą LIF w tej pracy korzystano głównie w analizie stanu $C^1\Sigma^+$ (§6).

2.2 Spektroskopia w wiązkach molekularnych

Głównym problemem w stosowaniu metody LIF z użyciem komórek jest znalezienie kompromisu pomiędzy liczbą wzbudzanych równocześnie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, zagęszczeniem obserwowanych linii widmowych, a możliwością analizy (zrozumienia) otrzymanych widm. W przypadku zastosowania zbyt szerokiej spektralnie wiązki wzbudzającej, duża liczba obserwowanych linii może utrudnić interpretację danych, a w przypadku, gdy linie pochodzące z różnych progresji będą się nakładać na siebie, interpretacja może stać się niemożliwa. Ponieważ cząsteczki wytwarzane są najczęściej w komórkach w wysokiej temperaturze (rzędu $500 \div 800$ K), szeroki rozkład prędkości cząsteczek prowadzi do poszerzenia dopplerowskiego linii (w obszarze widzialnym poszerzenie to wynosi ok. 0,9 GHz dla NaRb w temperaturze 600 K). Efekt Dopplera powoduje, że nawet przy wzbudzeniu próbki wąską spektralnie wiązką, wzbudzanych jest kilka-kilkanaście przejść i dalsze spektralne zawężanie linii laserowej nie zmniejsza tej liczby. Konieczne jest ograniczenie poszerzenia dopplerowskiego przez odpowiednie przygotowanie cząsteczek, np. poprzez technikę wiązki molekularnej.



Rys. 2.2. Schemat układu doświadczalnego z wiązką molekularną.

Schemat doświadczenia z wiązką molekularną przedstawiono na Rys. 2.2. Cząsteczki wytwarzane są w piecu w temperaturze odpowiedniej dla danych cząsteczek. Następnie wydostają się z niego przez niewielki otwór do komory próżniowej. Przesłona, umieszczona prostopadle do osi rozprężania się cząstek, pełni rolę filtra zmniejszającego prędkości w kierunku prostopadłym do kierunku rozprężania. Dzięki temu wiązka laserowa, prostopadła do wiązki molekularnej, oddziałuje z cząstkami o znacznie węższym rozkładzie prędkości poprzecznej, niż w przypadku cząsteczek w komórce. Przy odpowiednim doborze szerokości otworu przesłony możliwe jest zaobserwowanie rozdzielonych linii widmowych o szerokości mniejszej, niż 150 kHz [59].

Charakterystyczną cechą metody wykorzystującej wiązkę molekularną jest efekt schłodzenia wewnętrznych stopni swobody cząsteczek. Gdy gaz rozpręża się swobodnie, część energii termicznej wewnętrznych stopni swobody cząsteczek zostaje zamieniona na energię kinetyczną. Przekaz energii zachodzi w obszarze, gdzie jest największe prawdopodobieństwo zderzeń, czyli w otworze wylotowym. Energia termiczna cząsteczek składa się z energii ruchu postępowego, energii rotacyjnej oraz energii oscylacyjnej. W wyniku zderzeń najszybciej wytracana jest energia translacyjna, a najwolniej – energia oscylacyjna. Ponieważ w stanie równowagi wszystkie trzy stopnie swobody mają taką samą energię równą $\frac{1}{2}k_B T$, na skutek rozprężania najniższa jest zatem temperatura translacyjna (związana z energią translacyjną), najwyższa zaś – temperatura oscylacyjna. Typowe wartości osiągane w wiązkach naddźwiękowych wynoszą: $T_{trans} \approx 0,1 - 10$ K; $T_{rot} \approx 1 - 10$ K; $T_{osc} \approx 10 - 100$ K [59]. Konsekwencją tego zjawiska jest obsadzenie jedynie najniższych poziomów oscylacyjnych i rotacyjnych stanu podstawowego. Zaletą takiej sytuacji jest ograniczenie liczby wzbudzanych poziomów, co zapewnia selektywność wzbudzenia oraz zawężenie obserwowanych linii widmowych. Natomiast wadą jest zawężenie badanych zakresów liczb oscylacyjnych (typowo w stanie wzbudzonym $v' = 0 \div 10$ ze względu na czynniki Francka–Conдона) i rotacyjnych (typowo $J' < 20$ ze względu na reguły wyboru).

Metodę spektroskopii cząsteczek w wiązkach molekularnych stosuje się najczęściej do badania struktury nadsubtelnej, przesunięcia izotopowego, rozszczepienia Zeemana oraz badań lekko związanych cząsteczek van der Waalsowskich [64].

W przypadku cząsteczki NaRb metoda wiązek molekularnych wykorzystywana była do badania stanu $B^1\Pi$ ([29], [30]) oraz struktury nadsubtelnej stanów trypletowych ([30]). W tej pracy korzystano z wyników pracy [29] przy analizie stanu $B^1\Pi$ (§5).

2.3 Metoda podwójnego rezonansu optyczno–radiowego

Inną niż technika wiązki molekularnej metodą pozwalającą na otrzymywanie rozdzielczości rzędu ~ 100 MHz jest metoda podwójnego rezonansu optyczno – radiowego (RF–ODR – Radio Frequency – Optical Double Resonance).

W metodzie tej próbka oświetlona jest światłem z lasera o częstotliwości dostrojonej do pewnego przejścia elektronowego $X(v'',J'') \rightarrow B(v',J')$ i jest umieszczona w polu o częstotliwości radiowej wytwarzanym przez cewkę. Układ detekcyjny rejestruje fluorescencję z poziomu (v',J') stanu B w funkcji częstotliwości pola radiowego. Gdy pole radiowe jest w rezonansie z przejściem rotacyjnym $B(v',J') \rightarrow B(v',J)$, część cząsteczek znajdujących się w stanie $B(v',J')$ może zostać wzbudzona przez pole RF do poziomu $B(v',J)$, zanim w wyniku emisji spontanicznej powrócą do poziomu podstawowego. Wzbudzenie falami radiowymi spowoduje wówczas spadek natężenia fluorescencji z poziomu $B(v',J')$ obserwowanej przez detektor.

Podstawową zaletą metody RF–ODR jest otrzymywanie linii wolnych od poszerzenia dopplerowskiego odpowiadającego przejściom optycznym. Występuje wprawdzie poszerzenie dopplerowskie odpowiadające częstotliwościom radiowym, ale jest ono znacznie mniejsze, niż poszerzenie optyczne (o czynnik rzędu 10^{-8} [59]) i może być zanedbane wobec innych efektów, jak np. poszerzenie zderzeniowe czy poszerzenie od mocy pola radiowego. Szerokość linii rezonansu radiowego w metodzie RF–ODR jest w granicy małych natężeń wyznaczona przez naturalne czasy życia poziomów $B(v',J')$ i $B(v',J)$.

Metoda RF–ODR jest wykorzystywana do pomiarów rozszczepień nadsubtelnych, rozszczepień zeemanowskich (wyznaczenie współczynników Landégo stanów wzbudzonych), jak też do wyznaczenia naturalnych czasów życia poziomów oscylacyjno–rotacyjnych.

W przypadku cząsteczki NaRb, metoda RF–ODR wykorzystywana była do badania efektu Starka w stanie $B^1\Pi$ [31], a także do pomiarów podwojenia Λ oraz wyznaczania stałych momentów dipolowych w stanach $B^1\Pi$ i $D^1\Pi$ [32]. W tej pracy nie korzystano bezpośrednio z wyników otrzymanych metodą RF–ODR.

2.4 Metody wykorzystujące dwie wiązki laserowe: spektroskopia polaryzacyjna

W poprzednich paragrafach przedstawiono wybrane metody doświadczalne wykorzystujące wzbudzenia jednofotonowe. W tej części opisana zostanie bardziej złożona metoda spektroskopii polaryzacyjnej, wykorzystująca dwie wiązki laserowe, która pozwala

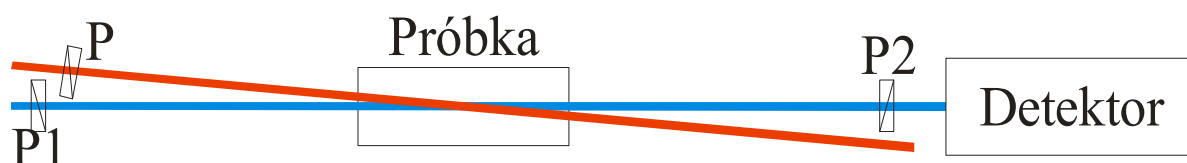
otrzymywać widma dwuatomowych cząsteczek metali alkalicznych z rozdzielczością rotacyjną.

Można wyróżnić dwie realizacje eksperymentalne metody spektroskopii polaryzacyjnej: metodę polaryzacyjnego znakowania poziomów (PLS), będącą główną techniką doświadczalną używaną w niniejszej pracy, oraz metodę bezdopplerowskiej spektroskopii polaryzacyjnej, która nie była bezpośrednio stosowana w tej pracy, ale wyniki z doświadczeń innych autorów ([28], [29], [43]) są wykorzystywane w analizie stanu $B^1\Pi$ (§5).

Podobieństwo obydwu metod – PLS i bezdopplerowskiej – wynika z bardzo podobnego schematu otrzymywania widm, który wykorzystuje wytwarzaną przez światło anizotropię ośrodka. Główna różnica to rozdzielczość obydwu metod – w metodzie PLS ograniczeniem jest szerokość dopplerowska linii.

2.4.1 Metoda polaryzacyjnego znakowania poziomów cząsteczkowych

Metoda spektroskopii polaryzacyjnej, w której do otrzymywania widm wykorzystywane są zmiany polaryzacji wiązki próbkującej przechodzącej przez ośrodek, w którym druga wiązka (pompująca) wytworzyła anizotropię optyczną, została wprowadzona przez R. Teetsa, R. Feinberga, T.W. Hänscha i A.L. Schawlowa [65]. W swej bezdopplerowskiej odmianie [66] jest ona w pewnym stopniu rozwinięciem metody nasyceniowej [59], gdzie światło lasera pompującego, przechodząc przez próbkę, „wypalało dziurę” w rozkładzie obsadzeń, a wiązka próbkująca ją wykrywała. W spektroskopii polaryzacyjnej tym mechanizmem jest nie tyle nasycenie przejścia optycznego, co indukowana w ośrodku dwójłomność. Powstałe w ośrodku zmiany współczynników załamania i absorpcji w wyniku oddziaływania z wiązką pompującą są wykrywane przez zmianę stanu polaryzacji wiązki próbkującej. Metoda polaryzacyjna charakteryzuje się znacznie większą czułością od metody nasyceniowej i znacznie lepszym stosunkiem sygnału do tła.

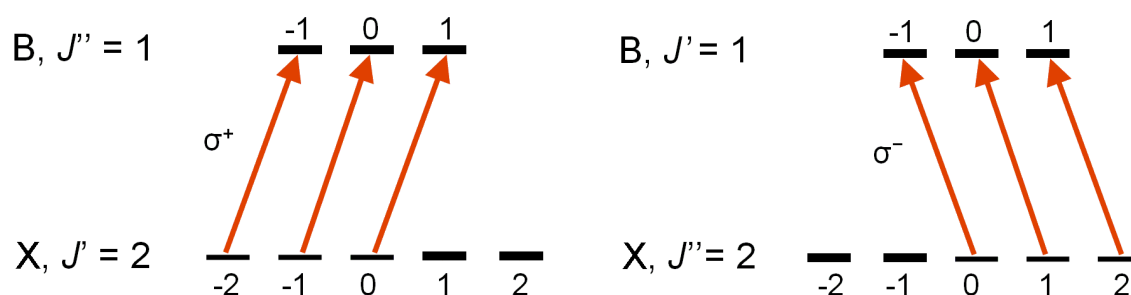


Rys. 2.3. Schemat doświadczenia spektroskopii polaryzacyjnej. Na niebiesko zaznaczono wiązkę próbkującą, a na czerwono – wiązkę pompującą.

Ogólny schemat metody PLS przedstawiony na Rys. 2.3 jest następujący: próbka, zawierająca badane cząsteczki, oświetlana jest przez dwie wiązki światła: silną wiązkę pompującą i słabą wiązkę próbkującą. Wiązka pompująca, spolaryzowana kołowo lub

liniowo, wytwarza w ośrodku anizotropię optyczną, na którą składa się dwójłomność i dichroizm. Przez tak przygotowany ośrodek przechodzi spolaryzowana liniowo (przez polaryzator P1) wiązka próbkująca, która następnie przechodzi przez polaryzator P2 skrzyżowany z P1 i trafia do układu detekcyjnego.

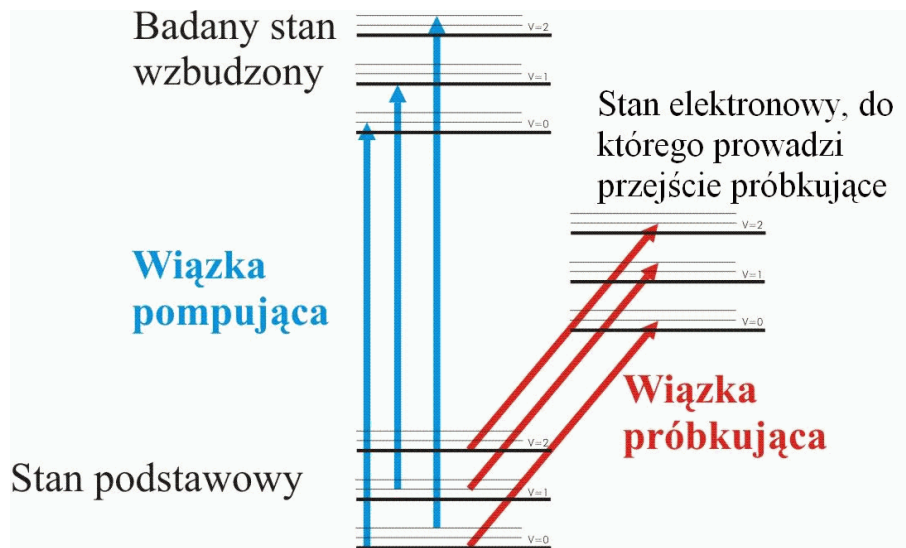
Rozpatrzmy bardziej szczegółowo proces powstawania sygnału polaryzacyjnego. Rozpocznijmy od analizy roli wiązki pompującej. Długość fali tej wiązki w trakcie pomiaru jest przemiatana i dla pewnych długości fali jest ona w rezonansie z przejściem optycznym dla badanych cząsteczek. Poziomem dolnym dla takiego przejścia jest jeden z poziomów oscylacyjno–rotacyjnych stanu podstawowego (X), a poziomem górnym – poziom należący do badanego wzbudzonego stanu elektronowego (B). Poziom oscylacyjno–rotacyjny $B(v', J')$ jest $2J+1$ –krotnie zdegenerowany ze względu na rzut wektora momentu pędu na oś cząsteczki, co prowadzi do struktury zeemanowskiej. Dla przejść optycznych obowiązują reguły wyboru $\Delta M = 0, \pm 1$ ($\Delta M = 0$ dla wiązki spolaryzowanej liniowo, $\Delta M = +1$ dla polaryzacji kołowej prawoskrętnej σ^+ i $\Delta M = -1$ dla lewoskrętnej σ^- , $J = 0 \not\rightarrow J = 0$, §1.5). Można tak dobrać polaryzację wiązki pompującej, aby, oddziałując z próbką, zmieniała obsadzenia różnych podpoziomów zeemanowskich w różnym stopniu – zarówno w stanie X, jak i B (Rys. 2.4). Tak przygotowane, zorientowane optycznie cząsteczki będą stanowiły ośrodek anizotropowy dla drugiej wiązki (próbkującej) pod warunkiem, że w przejście próbkujące zaangażowany jest jeden z poziomów o nierównowagowo obsadzonych podpoziomach zeemanowskich.



Rys. 2.4. Schematyczne przedstawienie mechanizmu selektywnego opróżniania (w X) i obsadzania (w B) podpoziomów zeemanowskich przez wiązkę spolaryzowaną prawoskrętnie (σ^+) i lewoskrętnie (σ^-). Nierównomierne obsadzenie podpoziomów reprezentowane jest schematycznie przez kreski różnej grubości. Rysunek nie uwzględnia prawdopodobieństw przejść.

Przejdźmy do wiązki próbkującej: długość fali tej wiązki dobiera się tak, aby była w rezonansie ze znanym przejściem optycznym i nie zmienia się w trakcie pomiaru (skanu). Poziomem dolnym dla tego przejścia jest jeden z poziomów oscylacyjno–rotacyjnych stanu podstawowego (X). Sygnał polaryzacyjny (zmiana polaryzacji wiązki próbkującej) powstaje

wówczas, gdy poziom dolny dla obydwu przejść (pompującego i próbkującego) jest wspólny. Tylko wtedy wiązka próbkująca wykrywa (czuje) anizotropię ośrodka (Rys. 2.5).



Rys. 2.5. Schemat poziomów zaangażowanych w powstawanie sygnału polaryzacyjnego. Sygnał powstaje jedynie wtedy, gdy wiązki próbkująca i pompująca wzbudzają przejścia optyczne z tego samego poziomu oscylacyjno-rotacyjnego w stanie podstawowym.

Bardziej szczegółowy opis mechanizmu powstawania sygnału polaryzacyjnego wygodnie jest przeprowadzić dla wybranej polaryzacji wiązki pompującej: dla ustalenia uwagi niech będzie to polaryzacja kołowa. Wówczas wyróżnionym kierunkiem w układzie jest kierunek rozchodzenia się wiązki pompującej i liniową polaryzację wiązki próbkującej wygodnie jest przedstawić w postaci sumy dwóch przeciwnych polaryzacji kołowych – prawoskrętnej σ^+ i lewoskrętnej σ^- . Każdej z tych polaryzacji można przypisać odpowiednie współczynniki absorpcji α^+ i α^- oraz współczynniki załamania n^+ i n^- . Gdy mamy do czynienia z ośrodkiem izotropowym optycznie i ograniczamy się do słabych wiązek, $\alpha^+ = \alpha^-$ i $n^+ = n^-$ i wówczas stan polaryzacji wiązki próbkującej nie ulega zmianie. Ponieważ w naszym przypadku wiązka pompująca wprowadziła anizotropię przez zróżnicowanie obsadzeń w stanach X i B (na Rys. 2.4 to zróżnicowanie zobrazowano grubością kresek odpowiednich podpoziomów), to współczynniki absorpcji i załamania dla każdej ze składowych σ^+ i σ^- wiązki próbkującej są różne. Jeżeli wiązkę próbkującą przedstawimy w postaci

$$E = E_0 \exp[i(\omega t - kz)] \quad (2.1)$$

to, zakładając, że obszar pokrywania się wiązek pompującej oraz próbkującej ma długość L , ewolucję pól elektrycznych E^+ oraz E^- (odpowiednio dla σ^+ i σ^-) można zapisać za pomocą następujących wzorów:

$$E^+ = E_0^+ \exp \left[i\omega t - k^+ L + i \frac{\alpha^+}{2} L \right] \quad (2.2)$$

$$E^- = E_0^- \exp \left[i\omega t - k^- L + i \frac{\alpha^-}{2} L \right] \quad (2.3)$$

przy czym $k^\pm = n^\pm \frac{\omega}{c}$. Z powodu różnicy współczynników załamania oraz współczynników absorpcji dla każdej z polaryzacji, w wiązce próbkującej powstaje różnica faz $\Delta\varphi$ pomiędzy składowymi polaryzacjami wskutek oddziaływania ze zorientowaną optycznie próbką:

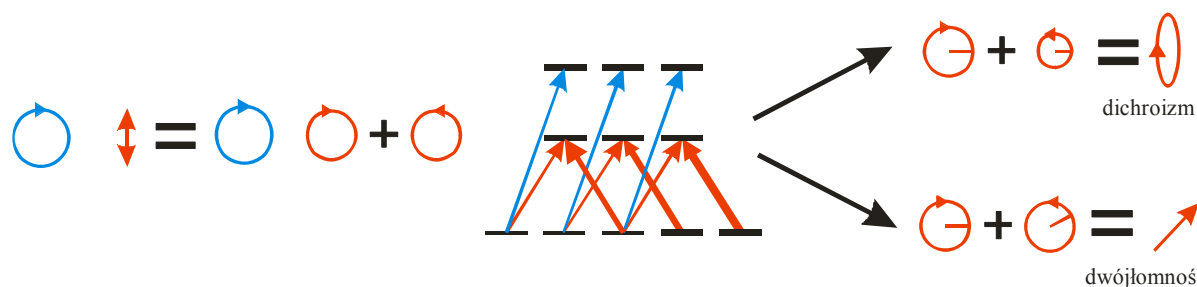
$$\Delta\varphi = (k^+ - k^-) L = L \frac{\omega}{c} (n^+ - n^-) \quad (2.4)$$

oraz różnica natężeń ΔE :

$$\Delta E = \frac{E_0}{2} \left[\exp \left(-\frac{\alpha^+}{2} L \right) - \exp \left(-\frac{\alpha^-}{2} L \right) \right] \quad (2.5)$$

Obydwa te efekty powodują, że wiązka próbkująca, początkowo spolaryzowana liniowo, po przejściu przez próbkę jest spolaryzowana eliptycznie, nie zostaje wygaszona przez polaryzator P2 i trafia do detektora. Sytuacja ta została schematycznie przedstawiona na Rys. 2.6, na którym w celach poglądowych rozdzielono dichroizm i dwójłomność – w rzeczywistości obydwa te efekty współistnieją.

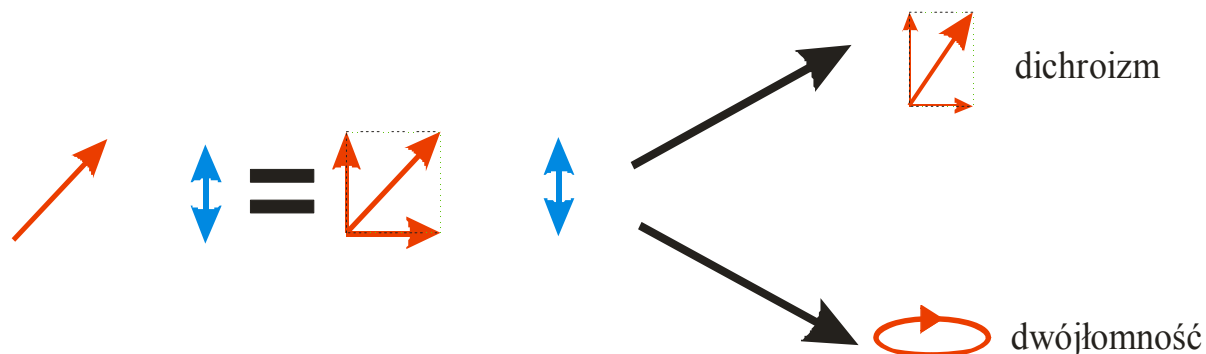
Ze wzorów (2.4) i (2.5) wynika, że natężenie sygnału jest proporcjonalne do L , czyli długości obszaru pokrywania wiązki próbkującej i pompującej. Zatem najkorzystniejsze jest skrzyżowanie wiązek pod możliwie najmniejszym kątem.



Rys. 2.6. Schematyczne przedstawienie oddziaływania liniowo spolaryzowanej wiązki próbkującej (kolor czerwony) z anizotropią wywołaną pompowaniem optycznym przez kołowo (σ^+) spolaryzowaną wiązkę pompującą (kolor niebieski). Rysunek nie uwzględnia prawdopodobieństw przejść.

Możliwe jest również stosowanie liniowo spolaryzowanej wiązki pompującej. Wtedy największe natężenie sygnału polaryzacyjnego otrzymuje się, gdy płaszczyzna polaryzacji wiązki pompującej tworzy kąt 45° z płaszczyzną polaryzacji wiązki próbkującej. Bardziej szczegółową analizę tego przypadku najłatwiej jest przeprowadzić rozkładając wektor polaryzacji wiązki próbkującej na część równoległą i prostopadłą do wektora polaryzacji wiązki pompującej, gdyż wtedy ten kierunek jest w układzie naturalnie wyróżniony. Wówczas indukowany dichroizm powoduje obrót płaszczyzny polaryzacji wiązki

próbkującej, a indukowana dwójłomność – powstawanie przesunięcia fazowego pomiędzy dwiema składowymi wektora polaryzacji wiązki próbkującej, zmieniając polaryzację wiązki próbkującej na eliptyczną. Oba mechanizmy poglądowo przedstawiono na Rys. 2.7, jednak, jak w poprzedniej sytuacji, obydwie współistnieją.



Rys. 2.7. Schematyczne przedstawienie rozkładu polaryzacji wiązki próbkującej (kolor czerwony), gdy polaryzacji wiązki pompującej (kolor niebieski) jest liniowa.

Z porównania Rys. 2.6 i 2.7 widać, że dichroizm prowadzi w pierwszym przypadku do zmiany polaryzacji wiązki próbkującej na eliptyczną, a w drugim – do zmiany płaszczyzny polaryzacji tej wiązki, natomiast dwójłomność odpowiada za zmianę płaszczyzny polaryzacji w pierwszym przypadku, natomiast zmienia polaryzację wiązki próbkującej w drugim.

Można wyobrazić sobie sytuację, gdy poziomem wspólnym dla obydwu wiązek nie jest poziom oscylacyjno–rotacyjny w stanie podstawowym (X), a poziom w stanie górnym. Taki przypadek również prowadzi do powstania sygnału polaryzacyjnego; jest to tzw. schemat Λ (omawiany poprzednio schemat oznacza się literą V).

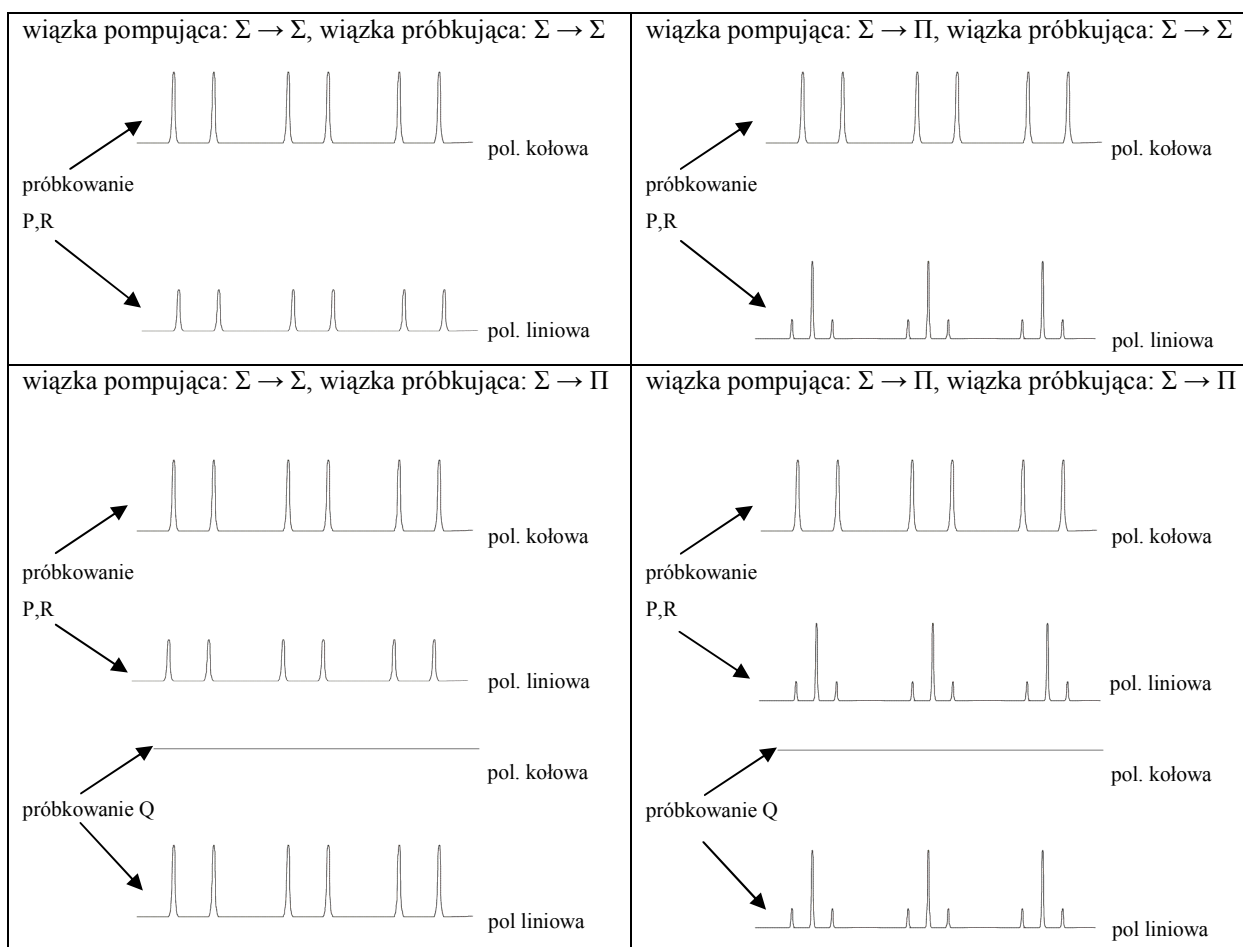
W tej pracy stosowane były obie polaryzacje wiązki pompującej, gdyż dzięki specyficznym regułom wyboru pozwalają one na obserwacje różnych przejść.

2.4.2 Natężenie sygnałów polaryzacyjnych

W zależności od symetrii badanych stanów elektronowych oraz polaryzacji wiązek, reguły wyboru prowadzą do różniących się widm polaryzacyjnych.

W wyniku oddziaływania wiązki laserowej z ośrodkiem zmienia się obsadzenie podpoziomów zeemanowskich w ramach danego poziomu oscylacyjno–rotacyjnego. Ta zmiana obsadzenia zależy od przekroju czynnego na absorpcję w zależności od polaryzacji wiązki, zmiany rotacyjnej liczby kwantowej ($\Delta J = 0, \pm 1$) i natężenia wiązki laserowej.

Szczegółowe obliczenia natężenia linii widmowych obserwowanych w metodzie polaryzacyjnego znakowania poziomów typu V zostały przeprowadzone przez Ferbera, Jastrzębskiego i Kowalczyka [67], a ich wyniki w postaci graficznej przedstawiono na Rys. 2.8.



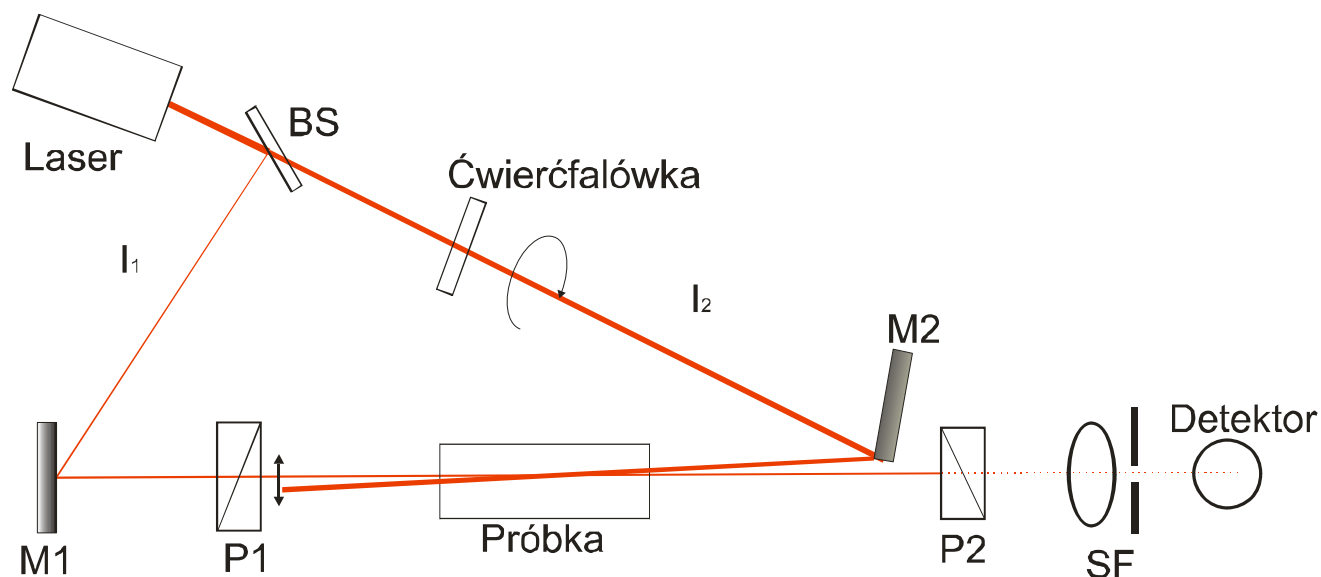
Rys. 2.8. Rodzaje widm polaryzacyjnych, w zależności od polaryzacji wiązek pompującej i próbującej i symetrii stanów zaangażowanych w przejścia optyczne [68].

Jeśli badany stan ma symetrię Σ , wówczas w widmach mogą występować jedynie dublety (linie P i R), niezależnie od symetrii stanu próbującego i polaryzacji wiązki pompującej. W przypadku stanu o symetrii Π za pomocą wiązki dostrojonej do przejścia Q nie obserwuje się żadnego sygnału przy polaryzacji kołowej, natomiast przy polaryzacji liniowej wiązki pompującej obserwowane są tryplety. Te reguły zależne od symetrii stanu znakującego oraz rodzaju przejścia próbującego (P,Q,R), pozwalają często na identyfikację symetrii badanego stanu poprzez nawet pobieżny ogląd zarejestrowanego widma.

2.4.3 Bezdopplerowska spektroskopia polaryzacyjna

Metoda bezdopplerowskiej spektroskopii polaryzacyjnej jest bardzo podobna do omówionej powyżej metody PLS pod względem mechanizmu otrzymywania widm. W odróżnieniu od metody PLS, w doświadczeniu bezdopplerowskim używany jest jeden laser. Zasadniczą różnicą jest to, że otrzymywane widma są wolne od poszerzenia dopplerowskiego – jednak w tym celu wiązka emitowana przez stosowany laser musi mieć szerokość spektralną znacznie mniejszą, niż poszerzenie dopplerowskie.

Schemat układu doświadczalnego stosującego metodę bezdopplerowskiej spektroskopii polaryzacyjnej przedstawiony jest na Rys. 2.9:



Rys. 2.9. Schemat układu doświadczalnego, wykorzystującego metodę bezdopplerowskiej spektroskopii polaryzacyjnej.

Wiązka emitowana przez przestrajalny laser dzielona jest na płycie światłdzielącej BS na słabą wiązkę próbkującą I_1 i mocniejszą wiązkę pompującą I_2 . Wiązka próbkująca przechodzi przez polaryzator liniowy P1, próbkę, a następnie przez drugi polaryzator P2 skrzyżowany z P1 i dociera do układu detekcyjnego. Wiązka pompująca I_2 , spolaryzowana kołowo lub liniowo (z płaszczyzną polaryzacji tworzącą kąt 45° względem płaszczyzny polaryzacji wiązki próbkującej), przechodzi przez próbkę w kierunku przeciwnym do wiązki próbkującej. Ponieważ wiązka pompująca ma duże natężenie, to dla każdej częstości światła ω , która jest w rezonansie z przejściem cząsteczkowym, zachodzi jej absorpcja, co powoduje zmianę obsadzenia podpoziomów zeemanowskich. Wynikiem, podobnie jak w metodzie PLS, jest indukowana anizotropia próbki, a mechanizm jej powstawania jest taki sam, jak opisany w §2.4.1.

Główna różnica wynika z faktu, że wiązka jest węższa spektralnie od szerokości dopplerowskiej, oraz że obie wiązki (pompująca i próbkująca) mają tę samą częstość. To powoduje, że jedynie grupa cząsteczek o pewnych prędkościach z przedziału $(v_z \pm \Delta v_z)$ oddziałuje z wiązką lasera:

$$v_z \pm \Delta v_z = \frac{\omega_0 - \omega}{k} \pm \frac{\delta\omega}{k} \quad (2.6)$$

gdzie ω oznacza częstość wiązki laserowej, a ω_0 – centralną częstość przejścia cząsteczkowego. Jak widać, zakres prędkości cząsteczek, które mogą oddziaływać z wiązką laserową Δv_z zależy od szerokości widmowej tej wiązki $\delta\omega$.

Warunkiem powstania sygnału polaryzacyjnego jest, aby obie wiązki (pompująca i próbkująca) oddziaływały z tymi samymi (tą samą grupą prędkości) cząsteczek. Ma to miejsce wówczas, gdy laser dostrojony jest do centrum linii dopplerowskiej, co pozwala wyznaczyć jej położenie z dokładnością subdopplerowską.

Realizacja eksperymentu bezdopplerowskiego z wykorzystaniem laserów używanych w doświadczeniu PLS nie byłaby możliwa, gdyż szerokości spektralne laserów używanych w tej metodzie są zbyt duże (rzędu poszerzenia dopplerowskiego linii).

Spektroskopia bezdopplerowska pozwala na uzyskiwanie zdolności rozdzielczej ok. 100 MHz [28]. Jednakże zakres spektralny pokrywany przy pomocy pojedynczego pomiaru jest relatywnie wąski i ograniczony zakresem przestrajania lasera (ok. 30GHz, tj. 1 cm^{-1} dla lasera pierścieniowego Coherent CR899). Dla porównania, w metodzie PLS typowy zakres spektralny, w jakim wykonywany jest pojedynczy skan widma wynosi ok. 1000 cm^{-1} . W celu otrzymania takiego zakresu spektralnego z użyciem metody bezdopplerowskiej, należałoby wykonać kilkaset pomiarów.

Bездopplerowska spektroskopia polaryzacyjna pozwala na prowadzenie badań wzbudzonych stanów elektronowych z dokładnością ok. $0,003 \text{ cm}^{-1}$, co pozwala nie tylko doskonale rozdzielić strukturę rotacyjną badanej cząsteczki ale również na badanie struktury nadsubtelnej [29], a także zaburzeń lokalnych ([28],[29],[43]).

W przypadku cząsteczki NaRb metoda bezdopplerowskiej spektroskopii polaryzacyjnej była stosowana do badania stanu $B^1\Pi$ ([28],[29]) oraz stanów $X^1\Sigma^+$ i $a^3\Sigma^+$ [69]. W tej pracy korzystano z wyników pracy [29] przy analizie stanu $B^1\Pi$ (§5).

Rozdział 3. Stan wiedzy o strukturze elektronowej NaRb

Celem tego rozdziału jest krótki przegląd wyników dotychczasowych badań struktury elektronowej cząsteczki NaRb, zarówno od strony doświadczalnej, jak i teoretycznej. Przedstawiony zostanie też sposób, w jaki porównujemy wyniki teoretyczne z doświadczalnymi.

We wszystkich dotychczas przeprowadzanych doświadczeniach omawianych w literaturze cząsteczka NaRb otrzymywana była w środowisku zawierającym pary sodu i rubidu. W takich warunkach, oprócz cząsteczek NaRb powstają również cząsteczki Na₂ i Rb₂. Dobór odpowiedniej techniki doświadczalnej ma na celu między innymi otrzymanie widm pochodzących przede wszystkim od cząsteczek NaRb. Jeśli równolegle obserwowane są widma innych cząsteczek, zazwyczaj możliwe jest rozróżnienie ich widm dzięki stosowanym metodom analizy danych, jednak bywa to bardzo kłopotliwe i pracochłonne.

3.1 Przegląd literaturowy

Wyniki pierwszych badań nad NaRb opublikowali już w 1928 J. M. Walter i S. Barrat [2]. Badali oni pasmowe widma absorpcyjne związków metali alkalicznych. Cząsteczki wytwarzane były w komórkach z metalami alkalicznymi, a widma absorpcyjne rejestrowane były przy użyciu spektrografu Hilgera. Tą metodą Walter i Barrat znaleźli widma absorpcyjne dla prawie wszystkich cząsteczek metali alkalicznych – jedyną, której nie udało się zaobserwować, były cząsteczki NaLi. W szczególności, w NaRb zaobserwowali pięć pasm, o głowicach dla liczb falowych: 18404, 18524, 18624, 18725 oraz 18753 cm⁻¹ i obszar ten otrzymał nazwę pasma zielonego. W doświadczeniach z cząsteczkami Rb₂, Walter i Barrat zaobserwowali również trzy pasma czerwone o głowicach dla liczb falowych 16513, 16571 oraz 16 684 cm⁻¹ i przypisali je cząsteczce Rb₂. W rzeczywistości, jak pokazały późniejsze badania [3] pasma te pochodzą od cząsteczek NaRb, które wytworzyły się w komórce z powodu śladowych obecności sodu w próbce rubidu użytego do doświadczeń.

W 1936 roku opublikowane zostały nowe wyniki P. Kuscha dotyczące prac nad cząsteczką Rb₂ i NaRb [3]. Autor, wykorzystując metodę rotacji magnetycznej, potwierdził, że pasma, zaobserwowane przez Waltera i Barrata w obszarze czerwonym, należą do cząsteczki NaRb i wyznaczył stałe cząsteczkowe dla stanu podstawowego oraz pierwszego stanu wzbudzonego o symetrii ¹Π w NaRb.

i	ν OBSERVED	ν'	ν''	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$	i	ν OBSERVED	ν'	ν''	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$
3	16678.3	5	0	+0.1	5	16248.1	1	2	0.0
3	16625.4	4	0	-0.8	2	16189.7	0	2	+1.2
3	16572.2	3	0	0.0	4	16143.5	1	3	-0.7
3	16517.4	2	0	+1.0	4	16083.1	0	3	-1.5
3	16466.9	3	1	+0.4	4	15982.3	0	4	+0.6
5	16410.6	2	1	-0.1	3	15879.7	0	5	+0.2
5	16351.7	1	1	-1.3	3	15778.1	0	6	-0.3
2	16305.8	2	2	0.0					

Rys. 3.1. Lista zaobserwowanych pasm wraz z przypisanymi im liczbami oscylacyjnymi w obydwu stanach elektronowych w NaRb – wycinek z pracy P. Kuscha [3].

Kolejne badania cząsteczki NaRb wykonano dopiero 40 lat później. W 1981 roku grupa japońska z Uniwersytetu w Kobe przeprowadziła doświadczenia LIF w cząsteczkach NaRb [26]. Jako laserów wzbudzających użyto laserów Ar^+ , Kr^+ oraz lasera He–Ne. W tym doświadczeniu zaobserwowano szereg stanów elektronowych w cząsteczce NaRb ($X^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $D^1\Pi$ oraz $a^3\Sigma^+$): laser Ar^+ wzbudzał przejścia $X^1\Sigma^+ \rightarrow D^1\Pi$, lasery He–Ne oraz Kr^+ – przejścia $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Pi$. Zaobserwowano również fluorescencję do stanu trypletowego $a^3\Sigma^+$, mającego wspólną asymptotę atomową ze stanem podstawowym $X^1\Sigma^+$. Dla wszystkich zaobserwowanych stanów elektronowych podano najważniejsze stałe cząsteczkowe – T_{00} , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , α_e , położenie równowagi R_e oraz oszacowano głębokości studni potencjałów D^0 (Tab. 3.1). Stałe oscylacyjne podano na podstawie pomiarów, stałe rotacyjne wyznaczono z reguły Badgera [70]. Z kolei stałe dla stanu $B^1\Pi$ zaadoptowano z pracy Kuscha [3]. Zidentyfikowano poziomy oscylacyjno–rotacyjne zaangażowane w przejścia wzbudzone w NaRb przez lasery Ar^+ , Kr^+ oraz He–Ne.

Stałe cząsteczkowe [cm^{-1}]	$X^1\Sigma^+$	$a^3\Sigma^+$	$B^1\Pi$	$D^1\Pi$
T_{00}	–	4719	16587	19678
ω_e	106,965	48,48	61,49 ^{b)}	73,5
$\omega_e x_e$	0,3636	0,754	0,945 ^{b)}	0,459
$\omega_e y_e$	-0,001804	-0,01173		
B_e	0,0736 ^{a)}		0,0557	0,0544
α_e	0,00037		0,00093	0,00036
D^0	5263 ± 5	544 ± 5	1492 ± 5	2541 ± 5
R_e [Å]	3,558		4,09	4,139

Tab. 3.1. Najważniejsze stałe cząsteczkowe wyznaczone dla stanów elektronowych cząsteczki NaRb obserwowanych w doświadczeniu LIF [26]. Wartości oznaczone jako a) otrzymano z reguły Badgera [70]; oznaczone jako b) zaadoptowano z wcześniejszej publikacji P. Kuscha [3].

W 1989 roku eksperyment LIF przeprowadziła grupa tajwańska [27]. Jako lasera wzbudzającego użyto lasera pierścieniowego pompowanego laserem Ar^+ . Przestrzegając laser w zakresie $15500 - 16250 \text{ cm}^{-1}$, wzbudzano przejścia $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Pi$. Otrzymane w wyniku analizy danych stałe cząsteczkowe dla stanów $X^1\Sigma^+$ oraz $B^1\Pi$ różniły się od wyników otrzymanych przez grupę japońską od kilku do kilkunastu procent.

W 10 lat po publikacji dotyczącej eksperymentu LIF [26], grupa japońska powróciła do badań cząsteczki NaRb w serii artykułów ([28]– [30],[69]) poświęconym zaburzeniom w stanie $B^1\Pi$. Zbadano systematycznie wybrane zaburzenia w strukturze energetycznej NaRb przy pomocy kilku metod doświadczalnych o wysokiej zdolności rozdzielczej.

Przy pomocy subdopplerowskiej spektroskopii polaryzacyjnej, badano przejście $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Pi$ [28]. Pierścieniowy laser barwnikowy o wąskiej spektralnie linii generował światło z zakresu $16130 - 17230 \text{ cm}^{-1}$. W wyniku analizy zebranych danych, poprawiono stałe cząsteczkowe dla stanu podstawowego oraz dla stanu $B^1\Pi$. Stwierdzono ponadto, że stan $B^1\Pi$ jest silnie zaburzony – okazało się, że ponad połowa zmierzonych linii doświadczalnych jest przesunięta w wyniku oddziaływania spinoworbitalnego stanu $B^1\Pi$ ze stanem $b^3\Pi$. To z jednej strony utrudniło analizę stanu $B^1\Pi$, ale pozwoliło na zaobserwowanie fluorescencji do stanu $a^3\Sigma^+$ [26] i w ramach tej pracy podano także poprawione stałe cząsteczkowe dla stanu $a^3\Sigma^+$. Wykorzystując otrzymane stałe cząsteczkowe, skonstruowano krzywe energii potencjalnej dla tych stanów elektronowych metodą RKR, które autorzy uznali za dobrze opisujące otrzymane dane w obszarze minimów potencjałów.

W kolejnej serii doświadczeń [29], wykorzystując bezdopplerowską metodę polaryzacyjną oraz wiązkę molekularną, poszerzono zakres badań stanu $B^1\Pi$ i wyznaczono stałe cząsteczkowe dla szerszego zakresu liczb kwantowych w stanie $B^1\Pi$ ($v' = 0 \div 15$, $J' = 0 \div 100$). Potwierdzono również dużą liczbę zaburzeń lokalnych. Analiza zaobserwowanych zaburzeń pozwoliła stwierdzić, że stanami zaburzającymi są stany $b^3\Pi$ oraz $2^3\Sigma^+$. W miejscu zaburzeń przez stan $2^3\Sigma^+$ zaobserwowano rozszczepienie nadsubtelne linii widmowych i poprzez analizę zaobserwowanych rozszczepień stwierdzono, że efekt ten jest wynikiem oddziaływań dipoli magnetycznych ze spinem jądrowym w atomie sodu, oraz spinem jądrowym atomu rubidu. Poprzez analogię do cząsteczki NaK stwierdzono, że rozszczepienie nadsubtelne jest wynikiem oddziaływań kontaktowych Fermiego. Korzystając z modelu oddziaływań dwóch stanów, wyznaczono wielkość oddziaływania spinoworbitalnego pomiędzy stanami $B^1\Pi$ oraz $b^3\Pi$. Wyznaczono również podstawowe stałe cząsteczkowe dla stanu $b^3\Pi$. Z powodu dużej komplikacji widm wzbudzeń do stanu $2^3\Sigma^+$,

zaobserwowanym liniom nie udało się przypisać liczb kwantowych, zatem dalsza analiza zaburzeń, np. przy założeniu modelu trzech stanów oddziałujących była niemożliwa.

Rozszczepienie nadsubtelne oraz oddziaływanie pomiędzy stanami $B^1\Pi$ i $2^3\Sigma^+$ były przedmiotem kolejnych badań [30]. Wykorzystano w nich wiązkę molekularną i metodę selektywnej obserwacji fluorescencji wzbudzonej wiązką laserową (*Selectively-Detected Laser-Induced Fluorescence*, SDLIF) do zbadania fluorescencji. Przeprowadzono dokładną analizę zaburzeń stanu $B^1\Pi$ przez stan $2^3\Sigma^+$. Obliczono stałe cząsteczkowe dla stanu $2^3\Sigma^+$, wyznaczono też stałą sprzężenia spinoworbitalnego. Analiza zaobserwowanych rozszczepień nadsubtelnych potwierdziła poprzednie przypuszczenia odnośnie pochodzenia tego zaburzenia, jako wyniku oddziaływania kontaktowego Fermiego.

Wyniki te zostały wykorzystane w ostatniej serii doświadczeń grupy japońskiej [69], w których, wykorzystując metodą bezdopplerowskiej spektroskopii polaryzacyjnej w schemacie Λ (laser pompujący dopasowany do jednego przejścia, laser próbkujący przemiatą obszar spektralny w kierunku czerwieni), przeprowadzono dokładne badania stanu $X^1\Sigma^+$. Przy dopasowaniu długości fali lasera pompującego do przejścia do poziomu oscylacyjno-rotacyjnego stanu $B^1\Pi$ zaburzonego przez stan $b^3\Pi$, możliwa była obserwacja stanu $a^3\Sigma^+$ (*Perturbation-Facilitated OODRPS*). W wyniku zastosowania takiego schematu wzbudzenia, możliwe było scharakteryzowanie stanu $X^1\Sigma^+$ – aż do poziomu o $v=30$, jednakże dla wąskiego zakresu liczb rotacyjnych $J=10 \div 12$. Ponadto, w doświadczeniu z wykorzystaniem spektroskopii z rozdzielczością czasową zmierzono czas życia stanu $B^1\Pi$. Wykorzystano w tym celu niezaburzone poziomy oscylacyjno-rotacyjne stanu $B^1\Pi$, a pomiary przeprowadzono dla różnych temperatur. Wyznaczono również dipolowy moment przejścia. Z analizy zaobserwowanych rozszczepień nadsubtelnych wyznaczono stałe nadsubtelne.

Grupa japońska nie kontynuowała doświadczeń z cząsteczką NaRb po roku 1996, jednak wyniki ich doświadczeń, a w szczególności informacje na temat wzbudzeń są bardzo istotne dla zaplanowania pomiarów metodą znakowania polaryzacyjnego. Również dane dotyczące stanu $B^1\Pi$ były bardzo ważne i pomocne przy badaniach i analizie tego stanu, przeprowadzonych w ramach tej pracy (§5, [71]).

W 2000 roku grupa doświadczalna z Uniwersytetu Łotewskiego badała efekt Starka dla przejścia $X^1\Sigma^+ - B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ w cząsteczce NaRb ([31],[32]), a także wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na polaryzację obserwowanej fluorescencji. Przedstawiono wyniki pomiarów oraz obliczeń wartości stałych momentów dipolowych stanów $B^1\Pi$ oraz $D^1\Pi$. Do pomiarów wykorzystano obserwacje z poprzedniej pracy związanej z zewnętrznym polem

elektrycznym, używając metody RF–ODR do bezpośredniego pomiaru podwojenia Λ . Wyniki doświadczalne dla wybranych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych porównano z wynikami obliczeń metodą MPPT (*Many–body Multi–Partitioning Perturbation Theory*), otrzymując rozbieżności ok. 10%.

Z wyników zarówno teoretycznych, jak i doświadczalnych skorzystali W. Stwalley i W. Zemke w pracy dotyczącej długozasięgowych potencjałów dla stanów $X^1\Sigma^+$ oraz $a^3\Sigma^+$ [72]. Wykorzystując wyniki pomiarów wysokorozdzielczych [69], obliczeń teoretycznych metodą CI–PSI [73] i współczynników C_n [49], skonstruowali oni hybrydowe krzywe energii potencjalnej dla stanów $X^1\Sigma^+$ oraz $a^3\Sigma^+$, ponownie określając energię dysocjacji stanu podstawowego na $5030,75\text{ cm}^{-1}$.

Wyniki te próbowano bezskutecznie potwierdzić w doświadczeniu LIF w 2002 roku [34]. Używając linii 5145 \AA lasera Ar^+ , wzbudzano fluorescencję ze stanu $D^1\Pi$ w zakresie oscylacyjnych liczb kwantowych $v' = 0 \div 34$. Zaobserwowano fluorescencję ze stanu $C^1\Sigma^+$, przy czym stanem początkowym fluorescencji był poziom o liczbie $v' > 30$, dzięki czemu możliwa była obserwacja poziomów z zakresu liczb $v'' = 21 \div 76$, $J'' < 70$ w stanie podstawowym. Wykorzystując również dane z poprzednich wysokorozdzielczych pomiarów stanu $X^1\Sigma^+$, wyznaczono współczynniki Dunhama oraz krzywą energii potencjalnej, które odtwarzają wszystkie zaobserwowane poziomy, z dokładnością co najmniej $0,1\text{ cm}^{-1}$ w stanie podstawowym. Nie udało się zaobserwować najwyższych leżących poziomów oscylacyjnych stanu podstawowego, dlatego też weryfikacja prac teoretycznych (w szczególności [72]) okazała się niemożliwa.

Analogiczne doświadczenie dla stanu podstawowego, jednakże wykorzystujące znacznie dokładniejszy układ detekcyjny (spektrometr fourierowski), przeprowadzono prawie w tym samym czasie w Hanowerze [35]. Zbadany zakres liczb oscylacyjnych był taki sam, jak w przypadku poprzednich badań ($v''_{max} = 76$), jednakże zakres zbadanych poziomów rotacyjnych był znacznie większy ($J'' \leq 200$). Wyznaczone współczynniki Dunhama oraz krzywa energii potencjalnej w stanie $X^1\Sigma^+$ odtwarzały zaobserwowane poziomy z dokładnością lepszą, niż $0,001\text{ cm}^{-1}$. Dodatkowo wyznaczono eksperymentalne wartości współczynników C_n , a także wartość energii dysocjacji stanu podstawowego. Zastosowanie gamy laserów (pierścieniowy laser barwnikowy, laser Nd:YAG z podwajaczem częstości, laser Ar^+) wzbudzających przejścia do stanów $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$ oraz $D^1\Pi$ umożliwiły zaobserwowanie wielu nowych progresji, oraz dostarczyły danych doświadczalnych dla stanów $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$ i $D^1\Pi$. W szczególności dane dla stanu $D^1\Pi$ okazały się być na tyle pełne, że możliwa stała się dokładna jego analiza – wyznaczono współczynniki Dunhama i krzywą

energii potencjalnej dla tego stanu [33]. Zmierzono także położenie szeregu poziomów oscylacyjno–rotacyjnych w stanie $C^1\Sigma^+$. Ponieważ stan ten jest też przedmiotem badań przeprowadzonych w tej pracy, dane dotyczące stanu $C^1\Sigma^+$ zostały wykorzystane w jego analizie, przedstawionej w niniejszej pracy.

W 2002 roku opublikowana została praca dotycząca kompleksu $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ [74]. Autorzy zastosowali metodę DF–OODR do badania silnie zaburzonej struktury stanu $A^1\Sigma^+$. Zastosowano metodę ICCA (*Inverted Channel-Coupling Approach*) do opisu oddziaływań stanów $A^1\Sigma^+$ oraz $b^3\Pi$, a następnie przeprowadzono pełną deperturbację stanów. Wyznaczono niezaburzone stałe cząsteczkowe dla obydwu stanów elektronowych, jak również podano krzywe energii potencjalnej.

W roku 2005 zostały przeprowadzone nowe doświadczenia wykonane metodą LIF z detekcją przy pomocy spektrometru fourierowskiego [75]. Poprzez wzbudzenie poziomów oscylacyjno–rotacyjnych w stanie $B^1\Pi$ zaburzonych przez stan $b^3\Pi$, zaobserwowano fluorescencję do stanu $a^3\Sigma^+$. Z kolei wzbudzenie poziomów oscylacyjno–rotacyjnych leżących przy granicy dysocjacji (obszar $v' \approx 25$ w stanie $B^1\Pi$, zaburzony przez poziomy oscylacyjno–rotacyjne stanu $c^3\Sigma^+$ leżące w przy granicy dysocjacji) pozwoliło na wykorzystanie zmiany przypadku Hunda z (a) do (c) dla dużych odległości międzyjądrowych i zaobserwowanie słabo związanych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych stanów $X^1\Sigma^+$ ($v'' = 78$) i $a^3\Sigma^+$ ($v'' = 18$). Wyznaczono również stałą nadsubtelną A_{87Rb} . Na podstawie wyznaczonych krzywych energii potencjalnych dla obydwu badanych stanów autorzy stwierdzili, że studnia potencjału dla stanu $a^3\Sigma^+$ mieści 23, zamiast 21 [72] poziomów oscylacyjnych, natomiast dla stanu $X^1\Sigma^+$ – 83 poziomy. Ponownie wyznaczono wartość energii dysocjacji stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ – $5030,502 \text{ cm}^{-1}$ oraz stanu $a^3\Sigma^+$ – $203,355 \text{ cm}^{-1}$ i dopasowano wspólny dla obydwu stanów zestaw współczynników C_n .

Współczynniki C_n mają duże znaczenie dla doświadczeń z zimnymi mieszaninami atomów metali alkalicznych ([76]–[79]). Szczególnie ważna jest tzw. długość rozpraszania, której znak decyduje o stabilności kondensatu Bosego–Einsteina. Wielkość tę można wyznaczyć, znając położenie ostatniego poziomu związanego w stanie podstawowym względem jego asymptoty. Dlatego też wiele prac doświadczalnych poświęconych jest badaniom stanu podstawowego, a zwłaszcza jego długozasięgowej części. W pracy [75] obliczono przewidywane wartości długości rozpraszania dla stanu singletowego ($81a_0$ dla $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$ i $70a_0$ dla $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$) oraz trypletowego ($396a_0$ dla $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$ i $109a_0$ dla $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$). Wykazano także istnienie wielu rezonansów Feschbacha w cząsteczce NaRb (w obydwu izotopomerach), które mogłyby być zaobserwowane w pułapce dipolowej [80].

Od strony teoretycznej, badania struktury elektronowej zapoczątkowała praca z 1985 roku grupy z Uniwersytetu w Stuttgarcie z wynikami obliczeń *ab initio* dla stanu podstawowego w cząsteczce NaRb [81]. Obliczenia przeprowadzono, wykorzystując metodę oddziaływania konfiguracji (*Configuration Interaction*, CI), a ich celem było m.in. wyznaczenie długości wiązania międzyjądrowego w stanie równowagi – otrzymano 3,63 Å, energia dysocjacji – 4919,94 cm⁻¹, stałej oscylacyjnej – 106 cm⁻¹, a także momentu dipolowego - 3,33 D dla R_e .

W 1999 roku zostały opublikowane wyniki pierwszych obliczeń *ab initio* dla stanów wzbudzonych NaRb [73]. Wykorzystując metodę CI-PSI (*Configuration Interaction by Perturbation of a multiconfiguration wave function Selected Iteratively*), obliczono krzywe energii potencjalnych dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych skorelowanych z pierwszymi siedmioma asymptotami atomowymi (w sumie 28 stanów elektronowych) w zakresie odległości międzyjądrowych od 2,6 do 30 Å. Obliczenia objęły stany o symetrii $^1\Sigma$, $^1\Pi$, $^1\Delta$, $^3\Sigma$, $^3\Pi$, oraz $^3\Delta$, a wyniki tych obliczeń dla stanów $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$, $6^1\Sigma^+$ oraz $4^1\Pi$ są w tej pracy porównane z doświadczalnymi.

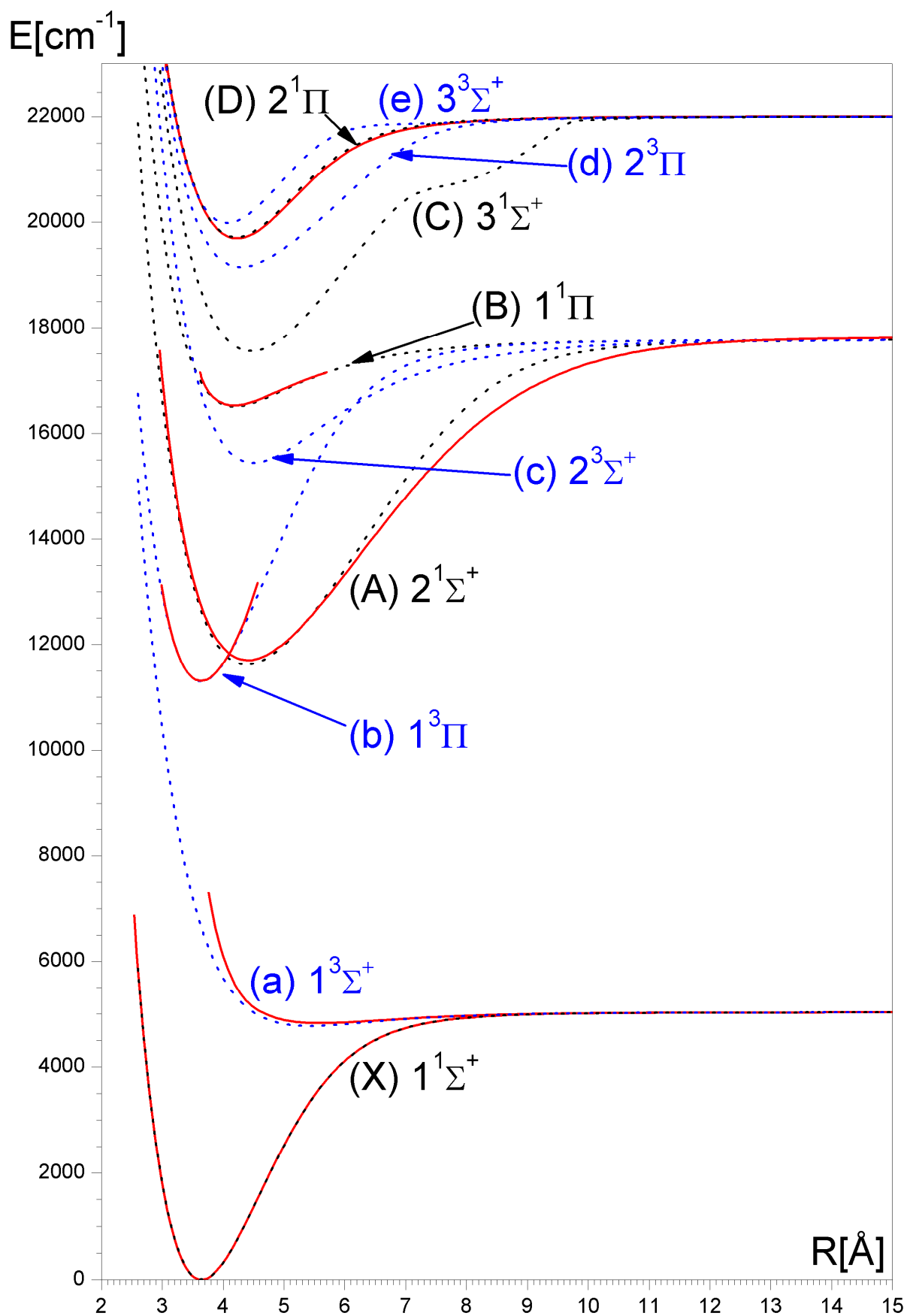
Inną metodę zastosowano w opublikowanej rok później pracy teoretycznej poświęconej wzbudzonym stanom elektronowym NaRb [82]. Użyto metody *ab initio* MPPT. Obliczono kształty krzywych energii potencjalnych dla 11 najniższych stanów elektronowych o symetrii Σ i Π . Tą samą techniką obliczono również dipolowe momenty przejść $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$, $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$, $D^1\Pi - X^1\Sigma^+$, $D^1\Pi - A^1\Sigma^+$, oraz $D^1\Pi - B^1\Pi$. Obliczono także przewidywany czas życia stanów $B^1\Pi$ oraz $D^1\Pi$, oraz stałe podwojenia Λ dla tych stanów. W pracy tej znalazły się także wyniki pomiarów przeprowadzonych metodą LIF dla stanu $D^1\Pi$, które wraz z danymi z poprzednich eksperymentów [32] oraz wynikami obliczeń teoretycznych posłużyły do wyznaczenia nowych stałych cząsteczkowych oraz krzywej energii potencjalnej stanu $D^1\Pi$. Z uwagi na niewielką liczbę stanów, dla których wyznaczono krzywe energii potencjalnych (w szczególności brak obliczeń dla wysoko wzbudzonych stanów elektronowych $6^1\Sigma^+$ i $4^1\Pi$ badanych w tej pracy) i dokładność porównywalną z omawianymi powyżej wynikami [73], wyniki otrzymane w tej publikacji nie były wykorzystywane do porównań w niniejszej pracy.

Omawiane powyżej obliczenia teoretyczne koncentrowały się głównie na wyznaczeniu kształtu krzywych energii potencjalnych w obszarach minimum. Inne metody obliczeniowe wykorzystywane są do teoretycznego wyznaczania współczynników C_n rozwinięcia długozasięgowego. Obecnie dostępne są cztery publikacje teoretyczne traktujące o współczynnikach C_n w cząsteczce NaRb. Pierwsza z nich, autorstwa B. Bussery, Y. Ackhar

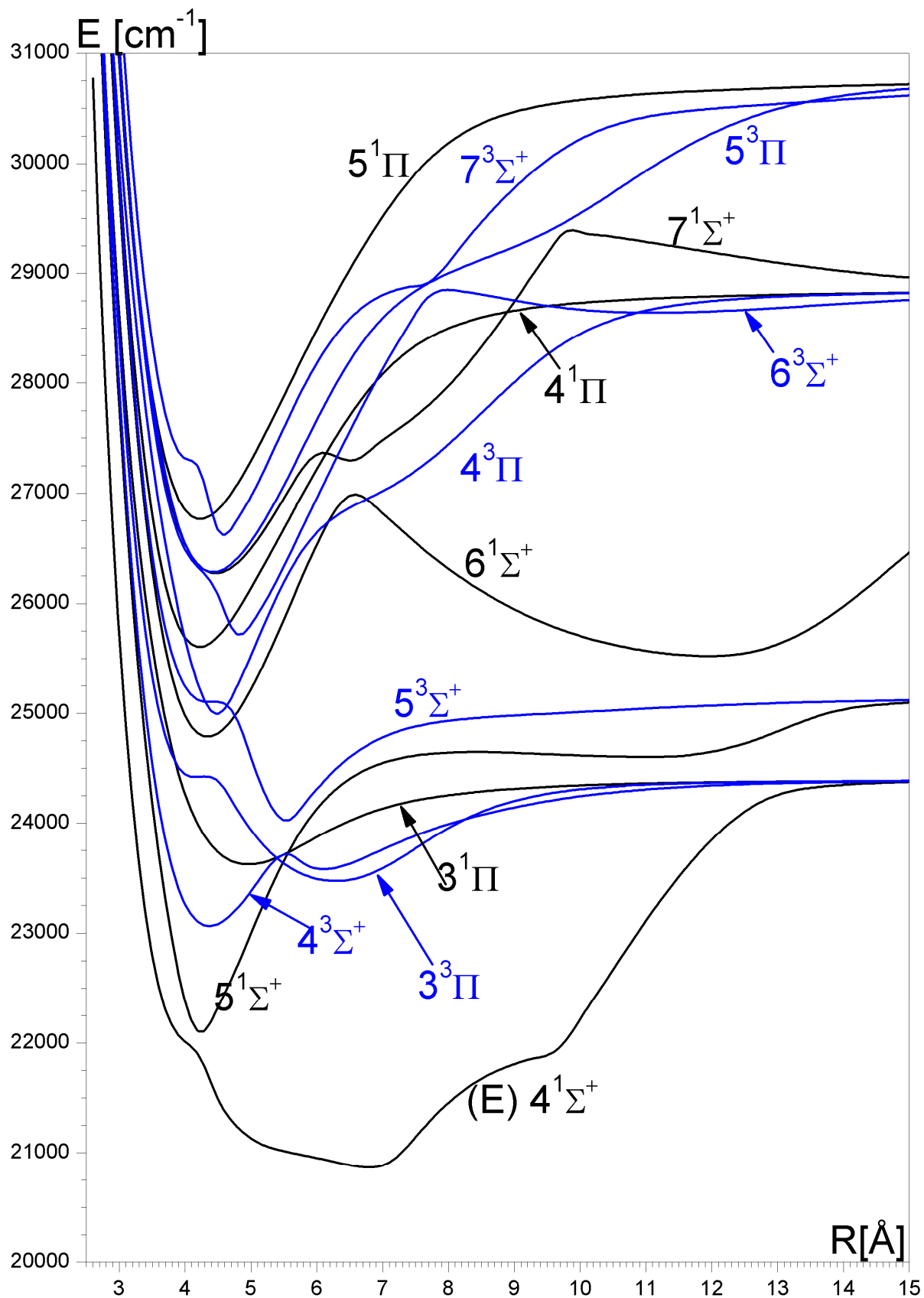
i M. Aubert–Frécon [83], ukazała się w 1987 roku. Druga, autorstwa M. Marinescu i H. R. Sadeghpour [49], została opublikowana w roku 1999. W pracach tych wyznaczono współczynniki C_n z pierwszego i drugiego rzędu rachunku zaburzeń dla stanów elektronowych asymptotycznie związanych z atomowymi stanami podstawowymi i pierwszym wzbudzonym poziomem atomowym dla wszystkich dwuatomowych cząsteczek metali alkalicznych. Dwie pozostałe, autorstwa A. Derevianko, opublikowano w 2001 [84] i 2003 [85] roku. W pierwszej przedstawiono wyniki obliczeń współczynników C_6 dla stanów podstawowych heterojądrowych dimerów metali alkalicznych, podczas gdy w drugiej wyznaczono również współczynniki C_8 i C_{10} dla tych stanów. W niniejszej pracy wykorzystano wyniki publikacji [49] i [83] w przypadkach, gdy wyznaczane krzywe energii potencjalnych obejmowały długozasięgową część potencjału, którą można opisać za pomocą współczynników C_n .

Podsumowując, dotychczasowe badania doświadczalne koncentrowały się na stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych, skorelowanych z pierwszą wzbudzoną asymptotą atomową, oraz stanie $D^1\Pi$, skorelowanym z asymptotą atomową $\text{Na } 3^2\text{P} + \text{Rb } 5^2\text{S}$. Praca niniejsza obejmuje swoim zakresem zarówno stany już badane (stan $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$), jak i te, dla których istnieją jedynie obliczenia teoretyczne (stany elektronowe $6^1\Sigma^+$ oraz $4^1\Pi$) i które związane są z asymptotą atomową $\text{Na } 3^2\text{S} + \text{Rb } 6^2\text{P}$.

Na Rys. 3.2 oraz 3.3 przedstawiono krzywe energii potencjalnej będące wynikiem zarówno badań teoretycznych, jak i doświadczalnych cząsteczki NaRb. Na Rys. 3.2 przedstawiono krzywe energii potencjalnej dla tych stanów elektronowych, które były przedmiotem badań doświadczalnych (zaznaczone kolorem czerwonym) oraz krzywe wyznaczone teoretycznie [73] (kolorem czarnym stany singletowe, kolorem niebieskim stany trypletowe). Tego samego schematu kolorów użyto na Rys. 3.3, gdzie przedstawiono teoretyczne krzywe energii potencjalnej dla stanów elektronowych, które dotychczas nie były obserwowane doświadczalnie.



Rysunek 3.2. Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki NaRb: obliczone *ab initio* (linie przerywane czarne dla stanów singletowych i niebieskie dla trypletowych) [73] i ich fragmenty wyznaczone doświadczalnie (linie czerwone) ([29], [33], [75], [74]).



Rys. 3.3. Krzywe energii potencjalnej dla niezbadanych doświadczalnie wzbudzonych stanów elektronowych cząsteczki NaRb. Kolorem czarnym zaznaczono stany singletowe, kolorem niebieskim – trypletowe [73].

3.2 Metody porównywania wyników teoretycznych i doświadczalnych

Krzywe energii potencjalnej otrzymywane na podstawie danych doświadczalnych zazwyczaj porównuje się z wynikami teoretycznymi. Teoretyczne krzywe energii potencjalnej są na ogół znacznie przesunięte w skali energii względem krzywych doświadczalnych. Wynika to z metod stosowanych przy obliczeniach teoretycznych i powszechnej wśród teoretyków „filozofii” prezentowania wyników tych obliczeń. Obliczenia prowadzone są zazwyczaj dwustopniowo. W pierwszym etapie obliczane są wartości energii atomowych w ramach założonego modelu i te wartości wykorzystywane są w dalszych obliczeniach struktury elektronowej całej cząsteczki. Ponieważ, ze względu na zastosowanie przybliżenia, energie atomów z obliczeń mają wartości odbiegające od rzeczywistych, różnica ta przekłada się na energie asymptot atomowych, do których dążą stany elektronowe będące przedmiotem obliczeń. Wartości te nie są korygowane na tym etapie w celu konsekwentnego zachowania formuły *ab initio*. Jest to później głównym źródłem niezgodności wyników doświadczalnych z teoretycznymi, aczkolwiek jest to również stosunkowo proste do skorygowania, gdyż wymaga przesunięcia każdego ze stanów elektronowych o stałą wartość, będącą różnicą pomiędzy energią atomową wynikającą z obliczeń, a wartością rzeczywistą.

Bardziej wyrafinowaną metodą porównywania krzywych teoretycznych z doświadczalnymi jest metoda fenomenologiczna, w niniejszej pracy określana metodą potencjału różnicowego. Opiera się ona na założeniu, że niedokładność wyznaczenia krzywej energii potencjalnej jest spowodowana pominięciem niektórych oddziaływań w obliczeniach teoretycznych, co jest źródłem „z grubsza” podobnych niedokładności w wynikach otrzymanych dla wszystkich stanów. Wkład od tych pominiętych oddziaływań można wyznaczyć jako różnicę pomiędzy krzywą energii potencjalnej teoretyczną, a wyznaczoną doświadczalnie – najlepiej dla stanów najdokładniej zbadanych zarówno teoretycznie, jak i doświadczalnie. Są nimi zwykle stany podstawowe. Te niedokładności można przedstawić w postaci poprawki zależnej od odległości międzyjądrowej R i tak wyznaczona poprawka pozwala skorygować pozostałe krzywe teoretyczne, oczywiście pod warunkiem, że prawdziwe jest założenie z początku akapitu.

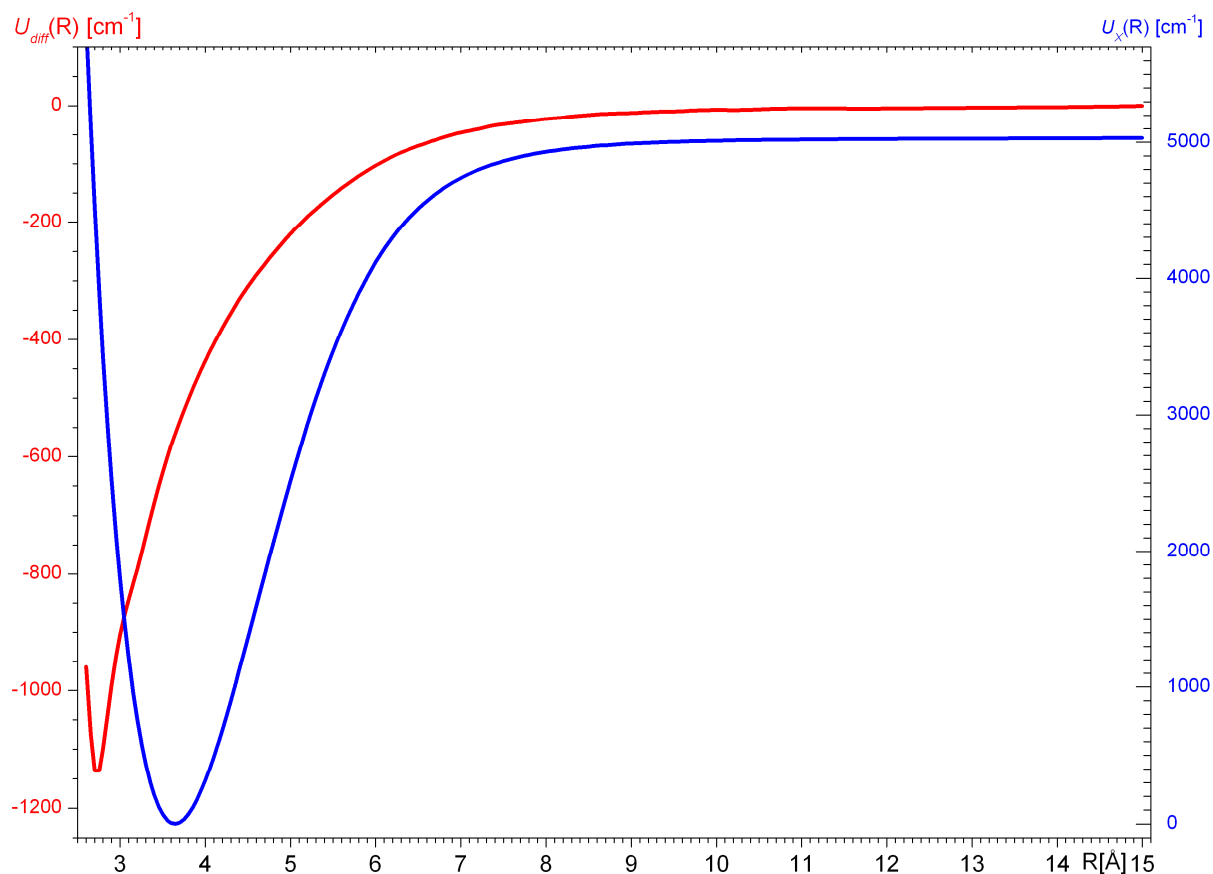
W przypadku cząsteczki NaRb tą poprawkę wyznaczono dla krzywej stanu podstawowego ([75], [73]). W ten sposób zdefiniowany został potencjał różnicowy

$$U_{diff}(R) = U_{dosw}^X(R) - U_{teor}^X(R) \quad (3.1)$$

Przeskalowanie innego potencjału teoretycznego w celu otrzymania krzywej bardziej przystającej do oczekiwanej krzywej doświadczalnej polega na dodaniu do niego potencjału

różnicowego. Okazuje się, że taka procedura prowadzi w wielu przypadkach do faktycznej poprawy zgodności wyników teoretycznych z doświadczalnymi.

Przebieg potencjału różnicowego dla cząsteczki NaRb (dla krzywych stanu podstawowego) przedstawiony na Rys. 3.4 był w tej pracy często stosowany dla porównania wyników otrzymanych doświadczalnie krzywymi teoretycznymi.

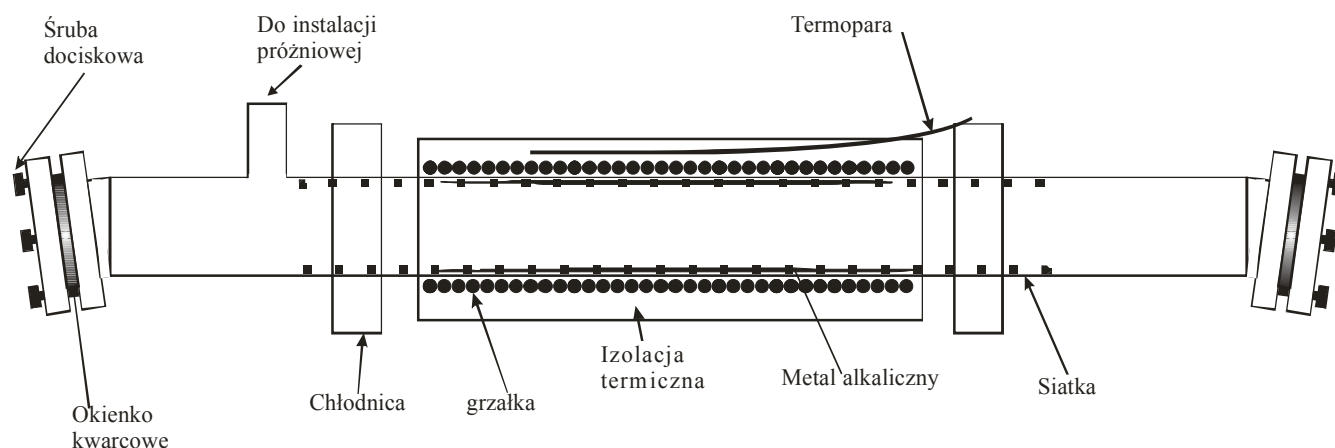


Rys. 3.4. Wykres potencjału różnicowego stanu podstawowego w NaRb (kolor czerwony). Kolorem niebieskim wykreślono krzywą energii potencjalnej stanu podstawowego w cząsteczce NaRb ([75], [73]). Wykresy przedstawione są w różnych skalach energetycznych.

Rozdział 4. Układ eksperymentalny

4.1 Komórka *heat-pipe* do wytwarzania cząsteczek NaRb

Do wytwarzania cząsteczek NaRb we wszystkich doświadczeniach z tej pracy użyto komórki typu *heat-pipe*, umożliwiającej wytworzenie par cząsteczek o odpowiednich koncentracjach.



Rys. 4.1. Komórka typu *heat-pipe* używana do wytwarzania cząsteczek NaRb.

Komórkę wykonano z rury ze stali kwasoodpornej długości 45 cm i średnicy 30 mm, wewnątrz wyłożonej siatką stalową, a z obydwu stron zakończonej flanszami standardu Leybold, do których przytwierdzano końcówki z okienkami kwarcowymi. Okienka umieszczono skośnie do osi komórki, co pozwalało wyeliminować wielokrotne odbicia światła. Trzy śruby umożliwiały kompensację resztkowej dwójłomności okienek poprzez zmianę ich docisku. Komórkę podłączono do układu próżniowego, służącego zarówno do odpompowywania komórki, jak i napełniania jej gazem buforującym. Komórka była grzana (grzałka kanałowa) w części centralnej i chłodzona (chłodnice wodne) na obydwu końcach (Rys. 4.1). Ogrzany w centralnym rejonie metal parował, w okolicach chłodnic pary metalu ulegały skropleniu a następnie, dzięki siłom kapilarnym, wracały do rejonu gorącego. Gaz buforujący chronił okienka kwarcowe przed reaktywnymi parami alkaliów, w tej roli używano argonu pod ciśnieniem 4 Torr. W części gorącej występowały pary atomowego sodu, rubidu oraz cząsteczek Na_2 , Rb_2 i NaRb. Obszar aktywny komórki wynosił ok. 20 cm. Ciśnienie par kontrolowane było poprzez temperaturę ([86]).

Typową temperaturą roboczą komórki NaRb było 570 – 620 K. W tym zakresie temperatur, w komórce znajdowały się trzy rodzaje cząsteczek, czyli Na_2 , Rb_2 , oraz NaRb. Z tablic Niesmiejanova [86] wynika, że w tych temperaturach koncentracje atomowe wynoszą

(w temperaturze 600 K) odpowiednio $2,19 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ dla Na i $4,28 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ dla Rb, a cząsteczkowe odpowiednio $3,20 \times 10^8/\text{cm}^3$ dla Na_2 i $4,59 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ dla Rb_2 . Koncentrację cząsteczek NaRb szacowano na $3,10 \times 10^{12}/\text{cm}^3$. W przypadku badań w obszarze spektralnym, gdzie występują silne widma cząsteczki Na_2 nakładające się na badane widma NaRb, obniżano temperaturę, co pozwalało zmniejszyć ciśnienie par Na_2 . To oczywiście również zmniejszało natężenie linii pochodzących od cząsteczki NaRb ale w mniejszym stopniu (koncentracja Na_2 jest proporcjonalna do n_{Na}^2 , a NaRb zależy liniowo od koncentracji atomów Na) i możliwe było znalezienie kompromisowych temperatur. W badanych obszarach spektralnych i przy doborze odpowiednich znakowań, przejścia odpowiadające cząsteczce Rb_2 w zasadzie nie były rejestrowane.

W trakcie badań okazało się, że w miarę pracy komórki, rubid kondensował w rejonach chłodnic, skąd nie powracał do obszaru gorącego, skutkiem czego był tracony z cyklu charakterystycznego dla komórki typu heat-pipe i po pewnym czasie (kilka–kilkanaście godzin), natężenie sygnału pochodzącego od cząsteczki NaRb ulegało zmniejszeniu. Dlatego też co ok. 3 – 5 godzin pracy konieczne było przeprowadzenie procedury regeneracji pieca. Polegała ona na wyłączeniu przepływu wody przez jedną z chłodnic co powodowało, że obszar chłodnicy robił się coraz cieplejszy. Ta ciepła chłodnica była unoszona lekko do góry i metal spływał grawitacyjnie w rejon gorący. W tym samym czasie druga z chłodnic pracowała ze zwiększonym przepływem wody, aby zapobiec przelaniu się płynnego metalu w ten rejon. Po takim „odhodowaniu” jednego końca komórki, procedura była powtarzana po drugiej stronie. Częstotliwość, z jaką należało powtarzać ten proces, zależała od temperatury chłodnic – im temperatura części zimnych była niższa, tym większe było tempo osadzania się rubidu w tych rejonach.

Komorówka typowo ładowana była ok. 1 g sodu, oraz 4–5 gramami rubidu. Załadunek rubidu, ze względu na jego dużą reaktywność oraz niską temperaturę topnienia (ok. 35°C) przeprowadzany był w atmosferze beztlenowej w specjalnie do tego celu przygotowanej komorze.

4.2 Budowa układu pomiarowego

Schemat układu pomiarowego przedstawiony jest na rysunku 4.2. Jako lasera pompującego użyto lasera barwnikowego Lumonics HD-500, pompowanego impulsowym laserem ekscimerowym Lumonics EX-500. Wiązka emitowana przez laser barwnikowy miała typową energią impulsu $1 \div 2$ mJ, przy szerokości spektralnej ok. $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Laser ekscimerowy pracował z częstością repetycji 70 Hz. Ten sam laser użyty był do pompowania

100 mW dla linii 5145 Å) przy dostrojeniu do pojedynczego znakowania pozwalała na zwiększenie natężeń obserwowanych linii widmowych, co pozwoliło na obserwację linii, które nie były obserwowane w trybie wielomodowym.

Obszar spektralny [cm^{-1}]	Użyty barwnik/rozpuszczalnik
16350 – 16900	Rhodamine B / Metanol
16700 – 17350	Rhodamine B + Rhodamine 6G / Metanol
17100 – 17650	Rhodamine 6G / Metanol
17500 – 18950	Coumarine 540A / Metanol
18900 – 20550	Coumarine 503 / Metanol
20350 – 21550	Coumarine 480 / Metanol
24000 – 24750	POPOP + DPS + PBBO / Dioksan
24600 – 25500	PBBO / Dioksan
25450 – 26400	BBQ / Dioksan
26400 – 27700	Butyl / Metanol + Toluen
25900 – 27650	PBD + Butyl / Metanol + Toluen
27450 – 29100	Butyl + DMQ / Dioksan

Tab. 4.1. Lista barwników używanych w laserze pompującym oraz zakres spektralny ich działania.

W niektórych pomiarach zastosowano w miejsca lasera ILA laser Ar^+ Coherent Innova 200 ze względu na osiągnięte znacznie większe typowe moce wiązki (typowo $0,2 \div 10$ W). Wydawało się, że może się to też wiązać z większą szerokością spektralną linii i wzbogaceniem znakowanych przejść. Pomiarów jednak tego nie potwierdziły. W związku z tym, jako próbkującego, użyto dodatkowo „małego” impulsowego lasera barwnikowego zestawionego na potrzeby doświadczenia w schemacie Littmana [87]. Dzięki temu możliwe było dobranie innych znakowań, niedostępnych dla linii Ar^+ , które znacznie wzbogaciły otrzymane dane doświadczalne. Jako barwnika w tym laserze używano Rhodamine 6G (w metanolu). Zakres strojenia wynosił $16950 - 17350 \text{ cm}^{-1}$ (576 – 590 nm), z typową energią impulsu $0,1 \div 0,5$ mJ, o szerokości widmowej ok. $0,8 \text{ cm}^{-1}$.

Przeprowadzono również próby wykorzystania lasera gazowego He-Ne (długość fali 6328 Å, typowa moc ok. 5 mW) oraz pierścieniowego lasera barwnikowego Coherent 899-21 pompowanego laserem Ar^+ Innova (576 – 590 nm, moc, ok. 200 mW) jako lasera próbkującego.

Wiązka lasera próbkującego przechodziła przez polaryzator, komórkę heat-pipe oraz analizator, a następnie trafiała do układu detekcyjnego składającego się z monochromatora (w celu odfiltrowania tła) i fotopowielacza FEU-79. Wiązka pompująca przechodziła przez polaryzator, komórkę z próbką, a następnie była blokowana. W przypadku pomiarów z wiązką pompującą spolaryzowaną kołowo, za polaryzator wstawiana była ćwierćfalówka

achromatyczna, natomiast w obszarze nadfioletu – romb Fresnela. W przypadku, gdy duże natężenie wiązek laserowych powodowało widoczne efekty nasyceniowe, utrudniając tym samym dokładne określenie położenia obserwowanych linii widmowych, w celu obniżenia natężenia wiązek stosowano filtry szare. W doświadczeniu zostały użyte kalcytowe polaryzatory Glan-Thompson z przerwą powietrzną, o ekstynkcji rzędu 10^{-6} .

W celu precyzyjnego określenia długości fali lasera pompującego, część ($\sim 1\%$) energii wiązki pompującej była kierowana do lampy z katodą wnąkową. Rejestrowane były optogalwaniczne widma odniesienia pochodzące z lampy wypełnionej argonem bądź ksenonem. Widma argonu i ksenonu są znane z dokładnością $0,0001 \text{ \AA}$ [88]. W celu zachowania liniowości kalibracji pomiędzy liniami referencyjnymi argonu i ksenonu, rejestrowano widmo transmisji zerodowanego interferometru Fabry-Pérot, na który również kierowana była słaba wiązka z lasera pompującego. FSR (*free spectral range*) interferometru wynosił 1 cm^{-1} co oznacza, że maksima transmisji były rejestrowane co 10 kroków lasera pompującego.

Sygnały pochodzące z fotopowielacza, lamp z katodą wnąkową, oraz interferometru były kierowane na uśredniacze (boxcary Stanford Research SR250), wyzwalane impulsami z lasera pompującego. Sygnały wyjściowe, uśrednione typowo z 10 impulsów, wysyłane po konwersji na postać cyfrową przez interfejs SR245 do komputera PC, były rejestrowane i zapisywane na dysku twardym komputera przez napisany specjalnie do tego celu program z interfejsem graficznym, umożliwiającym bieżący podgląd rejestrowanych sygnałów.

Proces pomiarowy sterowany był przez komputer wyzwalający i zmieniający długość fali lasera pompującego oraz rejestrujący sygnały doświadczalne.

4.3 Przejścia optyczne wykorzystywane do znakowań w NaRb

Sygnal polaryzacyjny powstaje wówczas, kiedy przejścia cząsteczkowe wzbudzone przez laser pompujący i próbkujący mają wspólny poziom. Długości fali przejścia znakującego wybierane są zatem tak, aby znane były (zazwyczaj z literatury lub naszych wcześniejszych badań) poziomy zaangażowane w to przejście.

Z literatury wiadomo, że wiązka lasera Ar^+ wzbudza w cząsteczce NaRb przejścia $X^1\Sigma^+ \rightarrow D^1\Pi$ oraz $X^1\Sigma^+ \rightarrow C^1\Sigma^+$ a poziomy oscylacyjno-rotacyjne zaangażowane w te przejścia są znane ([26],[35]) (Tab. 4.2). W trakcie pomiarów zaobserwowano nowe przejścia wzbudzone przez laser Ar^+ i są one oznaczone w Tab. 4.2 znakiem (*). Z kolei laser barwnikowy pracujący w obszarze barwnika Rhodamine 6G oraz laser He-Ne wzbudzają przejścia $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Pi$ ([26],[35]). W trakcie doświadczeń opisanych w niniejszej pracy nie

udało się zaobserwować wzbudzeń laserem He–Ne. Zaobserwowano natomiast nowe wzbudzenia przy pomocy lasera barwnikowego w obszarze Rhodamine 6G (Tab. 4.3).

Dł. fali lasera próbującego	Obserwowane wzbudzenie	Dł. fali lasera próbującego	Obserwowane wzbudzenie
5145 Å	X(3, 9) → D(1, 8)	4880 Å	X(0, 25) → D(12, 25)
	X(3, 15) → D(1, 16)		X(1, 37) → D(14, 36)*
	X(5, 26) → D(4, 27)		X(1, 39) → D(14, 39)
X(2, 44) → D(0, 44)	X(0, 57) → D(13, 56)		
X(6, 48) → D(6, 47)	X(0, 59) → D(13, 59)		
X(3, 93) → D(3, 94)	X(1, 63) → D(15, 62)		
X(1, 106) → D(1, 105)	X(1, 65) → D(15, 65)		
X(4, 117) → D(6, 117)	X(1, 38) → D(14, 38) [#]		
X(3, 65) → D(2, 65) [#]	4965 Å		X(2, 34) → D(10, 34)
X(3, 68) → D(2, 69) [#]			X(0, 44) → D(7, 45)
5017 Å		X(1, 3) → D(3, 4)*	X(3, 51) → D(12, 52)
		X(0, 43) → D(4, 43)	X(3, 73) → D(13, 73)
		X(1, 81) → D(7, 80)	X(4, 108) → D(17, 109)
		X(1, 86) → D(7, 87)	X(2, 36) → D(10, 37) [#]
	X(2, 120) → D(11, 120)	X(2, 63) → D(11, 62) [#]	
4765 Å	X(4, 35) → D(26, 36)	X(0, 73) → D(8, 74) [#]	
	X(4, 50) → D(27, 50)		

Tabela 4.2. Przejścia optyczne $X^1\Sigma^+ \rightarrow D^1\Pi$ w cząsteczce NaRb wzbudzone laserem Ar^+ wykorzystane w badaniach. Znakiem ([#]) zaznaczono przejścia w izotopomerze $^{23}Na^{87}Rb$. Gwiazdką (*) oznaczono przejścia zaobserwowane po raz pierwszy w tej pracy.

Liczba falowa lasera próbującego	Obserwowane wzbudzenie	Liczba falowa lasera próbującego	Obserwowane wzbudzenie
16833,11 cm ⁻¹	X(0, 64) → B(8, 65)	17036,35 cm ⁻¹	X(1, 48) → B(15, 48)
16933,22 cm ⁻¹	X(0, 38) → B(9, 37)	17046,80 cm ⁻¹	X(1, 76) → B(19, 76)
	X(0, 78) → B(12, 79)		X(1, 55) → B(16, 55)
	X(0, 41) → B(9, 42)	17202,10 cm ⁻¹	X(1, 50) → B(21, 50)
17031,46 cm ⁻¹	X(0, 32) → B(11, 32)		X(1, 42) → B(20, 42) [#]
	X(0, 49) → B(12, 49)	17203,00 cm ⁻¹	X(1, 42) → B(20, 42)
	X(1, 66) → B(17, 66)		X(1, 31) → B(19, 31)
	X(0, 59) → B(13, 59)	17353,00 cm ⁻¹	X(1, 23) → B(24, 23)
17035,60 cm ⁻¹	X(1, 65) → B(17, 65)		X(2, 55) → B(37, 55)
	X(0, 48) → B(12, 48)		
X(0, 30) → B(11, 30)			

Tab. 4.3. Przejścia optyczne $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Pi$ w cząsteczce NaRb wzbudzone laserem barwnikowym (barwnik Rhodamine 6G) wykorzystane w badaniach. Znakiem ([#]) zaznaczono przejścia w izotopomerze $^{23}Na^{87}Rb$.

4.4 Sposób zbierania danych i kalibracji widm

Dane zbierane były przy pomocy programu, napisanego i dostosowanego do potrzeb doświadczenia [89]. Program komunikował komputer z układem doświadczalnym za pomocą interfejsu RS232. Zadaniem programu było:

- wyzwalenie lasera ekscimerowego i zmiana długości fali lasera pompującego
- rejestracja trzech sygnałów z boxcarów dla każdej długości fali.

Na podstawową sekwencję pomiaru składały się:

- ustawienie pożądanej długości fali lasera pompującego
- wyzwolenie serii impulsów z lasera ekscimerowego
- rejestracja danych z boxcarów
- zapisanie otrzymanych danych na dysk twardy.

Wynikiem każdego pomiaru były trzy pliki, zawierające zapis odpowiednio sygnału polaryzacyjnego, sygnału optogalwanicznego i sygnału interferometru Fabry-Pérot w funkcji kroku lasera pompującego. Ponieważ nie można założyć liniowości kroku lasera (wyznaczanego przez mechaniczne parametry obrotu siatki dyfrakcyjnej) w całym zakresie spektralnym przeprowadzanego pomiaru, konieczne było zastosowanie procedury kalibracyjnej, pozwalającej na zamianę kroków lasera na liczby falowe. Procedura ta opiera się na dwóch założeniach:

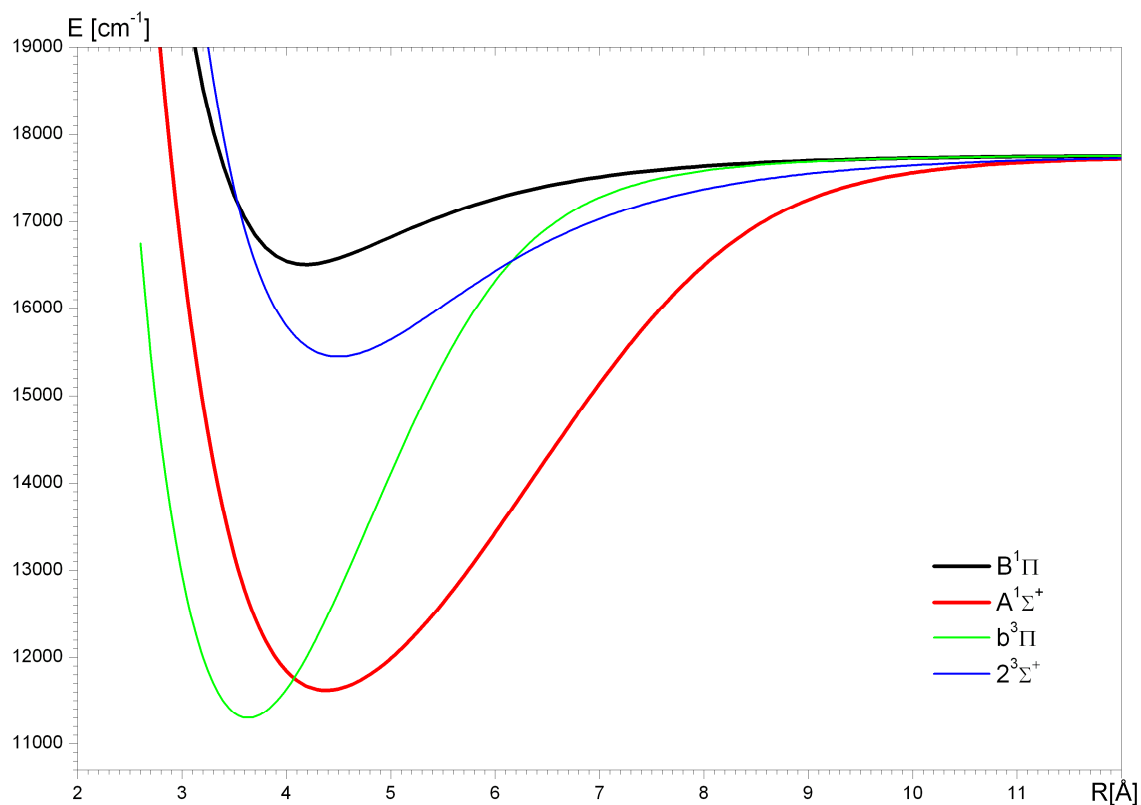
1. FSR interferometru Fabry-Pérot jest stały i wynosi 1 cm^{-1}
2. Pomędzy sąsiednimi prążkami z interferometru krok lasera jest stały ($1 \text{ cm}^{-1} = 10$ kroków)

Bazując na tych założeniach, możliwe jest przypisanie liczb falowych do każdego punktu widma w funkcji FSR z typową dokładnością $0,05 \text{ cm}^{-1}$. Drugim krokiem kalibracji jest analiza zarejestrowanych widm z lamp wnękowych, dla których pozycje linii znane są z odpowiednią dokładnością [88]. Pozwala to wyznaczyć bezwzględne liczby falowe w tych miejscach widma, w których występowały zidentyfikowane linie referencyjne. Połączenie obydwu informacji (bezwzględna liczba falowa w miejscach linii referencyjnych oraz liczba falowa w funkcji FSR w pozostałych obszarach) pozwala wyznaczyć bezwzględną liczbę falową dla każdego kroku w zarejestrowanym widmie polaryzacyjnym. W trakcie pojedynczego skanu rejestrowane jest wiele linii wzorcowych widmie optogalwanicznym i ostateczne dopasowanie wykonywane jest przy wykorzystaniu metody najmniejszych kwadratów. Ta metoda kalibracji zakłada stałość kroku lasera na odcinku 1 cm^{-1} , co jest spełnione z dokładnością $0,07 \text{ cm}^{-1}$ i tą wartość przyjęto jako dokładność wyznaczenia położenia linii molekularnych.

Rozdział 5. Stan $B^1\Pi$

Stan $B^1\Pi$, należący do tzw. pasma czerwonego wraz ze stanami $A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi$ i $2^3\Sigma^+$ (Rys. 5.1), jest najniższym z omawianych w niniejszej pracy wzbudzonym stanem elektronowym w cząsteczce NaRb..

Stan $B^1\Pi$ został po raz pierwszy zaobserwowany doświadczalnie w 1928 roku przez Waltera i Barrata [2], a po raz pierwszy scharakteryzowany w 1936 roku [3]. Od tego czasu był wielokrotnie przedmiotem badań ([26]–[32],[69]), jednakże nigdy nie został w pełni scharakteryzowany. Jedną z przyczyn jest to, że, jak w znanych z literatury badaniach wykazano, struktura poziomów oscylacyjno–rotacyjnych stanu $B^1\Pi$ jest silnie zaburzona poprzez oddziaływanie spinowo–orbitalne ze stanem $b^3\Pi$ oraz kontaktowe oddziaływanie Fermiego ze stanem $2^3\Sigma^+$ (na Rys. 5.1 przedstawiono położenie tych stanów) – zgodnie z klasyfikacją z §1.7 jest to zaburzenie lokalne, nie deformujące krzywej energii potencjalnej. Wskutek tych oddziaływań, poziomy oscylacyjne z $v' > 7$ są silnie przesunięte i w dostępnej literaturze nie ma globalnego opisu stanu $B^1\Pi$ za pomocą współczynników Dunhama pomimo, że krzywa energii potencjalnej tego stanu jest regularna (Rys. 5.1) [73]. Nie podjęto również próby opisu tego stanu za pomocą krzywej energii potencjalnej wyznaczonej z danych eksperymentalnych.



Rys. 5.1. Teoretyczne krzywe energii potencjalnej dla stanów elektronowych należących do pasma czerwonego [73].

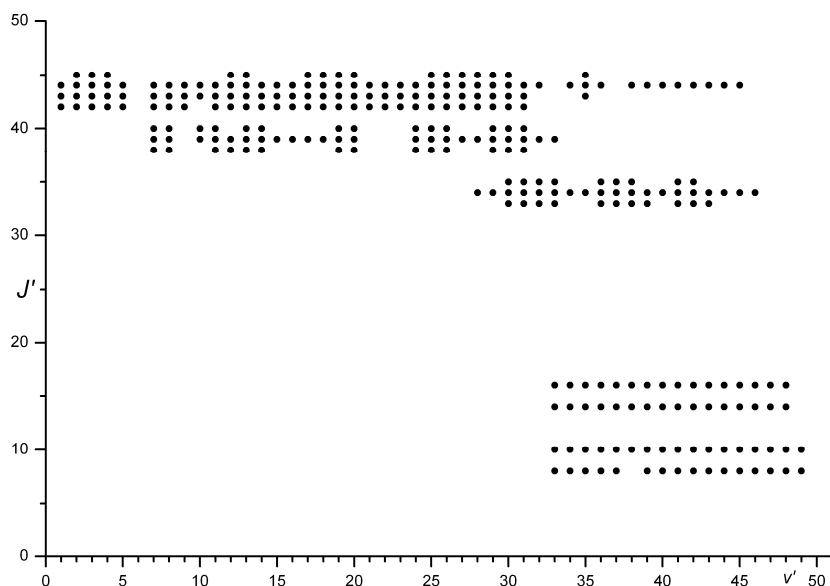
W literaturze opisano kilka doświadczeń, których celem była analiza stanu $B^1\Pi$ ([26]–[32],[69]). Najdokładniejszy opis obszaru minimum podano w pracy [29], gdzie poddano analizie szesnaście najniższych poziomów oscylacyjnych stanu $B^1\Pi$. Dla ośmiu pierwszych poziomów oscylacyjnych ($v' = 0 \div 7$) możliwy był opis przy pomocy współczynników Dunhama [28]. Opis tą metodą poziomów o wyższych liczbach oscylacyjnych (czyli obszaru występowania zaburzeń lokalnych) okazał się niemożliwy. Poziomy te scharakteryzowano zestawem stałych rotacyjnych dla każdego poziomu oscylacyjnego z osobna.

5.1 Szczegóły doświadczenia

Celem podjętych badań było scharakteryzowanie stanu $B^1\Pi$ w znacznie szerszym zakresie, niż zostało to osiągnięte dotychczas. W szczególności przedmiotem badań były poziomy leżące powyżej już poznanych oraz poziomy leżące w części długozasięgowej potencjału. Badania przeprowadzono w obszarze spektralnym $16300 - 17600 \text{ cm}^{-1}$. Pomiarów wykonano przy użyciu lasera Ar^+ jako lasera próbkującego, pracującego na liniach 5145 , 5017 , 4965 i 4880 \AA w trybie wielomodowym oraz na linii 5145 \AA w trybie jednomodowym, przy obydwu polaryzacjach wiązki pompującej.

Równolegle z widmem wzbudzeń do stanu $B^1\Pi$ cząsteczki NaRb, w rejestrowanych widmach pojawiały się linie do stanu $A^1\Sigma_u^+$ cząsteczki Na_2 . Widma pochodzące od cząsteczki Na_2 są w tym obszarze spektralnym znacznie silniejsze od widm cząsteczki NaRb. Dlatego też część pomiarów przeprowadzono przy niższej temperaturze niż w pozostałych pomiarach opisanych w tej pracy. Obniżenie temperatury zmniejszyło też co prawda koncentrację cząsteczek NaRb a więc i natężenie obserwowanych odpowiadających jej linii widmowych, lecz poprawiło stosunek natężeń linii pochodzących od obydwu obserwowanych cząsteczek. Ułatwiło to wyszukanie i identyfikację linii pochodzących od stanu $B^1\Pi$.

W sumie zidentyfikowano 310 linii do stanu $B^1\Pi$, z zakresu $v' = 1 \div 49$, $J' = 8 \div 45$, układających się w 6 progresji (Rys. 5.2). Nie zaobserwowano żadnych przejść izotopowych. Pomimo tego, przyporządkowanie obserwowanym liniom odpowiadających im oscylacyjnych liczb kwantowych było możliwe przy wykorzystaniu dostępnych w literaturze stałych cząsteczkowych dla obszaru minimum stanu $B^1\Pi$ ([27]– [29]).



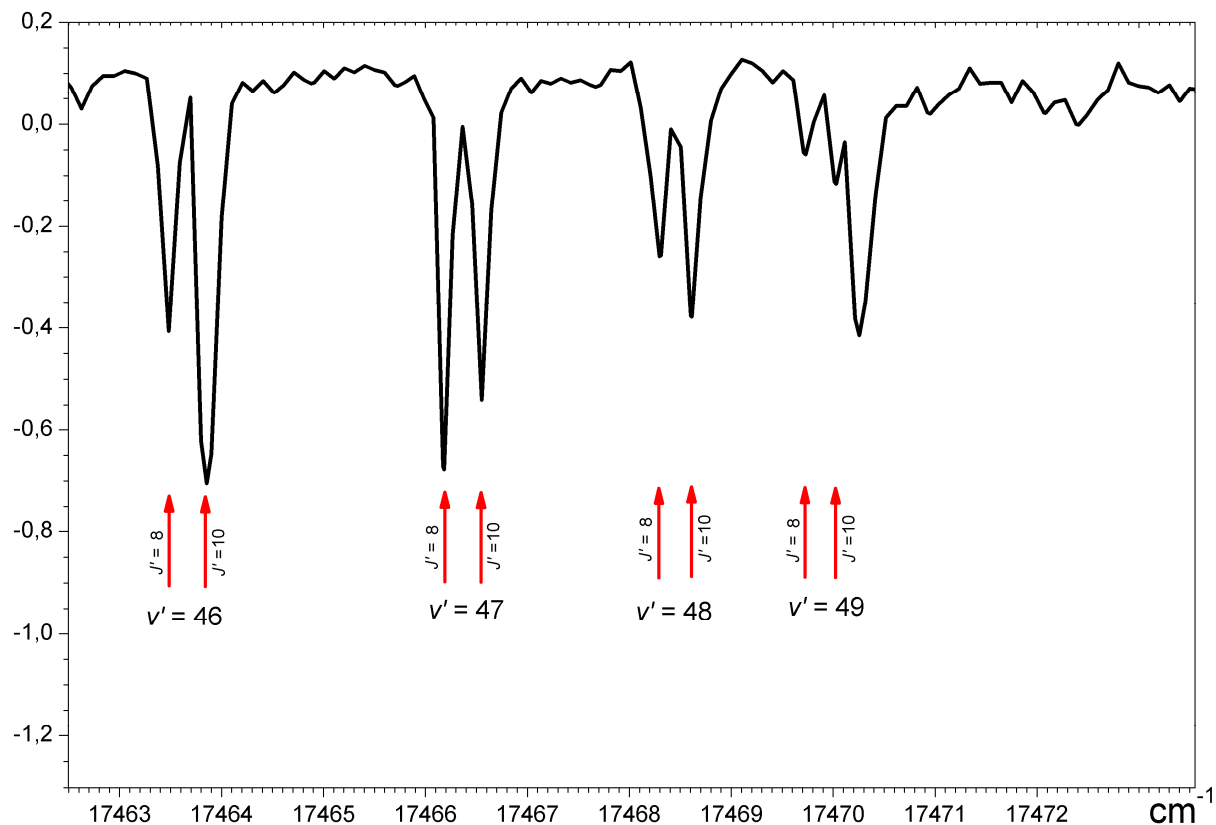
Rys. 5.2. Zakres danych do stanu B¹Π otrzymany metodą polaryzacyjnego znakowania poziomów.

W trakcie doświadczenia zaobserwowano dużą liczbę zaburzonych linii widmowych w obszarach badanych przez innych autorów, potwierdzając informacje dostępne w literaturze. Zaburzenia zaobserwowano w całym zakresie rotacyjnych liczb kwantowych, dla poziomów o liczbach oscylacyjnych z zakresu $v' = 8 \div 27$. Z kolei wiele linii odpowiadających przejściom do poziomów oscylacyjno–rotacyjnych z zakresu $v' = 28 \div 35$ było poszerzonych. Poziomom tym odpowiada obszar widmowy $17620 - 17750 \text{ cm}^{-1}$, leżący powyżej asymptoty atomowej Na $3^2S_{1/2} + \text{Rb } 5^2P_{1/2}$ stanu b³Π. Stąd wniosek, że obserwowane poszerzenie jest analogiem efektu zaobserwowanego w cząsteczkach NaK [90] w obszarach, gdzie poziomy oscylacyjno–rotacyjne leżące kilkanaście – kilkadziesiąt cm^{-1} ponad granicą dysocjacji sąsiednich stanów mogą oddziaływać z widmem ciągłym, co prowadzi do poszerzenia linii widmowych. Dlatego też, podobnie jak w [90] obserwowany efekt w cząsteczce NaRb przypisano zjawisku predysocjacji stanu B¹Π.

Z kolei dla poziomów leżących powyżej $v' = 35$ nie zaobserwowano występowania zaburzeń lokalnych i to było silną motywacją do podjęcia badań w tym obszarze. Zbadanie ich pozwoliło na scharakteryzowanie nowego, niezbadanego jeszcze fragmentu stanu B¹Π.

W pomiarach z wykorzystaniem lasera jednomodowego zarejestrowano widma z niewielką liczbą progresji w porównaniu do widm rejestrowanych przy użyciu lasera wielomodowego, co ułatwiło analizę zebranych danych. Dzięki temu zaobserwowano szereg wysokoleżących poziomów oscylacyjnych, których nie udało się zaobserwować, wykorzystując laser wielomodowy jako próbkujący. Na Rys. 5.3 przedstawiono fragment widma zarejestrowanego przy użyciu lasera jednomodowego pracującego na linii 5145 \AA , dostrojonego do przejścia $X^1\Sigma^+(3,9) \rightarrow D^1\Pi(1,8)$, gdy wiązka pompująca była

spolaryzowana kołowo. Na rysunku zaznaczono linie odpowiadające przejściom do najwyższych zaobserwowanych w tej pracy poziomów oscylacyjnych w stanie $B^1\Pi$: $v' = 46, 47, 48, 49$.



Rys. 5.3. Fragment widma wzbudzenia do stanu $B^1\Pi$. Wiązka próbkująca o długości fali 5145 \AA emitowana była przez jednomodowy laser Ar^+ i znakowała poziom $(3,9)$ w stanie podstawowym. Wiązka pompująca spolaryzowana była kołowo. Czerwonymi strzałkami zaznaczono przejścia do najwyższych zaobserwowanych poziomów oscylacyjnych w stanie $B^1\Pi$.

Najwyższy z zaobserwowanych poziomów $(v', J') = (49, 10)$ o energii $17845,53 \text{ cm}^{-1}$ leży $1,52 \text{ cm}^{-1}$ poniżej granicy dysocjacji stanu, wynoszącej $17847,052 \text{ cm}^{-1}$ [71]. Zewnętrzny klasyczny punkt zwrotny dla tego poziomu wynosi $16,15 \text{ \AA}$ i leży poza promieniem Le Roy'a (wynoszącym dla stanu $B^1\Pi$ ok. $11,5 \text{ \AA}$ [71]). Dlatego też opis najwyższych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych stanu $B^1\Pi$ przeprowadzono metodą dopasowania współczynników C_n (§1.8). Jest to sytuacja bardzo interesująca i rzadko występująca, gdyż zazwyczaj przy wzbudzeniu jednofotonowym z termicznie obsadzonego poziomu oscylacyjno–rotacyjnego stanu podstawowego, przejścia do tak wysokoleżących poziomów oscylacyjno–rotacyjnych są z reguły nieobserwowalne ze względu na bardzo małe wartości czynników Francka–Condon. W przypadku stanu $B^1\Pi$ poziomu te udało się zaobserwować dzięki względnemu przesunięciu krzywych energii potencjalnych stanów $X^1\Sigma^+$ i $B^1\Pi$. Położenie równowagi dla stanu podstawowego wynosi $3,65 \text{ \AA}$, podczas gdy dla stanu $B^1\Pi$ $-4,18 \text{ \AA}$. Dzięki takiemu,

stosunkowo dużemu przesunięciu, czynniki Francka–Condon dla przejść do najwyższych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych stanu $B^1\Pi$ są niezaniebywalne.

5.2 Opracowanie danych doświadczalnych dla stanu $B^1\Pi$

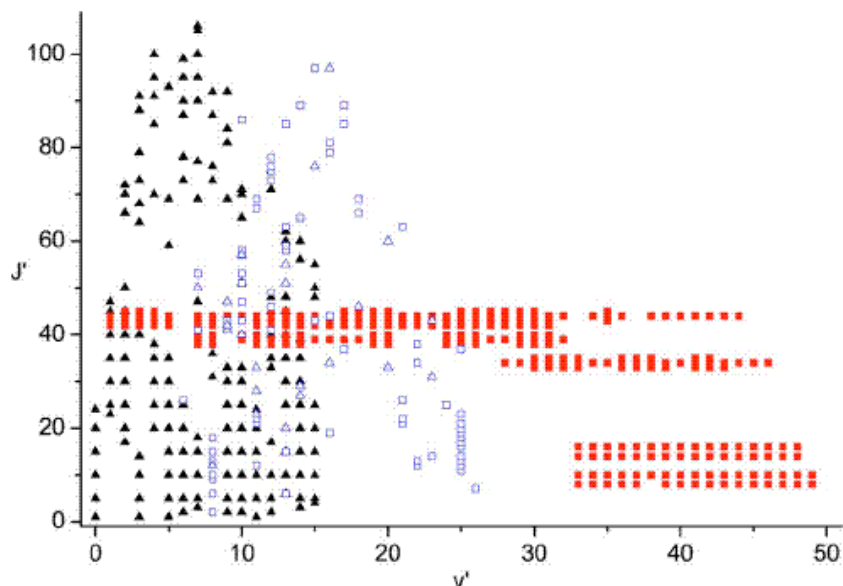
W analizie stanu $B^1\Pi$ przyjęto metodę opisu stanu elektronowego polegającą na opisie części średniozasięgowej przy pomocy krzywej energii potencjalnej, oraz współczynników C_n w części długozasięgowej.

Charakterystyka stanu przy pomocy krzywej energii potencjalnej jest najbardziej wiarygodna, gdy dysponujemy możliwie kompletnym i jednorodnym rozkładem zbadanych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych. W przypadku stanu $B^1\Pi$ zakres otrzymanych danych, szczególnie dla poziomów o niskich oscylacyjnych liczbach kwantowych, był stosunkowo ubogi – zidentyfikowano 310 linii, z zakresu $v' = 1 \div 49$, $J' = 8 \div 45$, układających się w 6 progresji (Rys. 5.2). Dodatkowo, duża liczba zaburzeń lokalnych eliminowała z analizy znaczną część linii widmowych. Dotyczyło to głównie danych z zakresu $v' = 8 \div 27$.

Ponieważ już w momencie podjęcia badań było jasne, że ich celem jest głównie charakterystyka części długozasięgowej, posłużono się pewnym „wybiegiem”, który pozwolił „numerycznie” pokonać problem bardzo silnych zaburzeń lokalnych dla $v' = 8 \div 15$ oraz nierównomierny rozkład danych. Wykorzystując dostępne współczynniki Dunhama i stałe rotacyjne [29] obliczono położenia 160 poziomów oscylacyjno–rotacyjnych z zakresu $v' = 0 \div 15$ i $J' = 1 \div 106$, które następnie dołączono do zbioru danych doświadczalnych. Takie posunięcie częściowo usprawiedliwione jest faktem, że wykorzystane stałe otrzymane były z analizy danych z doświadczeń wykorzystujących metody bezdopplerowskiej spektroskopii polaryzacyjnej i spektroskopii w wiązkach molekularnych, których dokładność jest prawie o rząd wielkości lepsza od dokładności metody polaryzacyjnego znakowania poziomów. Dodatkowo, wykorzystane stałe rotacyjne zostały otrzymane w wyniku zastosowania procedury deperturbacyjnej [29], dzięki czemu obliczone położenia poziomów to hipotetyczne, niezaburzone poziomy, odpowiadające krzywej energii potencjalnej stanu $B^1\Pi$ w obszarze $v' > 7$. Do danych doświadczalnych dołączono również 97 energii poziomów oscylacyjno–rotacyjnych z zakresu $v' = 6 \div 26$ i $J' = 2 \div 97$ pochodzących z doświadczenia LIF [35].

Tak skonstruowany zbiór danych dla stanu $B^1\Pi$, liczący w sumie 567 energii poziomów oscylacyjno–rotacyjnych z zakresu $v' = 0 \div 49$ i $J' = 1 \div 106$, przedstawiony jest na Rys. 5.4. Pokrywa on równomiernie szesnaście najniższych poziomów oscylacyjnych. Dla poziomów z zakresu $v' = 0 \div 7$ jest to obszar wolny od zaburzeń. Dla poziomów z zakresu $v' = 8 \div 30$

otrzymane dane doświadczalne są w znacznej mierze zaburzone. Położenia poziomów z zakresu $v' = 0 \div 15$ obliczono na podstawie zdeperturbowanych stałych cząsteczkowych [29]. Z kolei dane do poziomów z zakresu $v' = 30 \div 49$ są wolne od zaburzeń, jednak liczba zaobserwowanych linii jest stosunkowo nieduża i wynosi 133 poziomy, dające wkład w 4 progresje.



Rys. 5.4. Zakres danych do stanu $B^1\Pi$ użyty w charakterystyce stanu $B^1\Pi$. Czerwone kwadraty oznaczają dane otrzymane metodą polaryzacyjnego znakowania poziomów. Białe trójkąty i kwadraty odpowiadają danym z eksperymentu LIF. Czarnymi trójkątami zaznaczono poziomy, których położenia obliczono na podstawie stałych rotacyjnych [29].

Ze względu na taką charakterystykę zbioru danych, opracowanie ich zostało podzielone na trzy etapy:

- 1) analiza danych dla najniższych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych i wyznaczenie krzywej energii potencjalnej w tym obszarze
- 2) analiza danych dla najwyższych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych i wyznaczenie krzywej energii potencjalnej oraz współczynników C_n dla tego obszaru
- 3) analiza danych w obszarze występowania zaburzeń lokalnych, opracowanie danych dla poziomów niezaburzonych i wyznaczenie krzywej energii potencjalnej dla całego stanu $B^1\Pi$

W pierwszym etapie analizy skupiono się na wyznaczeniu części średniozasięgowej potencjału, odpowiadającej najniżej leżącym poziomom oscylacyjno–rotacyjnym ($v' = 0 \div 15$). Ponieważ wykorzystywano metodę IPA, konieczne było zapostulowanie krzywej energii potencjalnej. Jako krzywej startowej użyto krzywej teoretycznej [73], zmodyfikowanej potencjałem różnicowym (§3.2). Dane doświadczalne dopasowywano metodą ważoną, gdzie waga poziomu odpowiadała dokładności, z jaką wyznaczona została

jego energia. To zapewniało, że dane z doświadczeń bezdopplerowskich weszły do analizy z większą wagą, niż dane z doświadczenia PLS.

Wśród dopasowywanych danych znalazły się również dane doświadczalne pochodzące od poziomów zaburzonych lokalnie. Były one łatwe do wychwycenia, gdyż zdecydowana większość danych w tym obszarze to energie niezaburzone – zmierzone, bądź obliczone ze zdeperturowanych stałych cząsteczkowych [29]. Ogółem na tym etapie opracowywania danych dopasowano 78 poziomów z zakresu $v' = 0 \div 15$ i $J' = 1 \div 91$ ze średnim błędem wynoszącym $0,069 \text{ cm}^{-1}$.

Drugi etap procedury dopasowującej dotyczył najwyżej leżących z zaobserwowanych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych. Dysponując dobrze opisaną krzywą w części średniozasięgowej, użyto jej w roli krzywej startowej w procedurze dopasowania IPA dla części długozasięgowej. Na tym etapie wyznaczona uprzednio część średniozasięgowa nie podlegała dopasowaniu. Modyfikowano jedynie obszar długozasięgowy i odpowiadającą jej część wewnętrznej ściany studni potencjału.

Dla poziomów, których zewnętrzne klasyczne punkty zwrotne leżały poza promieniem Le Roy'a, wyznaczono współczynniki C_6 , C_8 i C_{10} , posługując się również metodą IPA zmodyfikowaną w stosunku do [57] o część analityczną, zgodnie z opisem w §1.9.3. W ogólności, przy tego typu procedurze, oprócz współczynników C_n wyznacza się również energię dysocjacji $V(\infty)$ charakteryzowanego stanu oraz punkt sklejenia, będący umownym punktem potencjału, w którym jego opis za pomocą siatki punktów przechodzi gładko w opis dany wzorem analitycznym. W przypadku stanu B¹Π energia dysocjacji została obliczona na podstawie danych z literatury i wynosi $17847,052 \text{ cm}^{-1}$ [71], zatem dopasowywano współczynniki C_6 , C_8 i C_{10} oraz punkt sklejenia. Dopasowanie współczynników C_n wymaga rozważenia, gdyż parametry te są ze sobą silnie skorelowane i możliwe jest wyznaczenie więcej, niż jednego zestawu tych parametrów, zapewniających jednakową jakość dopasowania. Gdy występuje taka korelacja, bardzo istotna jest odpowiednio duża liczba danych doświadczalnych, podczas gdy ta, którą dysponowaliśmy w tym obszarze była stosunkowo mała.

W tym etapie analizy dopasowano 109 poziomów oscylacyjno–rotacyjnych z zakresu $v' = 30 \div 39$ i $J' = 8 \div 45$, przy czym średni błąd dopasowania wyniósł $0,079 \text{ cm}^{-1}$. Wyznaczono długozasięgową część krzywej energii potencjalnej, tj. współczynniki C_6 , C_8 i C_{10} oraz punkt sklejenia (wartości tych parametrów zebrano w Tab. 5.2). W obszarze objętym opracowywanymi danymi a leżącym poniżej punktu sklejenia, krzywą podano w postaci siatki punktów. Należy zauważyć, że zakres odległości międzyjądrowych, w którym krzywa

energii potencjalnej zdefiniowana jest za pomocą siatki, rozciąga się również w obszarze długozasięgowym. Uwzględnienie tych punktów jest konieczne w celu zapewnienia odpowiednich parametrów dla funkcji sklepanych, które umożliwiają wyznaczenie wartości energii potencjalnej pomiędzy punktami siatki.

Trzeci etap analizy obejmował poziomy z zakresu $\nu' = 16 \div 30$. Są to w znacznej mierze poziomy zaburzone lokalnie. Do uwzględnienia takich poziomów w procedurze dopasowania, potrzebne są dokładne informacje na temat oddziałujących stanów elektronowych, oraz wielkości tego oddziaływania. Nie dysponując takimi informacjami, procedurę dopasowania przeprowadzono przy wykorzystaniu metody dynamicznej zmiany wagi linii, zaproponowanej przez J. Watsona [91]. Zgodnie z tą procedurą, waga poziomu przy dopasowaniu, zamiast tradycyjnie przyjmowanej, stałej wartości $(1/\sigma)^2$, obliczana jest po każdym dopasowaniu zgodnie ze wzorem

$$w = \frac{1}{\sigma^2 + \alpha r^2} \quad (5.1)$$

gdzie σ^2 jest dokładnością wyznaczenia energii danego poziomu, r to odchylenie wartości doświadczalnej od wartości obliczonej w poprzedniej iteracji, a α jest numerycznym parametrem kontrolnym, dobieranym empirycznie. Korzystając z sugestii [91], wypróbowano α z przedziału $(0,3 \div 1)$.

Procedura dopasowania przebiegała następująco: krzywa energii potencjalnej otrzymana w drugim etapie opracowywania danych została użyta jako krzywa startowa w metodzie IPA [57]. Obszar odpowiadający poziomom o $\nu' = 0 \div 15$ nie był dopasowywany, podczas gdy część długozasięgową wraz z częścią odpowiadającą poziomom $\nu' = 16 \div 30$ były dopasowywane. Ze względu na stosunkowo małą liczbę dostępnych danych doświadczalnych wykorzystano dodatkowo procedurę regularyzacji krzywej energii potencjalnej opisaną w [92] w celu uniknięcia нефизycznych oscylacji potencjału. Wszystkim liniom z obszaru $\nu' = 16 \div 30$ nadano początkowo jednakową wagę. Po pierwszej iteracji metody IPA przeprowadzono procedurę zmiany wag i liniom najlepiej pasującym do potencjału startowego nadano większą wagę. Tę procedurę powtarzano aż do uzyskania stabilnego rozwiązania.

Nasuwa się pytanie, w jakim stopniu dobór danych mających największy wpływ na kształt krzywej energii potencjalnej w obszarze $\nu' = 16 \div 30$ był zdeterminowany przez przebieg potencjału startowego, i czy mogło to doprowadzić do odrzucenia linii w rzeczywistości niezaburzonych. Na podstawie przeprowadzonych prób numerycznych wydaje się, że zastosowany algorytm dobrze i w większości przypadków jednoznacznie wykrywa

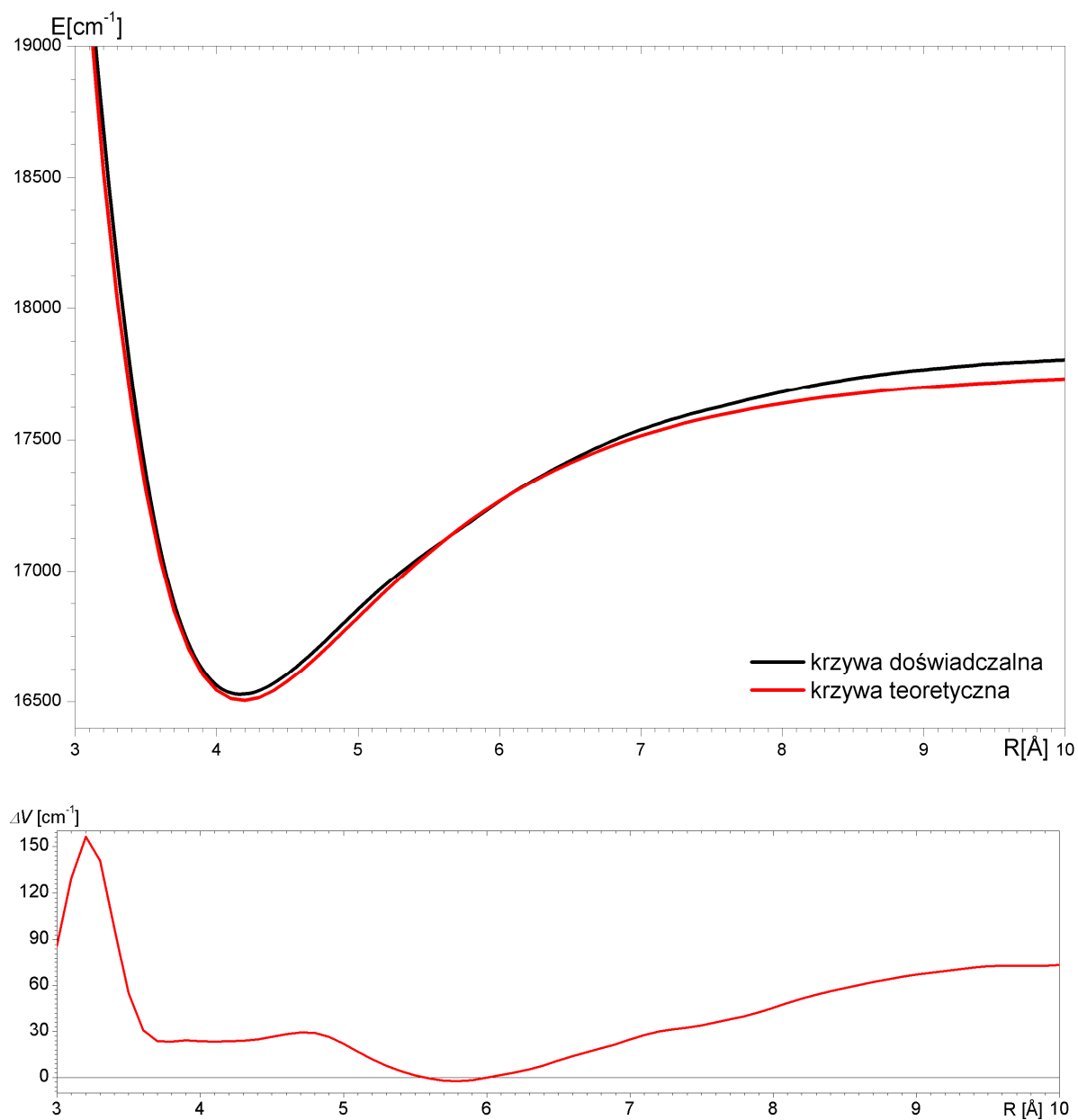
poziomy zaburzone. Należy też przypomnieć, że głównym celem była charakterystyka długozasięgowej części badanego stanu elektronowego.

5.3 Otrzymane wyniki dla stanu $B^1\Pi$ i ich dyskusja

Wynikiem przeprowadzonej analizy danych jest scharakteryzowanie stanu $B^1\Pi$ w cząsteczce NaRb punktową krzywą energii potencjalnej oraz odpowiednimi współczynnikami C_n . Krzywa ta odtwarza położenie 187 poziomów oscylacyjno–rotacyjnych z Rys. 5.2 z dokładnością $0,078\text{ cm}^{-1}$ w obszarach niezaburzonych. Wyznaczono również współczynniki C_6 , C_8 i C_{10} .

Zagadnienie wyznaczania współczynników rozwinięcia długozasięgowego wymaga przedyskutowania. Jak stwierdzono w §5.2, wyznaczone wartości współczynników są ze sobą silnie skorelowane, a stosunkowo mała liczba danych dostępnych dla obszaru opisywanego rozwinięciem długozasięgowym (punkt sklejenia odpowiada poziomowi $v' = 40$, powyżej którego dysponowano danymi dla 55 poziomów) nie pozwala na ich jednoznaczne „rozkorelowanie”. W trakcie opracowywania danych przeprowadzono serię testów mających na celu określenie stopnia tej korelacji, jej wpływu na otrzymane wyniki, oraz wpływu danych z obszaru $R < R_{LR}$ na wartości współczynników C_n . Generując numerycznie różne zestawy semi–danych doświadczalnych i zmieniając wartość parametru kontrolnego α w procedurze dynamicznej zmiany wagi, przeprowadzono wielokrotnie procedurę dopasowania krzywej energii potencjalnej i współczynników C_n . Wynikiem tego testu było stwierdzenie, że we wszystkich przypadkach wartości współczynników C_6 i C_8 zmieniały się w bardzo małym zakresie. Z kolei wartości współczynnika C_{10} oraz punkt sklejenia zmieniały się znacznie przy zachowaniu praktycznie takiej samej jakości dopasowania, której miarą było średnie odchylenie. Oznacza to po pierwsze, że obszar niżej leżących poziomów oscylacyjno–rotacyjnych ma niewielki wpływ na wyznaczoną długozasięgową część potencjału. Po drugie, że warto jest przyjąć C_{10} i punkt sklejenia jako parametry dopasowywane.

Wyznaczony potencjał, współczynniki C_n , oraz główne stałe cząsteczkowe dla stanu $B^1\Pi$ przedstawiono w Tab. 5.1 i Tab. 5.2. Na Rys. 5.5 przedstawiono porównanie krzywej energii potencjalnej wyznaczonej w tej pracy z krzywą teoretyczną [73] zmodyfikowaną potencjałem różnicowym. Nawet przy użytej na rysunku skali widoczne są znaczne rozbieżności pomiędzy obydwoma krzywymi. Krzywa teoretyczna leży niżej w skali energii niż krzywa doświadczalna. Również nachylenie zewnętrznej ściany potencjału teoretycznego jest większe w dolnej części, z kolei w części długozasięgowej dąży on wolniej do granicy dysocjacji w porównaniu do krzywej doświadczalnej.



Rys. 5.5. Porównanie krzywej energii potencjalnej dla stanu $B^1\Pi$ wyznaczonej w wyniku analizy danych doświadczalnych (kolor czarny) z krzywą teoretyczną zmodyfikowaną potencjałem różnicowym (kolor czerwony); na dolnym rysunku przedstawiono funkcję $\Delta V(R) = V_{dośw}(R) - V_{teor}(R)$.

R [Å]	V(R) [cm ⁻¹]	R [Å]	V(R) [cm ⁻¹]
2,60000	24201,7305	7,02714	17539,5633
2,82481	21651,2164	7,45143	17613,5818
3,04962	19582,6470	7,87571	17669,4948
3,27444	18198,8508	8,30000	17717,1068
3,49925	17349,1346	8,69530	17750,0989
3,61166	17054,8818	9,06231	17771,8971
3,75618	16788,5185	9,50176	17791,0949
3,90070	16628,2641	9,94121	17804,7142
4,04522	16550,6902	10,38066	17814,6527
4,18974	16528,1361	10,82011	17821,9532
4,50769	16606,4746	11,25956	17827,4725
4,92103	16811,4103	11,69901	17831,5411
5,33000	17013,8512	12,14926	17834,7809
5,75429	17193,0301	12,59951	17837,2565
6,17857	17326,3719	13,04975	17839,1651
6,60286	17443,9168	13,50000	17840,6514

Tab. 5.1. Wyznaczona krzywa energii potencjalnej dla stanu B¹Π z wyłączeniem obszaru długozasięgowego.

Podwojenie Λ	$- 2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$
C_6	$3,672 \times 10^7 \text{ Å}^6 / \text{cm}$
C_8	$2,393 \times 10^8 \text{ Å}^8 / \text{cm}$
C_{10}	$2,412 \times 10^{10} \text{ Å}^{10} / \text{cm}$
Punkt sklejenia	11,67825Å
T_e	16527,788 cm ⁻¹
R_e	4,18 Å
D(B ¹ Π)	1319,26 cm ⁻¹
V(∞)	17847,052 cm ⁻¹

Tab. 5.2. Wyznaczone wartości współczynników C_n dla potencjału w zakresie $R > 11,67 \text{ Å}$ oraz niektóre stałe cząsteczkowe dla stanu B¹Π.

W Tab. 5.3. przedstawiono porównanie wyznaczonych współczynników C_n z wartościami teoretycznymi [49]. Widać dobrą zgodność wartości współczynnika C_6 , z kolei wartość współczynnika C_8 różni się o prawie 100%. Ta różnica może być przejawem wspomnianej wyżej korelacji wynikającej z ograniczonego zakresu danych wykorzystanych do wyznaczenia tych współczynników. Z powodu tej korelacji, przeprowadzona analiza danych nie jest w stanie jednoznacznie przypisać wartości dla wszystkich współczynników C_n .

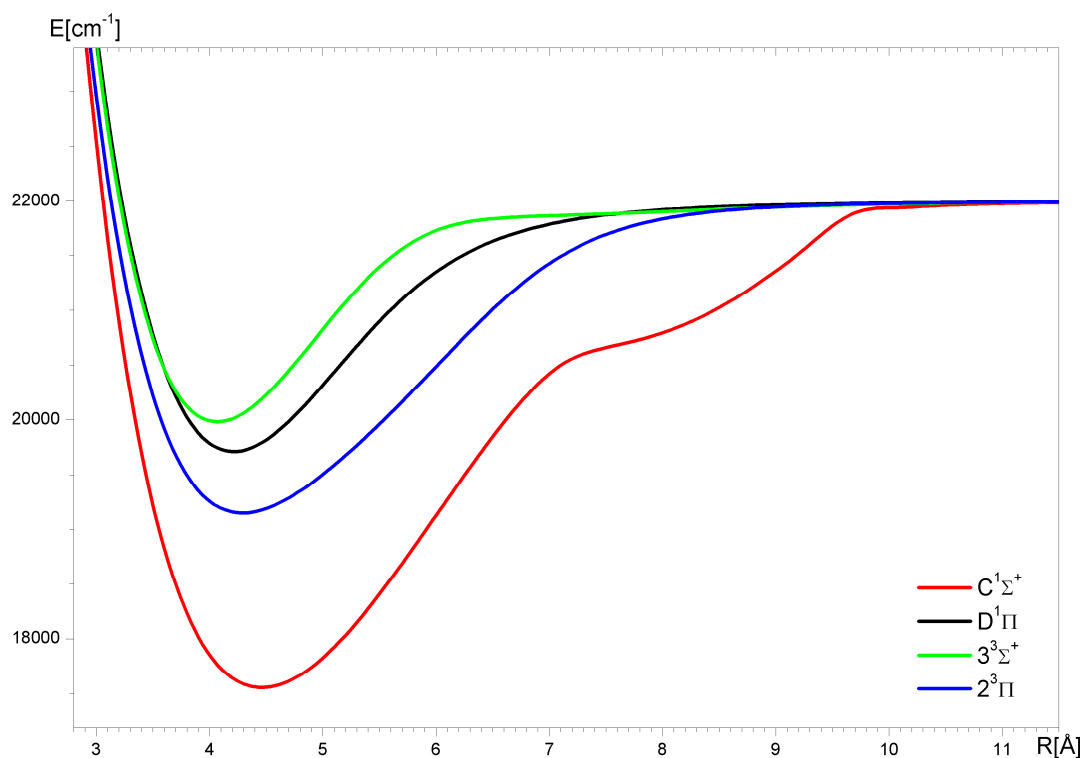
Parametr	Wartość doświadczalna	Wartość teoretyczna
C_6	$3,672 \times 10^7 \text{ Å}^6 / \text{cm}$	$3,607 \times 10^7 \text{ Å}^6 / \text{cm}$
C_8	$2,393 \times 10^8 \text{ Å}^8 / \text{cm}$	$4,507 \times 10^8 \text{ Å}^8 / \text{cm}$
C_{10}	$2,412 \times 10^{10} \text{ Å}^{10} / \text{cm}$	-
Punkt sklejenia	11,67825 Å	-

Tab. 5.3. Porównanie wartości doświadczalnych i teoretycznych [49] dla współczynników C_n .

W wyniku przeprowadzonej analizy danych udało się scharakteryzować obszar minimum oraz długozasięgową część krzywej energii potencjalnej dla stanu $B^1\Pi$. Stosunkowo mała liczba zaobserwowanych przejść do badanego stanu oraz liczne zaburzenia lokalne znacznie utrudniły pełne scharakteryzowanie tego stanu. W szczególności konsekwencją małej liczby danych jest niemożność jednoznacznego wyznaczenia współczynników C_6 i C_8 , które są mocno skorelowane. Wydaje się, że obecna charakterystyka stanu $B^1\Pi$ wyczerpuje możliwości jego analizy przy użyciu posiadanych danych doświadczalnych i w celu pełniejszego scharakteryzowania tego stanu potrzebne by było przeprowadzenie dalszych badań doświadczalnych. Szczególnie celowe wydaje się wykorzystanie do tego celu metod bezdopplerowskich (w obszarze $\nu' = 16 \div 30$), bądź innych, umożliwiających późniejszą analizę deperturbacyjną. Z kolei w obszarze długozasięgowym potrzebnych danych mogłyby dostarczyć pomiary wykorzystujące metodę fotoasocjacyjną.

Rozdział 6. Stan C (3)¹Σ⁺

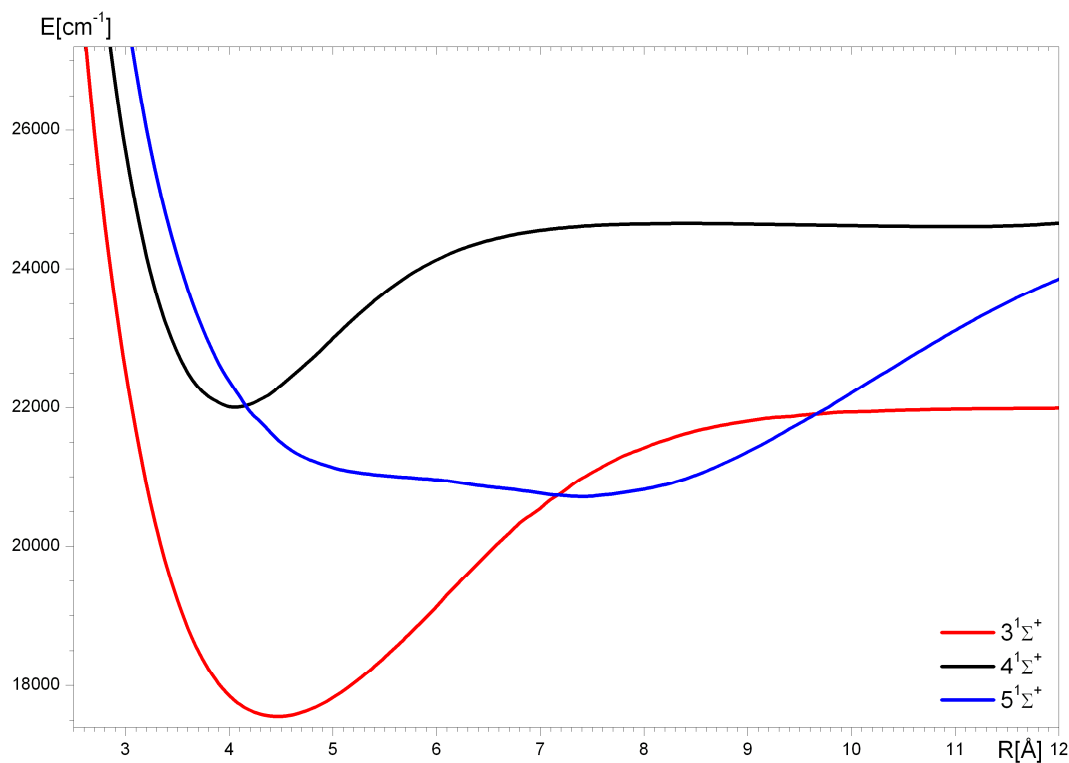
Drugim wzbudzonym stanem elektronowym cząsteczki NaRb, który był przedmiotem badań w niniejszej pracy, jest stan C¹Σ⁺. Stan ten, przedstawiony na Rys. 6.1, należy do tzw. pasma zielonego, wraz ze stanami D¹Π, 3³Σ⁺ oraz 2³Π. Pasma zielone badane było przez Waltera i Barreta w 1928 roku [2]. Później wprawdzie wielokrotnie obserwowany był stan D¹Π ([26], [32], [33]), natomiast dla stanu C¹Σ⁺ obserwowano jedynie pojedyncze poziomy oscylacyjno–rotacyjne ([34], [35]), co nie pozwalało na jego pełną charakterystykę.



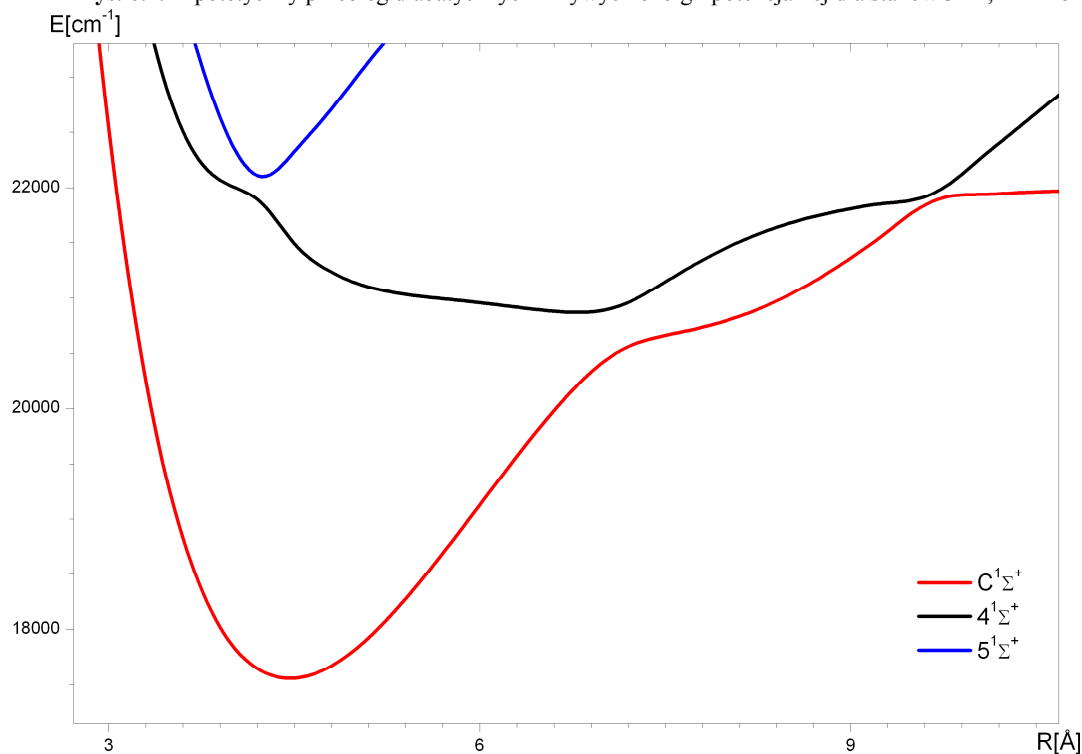
Rys. 6.1. Teoretyczne krzywe energii potencjalnej dla stanów elektronowych pasma zielonego [73].

Jedną z trudności w podaniu tej charakterystyki jest fakt, że, zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi ([73],[82]), stan ten charakteryzuje nieregularna krzywa energii potencjalnej. Ta nieregularność jest wynikiem podwójnego antyprzecięcia ze stanem 4¹Σ⁺ w obszarze ok. 7 i 9,5 Å (Rys. 6.2). Stan 4¹Σ⁺ (Rys. 6.3), analogicznie jak w przypadku cząsteczki NaK [89] jest stanem nieregularnym o bardzo szerokim obszarze minimum mocno przesuniętym w stronę dużych odległości międzyjądrowych. Z powodu takiego układu antyprzecięć, stan C¹Σ⁺ charakteryzuje krzywa z tzw. obszarem szelfu. Warto zauważyć, że w obszarze każdego z antyprzecięć zmienia się charakter wiązania cząsteczki z kowalencyjnego na jonowy ([93],[94]), co z kolei ma wpływ na wartości dipolowego momentu przejścia w tych obszarach. Dodatkową motywacją do podjęcia badań stanu C¹Σ⁺ był fakt, że obszar

szelfu ma małe nachylenie zewnętrznej ściany studni potencjału, co powoduje zmniejszenie się stałej oscylacyjnej (§6.1 i Rys. 6.8), a stany z takimi obszarami szelfowymi w cząsteczce Li_2 zostały z powodzeniem wykorzystane do generacji koherentnych paczek falowych. W obszarze szelfu potencjał ma też większy zasięg w porównaniu do stanu regularnego, co może być użyteczne dla doświadczeń fotoasocjacyjnych.



Rys. 6.2. Hipotetyczny przebieg diabatycznych krzywych energii potencjalnej dla stanów $3^1\Sigma^+$, $4^1\Sigma^+$ i $5^1\Sigma^+$.



Rys. 6.3. Adiabaticzne krzywe energii potencjalnej stanu C i sąsiadujących stanów o symetrii $^1\Sigma^+$ [73].

Stan C¹Σ⁺, będąc najniżej leżącym stanem elektronowym należącym do pasma zielonego, jest stosunkowo dobrze izolowany od pozostałych (Rys. 6.1) co powoduje, że wystąpienie zaburzeń lokalnych w stanie C¹Σ⁺ jest znacznie mniej prawdopodobne, niż w przypadku stanu B¹Π.

6.1 Szczegóły doświadczenia i analiza danych doświadczalnych

Charakterystyka stanu C¹Σ⁺ przeprowadzona została w oparciu o dane doświadczalne uzyskane dwiema różnymi metodami: LIF oraz PLS.

6.1.1 Badania metodą LIF

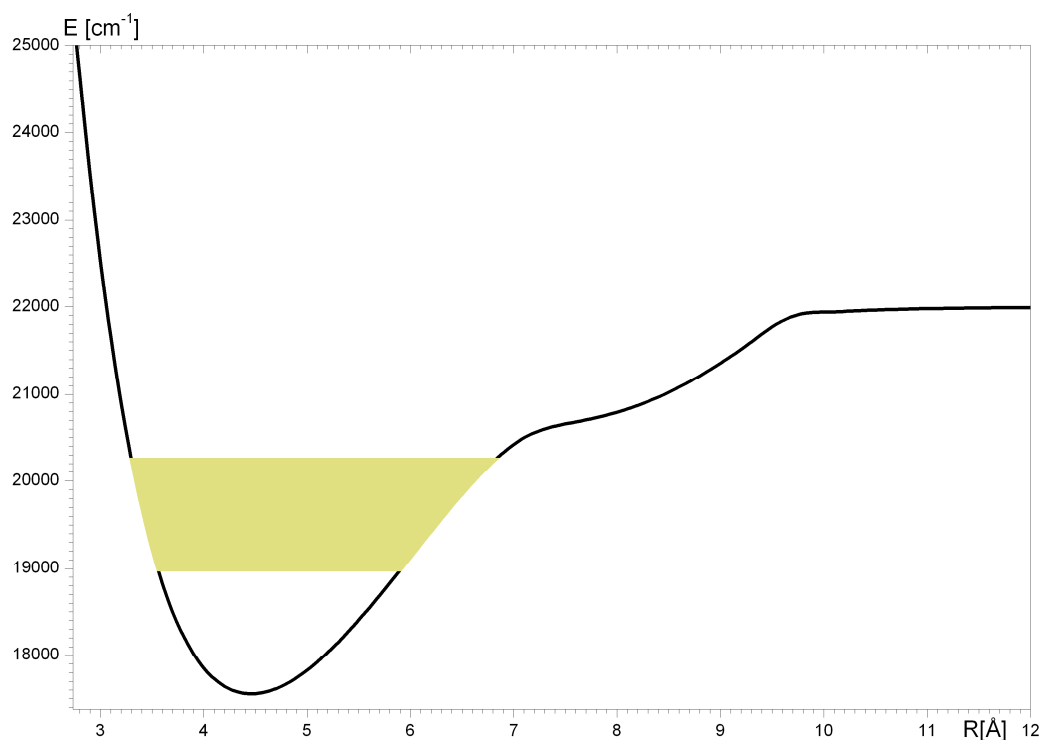
Badania metodą LIF przeprowadzono w Instytucie Optyki Kwantowej (Institut für Quantenoptik, IQO) w Hanowerze z wykorzystaniem wysokorozdzielczego spektrometru fourierowskiego Bruker IFS 120HR, zapewniającego pomiar położenia linii spektralnej z dokładnością 0,01 cm⁻¹.

Cząsteczki NaRb wytwarzane były w komórce pracującej w temperaturach z zakresu 550 – 600 K. Były one wzbudzane przez światło laserowe. W szczególności użyto następujących laserów: lasera Ar⁺ pracującego na linii 5145 Å zarówno w trybie wielomodowym, jak i jednomodowym oraz na linii 5017 Å, jednomodowego lasera Nd:YAG z podwajaczem częstości emitującego wiązkę o długości fali 5322 Å oraz jednomodowego, pierścieniowego lasera barwnikowego z barwnikiem Rhodamine 6G, pracującego w zakresie spektralnym ok. 576 – 590 nm. Rolę układu detekcyjnego pełnił spektrometr fourierowski Bruker IFS 120HR z fotopowielaczem Hamamatsu R928. Zarówno warunki pracy komórki, jak i długości fali laserów dobrano tak, aby w obserwacji dominowały linie NaRb, przy możliwie małym wkładzie od Na₂ oraz Rb₂.

Najbardziej selektywne było wzbudzenie światłem z lasera pierścieniowego – było to pojedyncze przejście X¹Σ⁺ → C¹Σ⁺ (ν' = 5). Druga harmoniczna lasera Nd:YAG wzbudzała 17 przejść do stanu C¹Σ⁺ w zakresie ν' = 21 ÷ 30. Z kolei laser Ar⁺ pracujący na linii 5145 Å wzbudzał 12 przejść do stanu C¹Σ⁺ w zakresie oscylacyjnych liczb kwantowych ν' = 32 ÷ 44. Linia 5017 Å, z lasera Ar⁺ wzbudzała jedynie przejście X¹Σ⁺ → C¹Σ⁺ (ν' = 46) i z powodu niskich czynników Francka–Condon pomiary na tej linii dostarczyły znacznie mniej informacji, niż w przypadku linii 5145 Å.

Źródłem dodatkowych linii w obserwowanych widmach były te pochodzące z poziomów obsadzanych zderzeniowo, co znacząco powiększyło zbiór danych zebranych w eksperymencie.

W trakcie pomiarów metodą LIF zaobserwowano w sumie energii 203 poziomów oscylacyjno–rotacyjnych z zakresu $\nu' = 21 \div 46$ i $J' = 4 \div 123$ i pojedynczy poziom (5,114), co nie jest obszernym zbiorem danych, jak na potrzeby standardowych analiz. Ponadto dane te obejmowały mocno ograniczony zakres poziomów oscylacyjnych. 66 z zaobserwowanych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych przypisano izotopowi $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$. Zakres otrzymanych danych z doświadczenia LIF przedstawiono na Rys. 6.4.

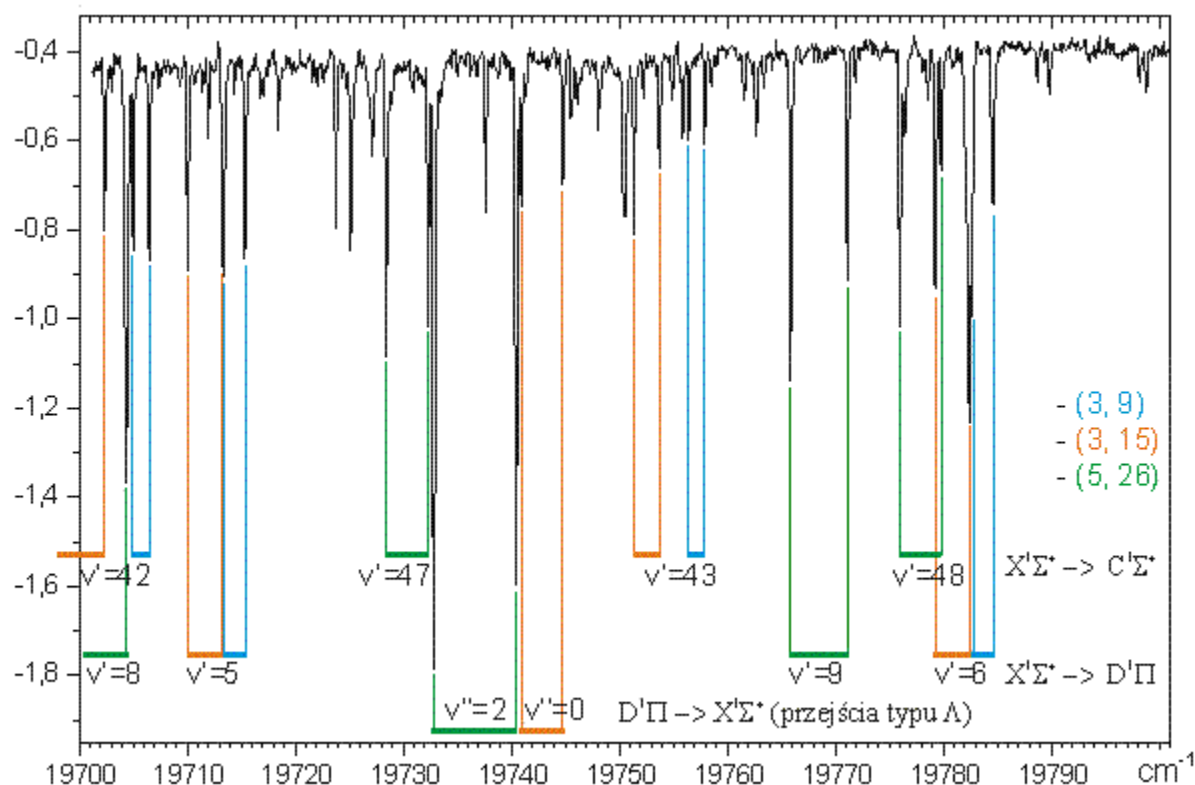


Rys. 6.4. Zakres, w jakim stan $C^1\Sigma^+$ został zbadany metodą LIF w Instytucie Optyki Kwantowej (Institut für Quantenoptik, IQO) w Hanowerze.

6.1.2 Badania metodą PLS

W celu uzupełnienia zbioru danych z metody LIF, podjęto badania stanu $C^1\Sigma^+$ metodą PLS w Instytucie Fizyki PAN, w których uczestniczyli m.in. współpracownicy z Hanoweru. Badania te przeprowadzono w obszarze spektralnym $16850 - 20300 \text{ cm}^{-1}$. Do pokrycia tego obszaru spektralnego światłem lasera pompującego użyto następujących barwników: Rhodamine 6G + Rhodamine B, Rhodamine 6G, Coumarine 540A, Coumarine 503. Jako wiązki próbkującej użyto wiązek z wielomodowego lasera Ar^+ pracującego na liniach 5145, 5017, 4964 i 4880 Å oraz jednomodowego lasera Ar^+ pracującego na linii 5145 Å. Pomiar przeprowadzono standardowo, dla obydwu polaryzacji wiązki pompującej.

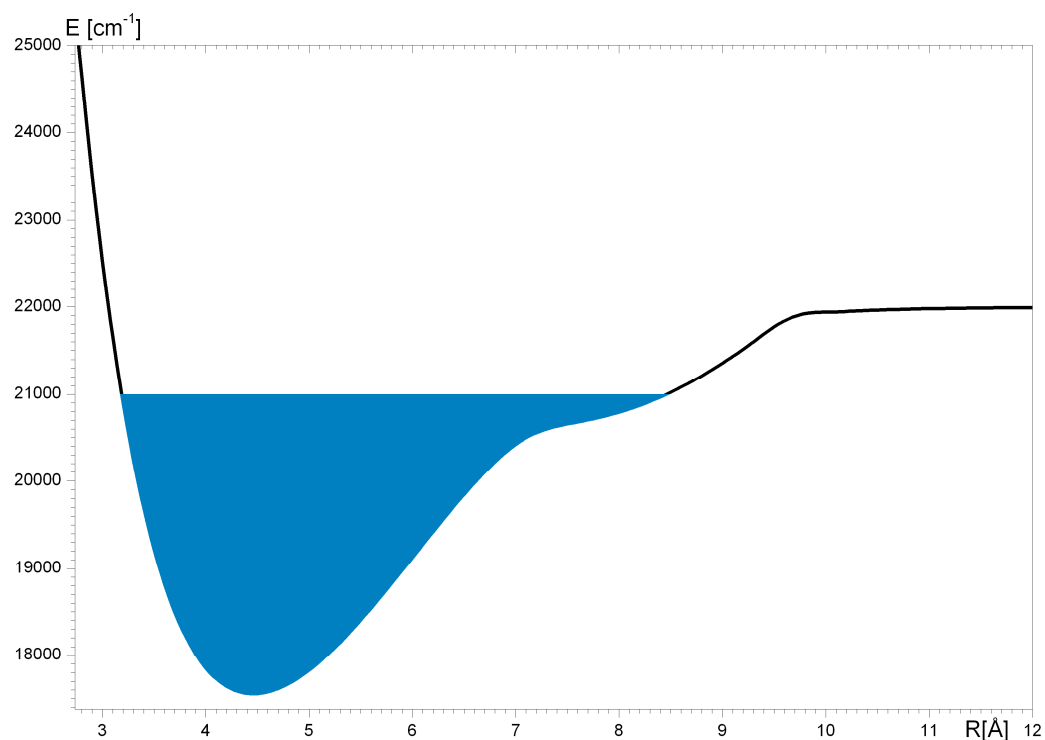
Przykładowe widmo obserwowane metodą polaryzacyjnego znakowania poziomów znajduje się na Rys. 6.5. Przedstawiono na nim fragment widma zarejestrowanego z wykorzystaniem wielomodowego lasera Ar^+ pracującego na linii 5145 Å.



Rys. 6.5. Wybrany fragment widma polaryzacyjnego z zaznaczonymi różnymi typami obserwowanych przejść w cząsteczce NaRb. Widmo zostało zarejestrowane przy użyciu wielomodowego lasera Ar⁺ pracującego na linii 5145 Å. Wiązka pompująca spolaryzowana była kołowo. Zaznaczono trzy progresje, z poziomów (3,9) (kolor jasnoniebieski), (3,15) (kolor pomarańczowy) i (5,26) (kolor zielony). Widoczne są wzbudzenia X'¹Σ⁺ → C'¹Σ⁺, X'¹Σ⁺ → D'¹Π oraz przejścia D'¹Π → X'¹Σ⁺ (przejścia w schemacie Λ).

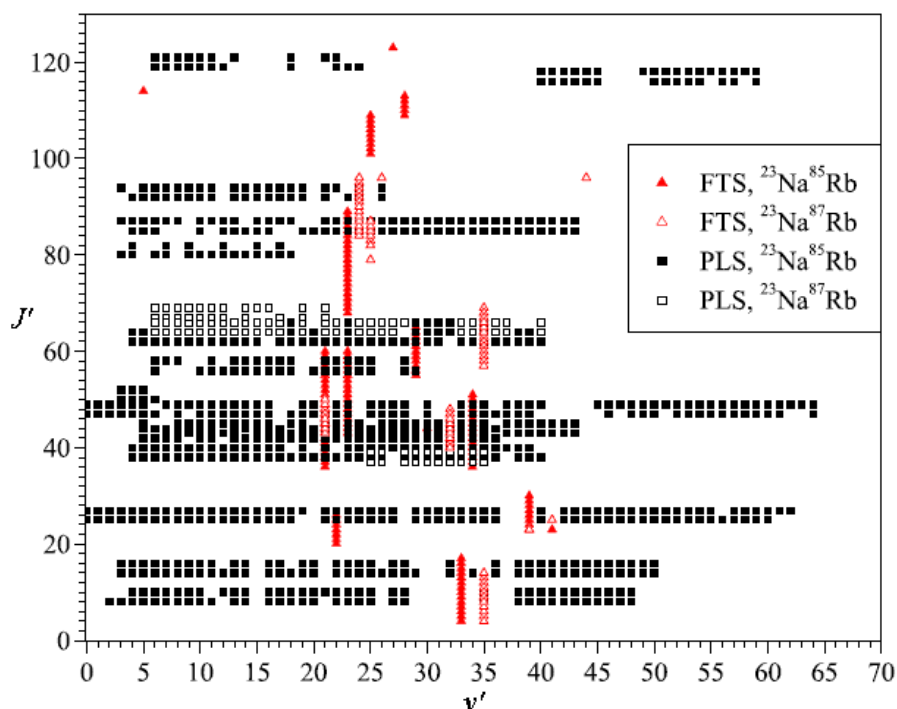
Obserwowane widma NaRb, oprócz przejść do stanu C'¹Σ⁺, zawierały również linie do stanu D'¹Π, który nie był przedmiotem badań tej pracy. Dodatkowo obserwowano przejścia w cząsteczkach Na₂ X'¹Σ⁺_g → A'¹Σ⁺_u, X'¹Σ⁺_g → B'¹Π_u, oraz przejścia B'¹Π_u → X'¹Σ⁺_g w schemacie Λ. Na Rys. 6.5 zaznaczono przejścia do stanu C'¹Σ⁺, D'¹Π, oraz przejścia D'¹Π → X'¹Σ⁺ (w schemacie Λ). Obecność tych dodatkowych linii wymagała bardzo prędkiego przesłania widm w celu identyfikacji tych właściwych, odpowiadających przejściom X'¹Σ⁺ → C'¹Σ⁺. Dlatego w celu ułatwienia tego zadania zastosowano też jednomodowy laser Ar⁺ jako próbkujący (laser został zmonodowany przez wstawienie etalonu wewnątrz rezonatora). Zastosowanie lasera jednomodowego pozwoliło znacząco ograniczyć liczbę znakowanych poziomów, co uprościło widma. Dzięki temu wyeliminowano również przejścia pochodzące od cząsteczek Na₂. Stosunkowo duża moc lasera jednomodowego (ponad 100 mW) w połączeniu z małą szerokością spektralną wiązki pozwoliły na obserwację przejść do poziomów oscylacyjnych o małych wartościach czynników Francka–Conдона, których nie udało się zaobserwować z wykorzystaniem lasera wielomodowego. W doświadczeniu PLS zaobserwowano 957 poziomów oscylacyjno–rotacyjnych w stanie C'¹Σ⁺ cząsteczki NaRb, układających się w 17 progresji, z czego 94 poziomy (3 progresje) zostały przypisane

izotopomerowi $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$. Na Rys. 6.6. przedstawiono schematycznie zakres danych otrzymanych w doświadczeniu polaryzacyjnym. Z kolei na Rys. 6.7 przedstawiono pełen zakres danych otrzymanych dla stanu $C^1\Sigma^+$ zarówno metodą obserwacji fluorescencji, jak i polaryzacyjnego znakowania poziomów. Pełen zakres obejmuje 1161 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w zakresie liczb kwantowych $\nu' = 0 \div 64$ i $J' = 4 \div 123$, w tym 160 poziomów przypisanych izotopomerowi $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$.

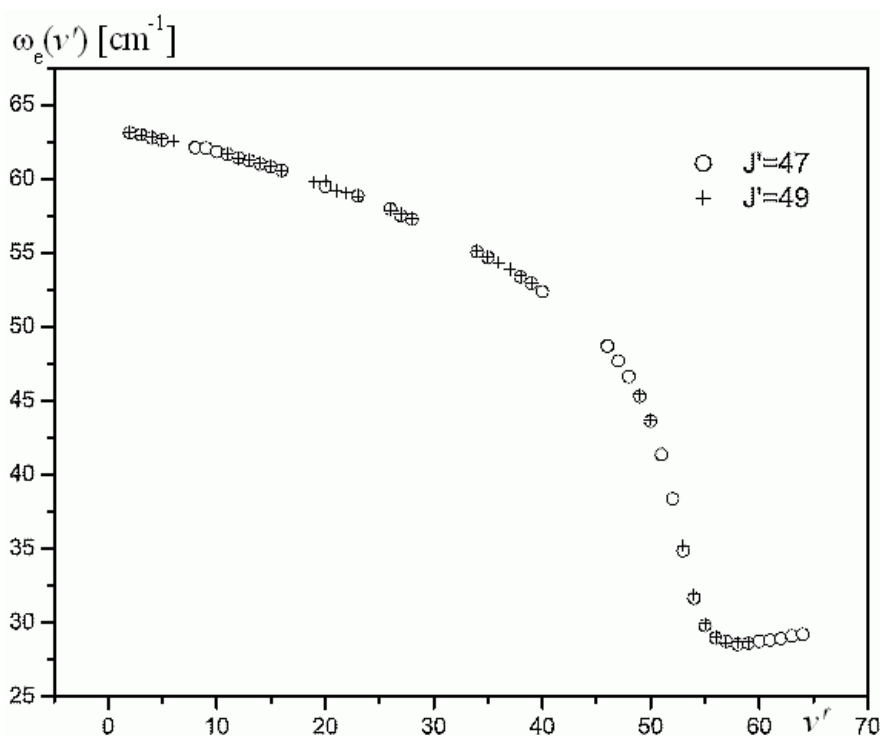


Rys. 6.6. Zakres danych doświadczalnych dla stanu $C^1\Sigma^+$ zebranych metodą PLS.

Należy zwrócić uwagę, że poziomy o $\nu' > 46$ leżą w obszarze szelfu. Widać to szczególnie, analizując zmianę stałej oscylacyjnej w funkcji oscylacyjnej liczby kwantowej, przedstawioną na Rys. 6.8. Następuje wyraźna zmiana wartości stałej oscylacyjnej dla poziomów o $\nu' > 46$ od ok. 50 cm^{-1} dla $\nu' = 45$ do ok. 27 cm^{-1} dla $\nu' = 55$. Dla poziomów o $\nu' > 55$ stała ta ponownie rośnie, co związane jest z krzywizną potencjału w tym obszarze.



Rys. 6.7. Zakres zebranych danych doświadczalnych do stanu $C^1\Sigma^+$. Czerwonymi trójkątami oznaczono dane otrzymane w doświadczeniu LIF, czarnymi kwadratami zaznaczono dane z doświadczenia PLS w IF PAN.



Rys. 6.8. Zmiana stałej oscylacyjnej w funkcji oscylacyjnej liczby kwantowej na przykładzie najdłuższej zaobserwowanej progresji znakowanej z poziomu (6,48).

Jak wspomniano we wstępie, w obszarze szelfu może zmieniać się dipolowy moment przejścia. Jak to zostało pokazane przez M. Aymara i O. Dulieu ([93], [94]), w stanie $C^1\Sigma^+$ związane jest to ze zmianą charakteru wiązania z kowalencyjnego na jonowy i z powrotem na kowalencyjny. Dipolowy moment przejścia ma wpływ na czynniki Francka–Condon dla

przejsć do tego obszaru. To powoduje zmniejszenie się prawdopodobieństwa przejść do poziomów leżących w obszarze szelfu, przez co przejścia takie są znacznie trudniejsze do zaobserwowania. Ich doświadczalna obserwacja w doświadczeniu PLS możliwa była dopiero po zastosowaniu jednomodowego lasera próbkującego.

Dokładność wyznaczenia położenia obserwowanych linii wynosi $0,01 \text{ cm}^{-1}$ dla danych otrzymanych z LIF i $0,07 \text{ cm}^{-1}$ dla danych z doświadczenia PLS.

W trakcie doświadczeń nie zaobserwowano silnych zaburzeń lokalnych. Dla pojedynczych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych obserwowane były odchylenia przekraczające $0,25 \text{ cm}^{-1}$ i te poziomy były odrzucane z procedury dopasowywania zgodnie z dyskusją w §1.7.1.

6.2 Opracowanie otrzymanych danych doświadczalnych

Stan $C^1\Sigma^+$ jest stanem o nieregularnej krzywej energii potencjalnej. Dlatego też do jego pełnej charakterystyki użyto metody IPA. W okolicach minimum potencjału krzywa energii potencjalnej jest regularna i może ona zostać opisana przy pomocy współczynników Dunhama.

Charakterystyka stanu $C^1\Sigma^+$ została przeprowadzona w dwóch etapach:

- 1) w pierwszym etapie uwzględniono dane dla części średniozasięgowej potencjału ($R = 3,3 \div 6,7 \text{ \AA}$). Dla danych z tego obszaru dopasowano współczynniki Dunhama i wyznaczono krzywą energii potencjalnej metodą RKR
- 2) w drugim etapie uwzględniono pozostałe dane doświadczalne, tj. dane dla części nieregularnej (dla $R > 6,7 \text{ \AA}$). Wykorzystując metodę IPA opracowano krzywą energii potencjalnej dla stanu $C^1\Sigma^+$ odtwarzającą wszystkie zaobserwowane poziomy oscylacyjno–rotacyjne.

Pierwszy etap opracowywania danych objął poziomy oscylacyjno–rotacyjne z zakresu $v' = 0 \div 40$ i $J' = 8 \div 121$. W tym obszarze krzywa energii potencjalnej jest regularna i opis współczynnikami Dunhama jest możliwy, a wyznaczone współczynniki mają fizyczne znaczenie stałych cząsteczkowych. Współczynniki Dunhama wyznaczono w oparciu o 950 energii poziomów oscylacyjno–rotacyjnych. Wyznaczone współczynniki przedstawiono w Tab. 6.1. Te 14 współczynników umożliwia odtworzenie położenia 846 poziomów (w tym 94 izotopowych) ze średnim odchyleniem wynoszącym $0,063 \text{ cm}^{-1}$, co jest zgodne w granicach błędu z doświadczeniem. Dla pozostałych 104 poziomów odchylenia pomiędzy pozycją zmierzoną a przewidzianą są większe niż $0,25 \text{ cm}^{-1}$ i poziomy te zostały odrzucone z dalszej analizy jako zaburzone. Stałe z Tab. 6.1 umożliwiają proste i szybkie obliczenie energii

poziomów oscylacyjno–rotacyjnych w tym obszarze, bez konieczności numerycznego rozwiązywania radialnego równania Schrödingera, ale ich zastosowanie jest ograniczone do części regularnej krzywej energii potencjalnej. Korzystając z tych współczynników Dunhama zbudowano krzywą energii potencjalnej metodą RKR.

Drugi etap opracowywania danych objął poziomy oscylacyjne o $v' > 40$. W tym obszarze potencjał staje się nieregularny (znacząco różni się od krzywej Morse'a) i do znalezienia odpowiedniej krzywej energii potencjalnej wykorzystano metodę IPA .

Współczynnik	Wartość [cm^{-1}]
$T_{e^+} Y_{00}$	17568,128
Y_{10}	63,6019
Y_{20}	$-4,156 \times 10^{-2}$
Y_{30}	$-2,2266 \times 10^{-3}$
Y_{40}	$3,0505 \times 10^{-5}$
Y_{50}	$-3,383 \times 10^{-7}$
Y_{01}	$4,579804 \times 10^{-2}$
Y_{11}	$-1,3316 \times 10^{-4}$
Y_{21}	$-1,195 \times 10^{-6}$
Y_{31}	$4,089 \times 10^{-8}$
Y_{41}	$-8,097 \times 10^{-10}$
Y_{02}	$-9,1916 \times 10^{-8}$
Y_{12}	$9,417 \times 10^{-10}$
Y_{22}	$-2,788 \times 10^{-11}$

Tab. 6.1. Współczynniki Dunhama dla stanu $C^1\Sigma^+$, z zakresu $v' = 0 \div 40$, $J' = 8 \div 121$.

Metoda IPA wymaga zapostulowania potencjału startowego. W przypadku stanu $C^1\Sigma^+$ taką rolę pełniła krzywa będąca połączeniem krzywej RKR (w części średniozasięgowej, tj. dla $R = 3,3 \div 6,7 \text{ \AA}$) i odpowiednio przesuniętej krzywej teoretycznej zmodyfikowanej potencjałem różnicowym (§3.2). Procedurę IPA zastosowano do pełnego zakresu danych, dopasowując całą krzywą, tj. zarówno część poprzednio opisaną krzywą RKR, jak i obszar szelfu. W części długozasięgowej krzywa energii potencjalnej opisywana była współczynnikami C_n [83]. Dopasowanie przeprowadzono metodą ważoną, co pozwoliło na poprawne uwzględnienie danych otrzymanych z różną dokładnością (pomiaru LIF i PLS).

Wynikiem przeprowadzonej procedury dopasowania jest wyznaczona krzywa energii potencjalnej, opisująca 1161 poziomów oscylacyjno–rotacyjnych (1001 poziomów dla izotopomeru $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$ i 160 dla $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$) ze średnim odchyleniem $0,037 \text{ cm}^{-1}$ dla danych z doświadczenia PLS i $0,0083 \text{ cm}^{-1}$ dla danych z doświadczenia LIF. W części długozasięgowej

stan $C^1\Sigma^+$ scharakteryzowany został współczynnikami C_6 i C_8 pochodzącymi z obliczeń teoretycznych oraz współczynnikiem C_{10} , dopasowywanym wraz z umownym punktem sklejenia części opisywanej siatką punktów oraz części opisywanej współczynnikami C_n w celu otrzymania gładkiej krzywej energii potencjalnej. Współczynniki C_6 i C_8 nie były dopasowywane, gdyż otrzymane dane doświadczalne nie obejmują części długi zasięgowej potencjału w stopniu wystarczającym dla jednoznacznego wyznaczenia tych współczynników. W tej sytuacji jedynym rozwiązaniem jest przyjęcie wartości teoretycznych.

R [Å]	V(R) [cm ⁻¹]	R [Å]	V(R) [cm ⁻¹]
2,6000	27339,156	5,7188	18627,109
2,7190	25761,642	5,8799	18856,610
2,8380	24277,932	6,0410	19091,257
2,9570	22970,966	6,2020	19326,105
3,0760	21903,509	6,3631	19557,231
3,1950	21024,166	6,5241	19780,173
3,3140	20270,612	6,6852	19990,929
3,4330	19631,429	6,8462	20183,582
3,5519	19105,284	7,0073	20350,560
3,6709	18678,278	7,2342	20519,818
3,7899	18338,747	7,4612	20608,871
3,9089	18075,017	7,6881	20666,835
4,0278	17876,402	7,9151	20728,386
4,1468	17733,865	8,1420	20807,328
4,2658	17639,271	8,5707	21017,979
4,3848	17585,876	8,9993	21330,484
4,5038	17568,111	9,4280	21740,865
4,6228	17581,281	9,8567	21910,956
4,7418	17621,977	10,2853	21950,712
4,8815	17699,640	10,7140	21968,140
5,0209	17805,681	11,1427	21976,325
5,1605	17936,028	11,5700	21980,261
5,3001	18086,687	12,0000	21982,330
5,4397	18254,406	12,4300	21983,475
5,5793	18435,788		

Tab. 6.2. Krzywa energii potencjalnej dla stanu $C^1\Sigma^+$ otrzymana metodą IPA obowiązująca w zakresie $R = 2,7 \div 12,11$ Å.

Stabelaryzowana krzywa energii potencjalnej została podana w Tab. 6.2. W Tab. 6.3 przedstawiono współczynniki C_n [83] i najważniejsze stałe dla stanu $C^1\Sigma^+$. Potencjał w części krótko- i średniozasięgowej został scharakteryzowany przy pomocy siatki 49 punktów. W celu obliczenia wartości potencjału dla dowolnej odległości międzyjądrowej, punkty siatki należy połączyć funkcjami sklejanymi trzeciego stopnia [59].

Punkt sklejania	12,11009 Å
C_6	$-2,429 \times 10^6 \text{ Å}^6/\text{cm}$
C_8	$2,1416 \times 10^9 \text{ Å}^8/\text{cm}$
C_{10}	$9,36942 \times 10^9 \text{ Å}^{10}/\text{cm}$
D_e	21986,672 cm^{-1}
T_e	17568,054 cm^{-1}
R_e	4,511 Å

Tab. 6.3. Stałe C_n charakteryzujące potencjał w obszarze $R > 12,11 \text{ Å}$ [83]; stałe cząsteczkowe odpowiadające minimum potencjału wyznaczonego w tej pracy.

6.3 Dyskusja i podsumowanie otrzymanych wyników dla stanu $C^1\Sigma^+$

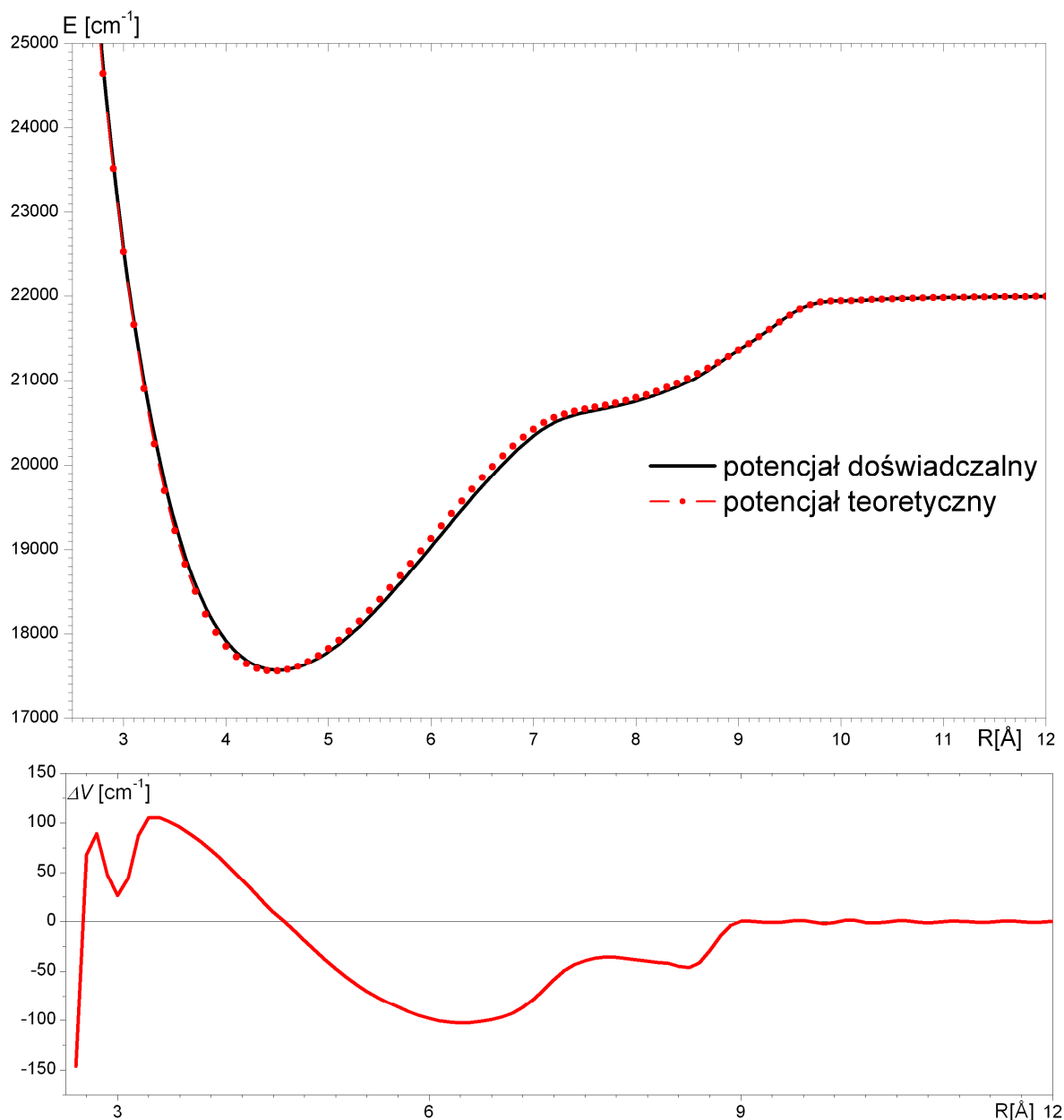
Dane zebrane w wyniku doświadczeń LIF i PLS pokrywają ok. 77% głębokości studni potencjału. Energia najwyższego zaobserwowanego poziomu oscylacyjnego $v' = 64$ wynosi $20922,58 \text{ cm}^{-1}$. Ponieważ energia dysocjacji stanu $C^1\Sigma^+$ (związana z asymptotą atomową $\text{Na } 3P_{1/2} + \text{Rb } 5S_{1/2}$) wynosi $21986,672 \text{ cm}^{-1}$, najwyższy zaobserwowany poziom oscylacyjny leży 1064 cm^{-1} poniżej granicy dysocjacji. Jego klasyczne punkty zwrotne wynoszą 3,2 oraz 8,4 Å. Punkty te wyznaczają zakres stosowalności wyznaczonej krzywej energii potencjalnej. Wykorzystując wyznaczoną krzywą można policzyć, że studnia potencjału mieści 104 poziomy oscylacyjne.

Na Rys. 6.9. przedstawiono porównanie krzywej PEC wyznaczonej doświadczalnie z krzywą teoretyczną [73] zmodyfikowaną potencjałem różnicowym. Widać niezłą zgodność obydwu krzywych, chociaż można zauważyć różnicę $0,1 \text{ Å}$ pomiędzy położeniami równowagi (krzywa teoretyczna ma punkt równowagi bliżej, niż doświadczalna), oraz, że obszar szelfu dla krzywej teoretycznej leży wyżej, niż zaobserwowano.

Biorąc pod uwagę skalę Rys. 6.9, różnice te są znaczące i gdyby na podstawie krzywych teoretycznych wyznaczać położenie linii widmowych, to mogłyby się one różnić od obserwowanych o kilkadziesiąt cm^{-1} lub więcej.

Klasyczny zewnętrzny punkt zwrotny najwyższego zaobserwowanego poziomu oscylacyjnego $8,4 \text{ Å}$ leży znacznie bliżej, niż promień Le Roy'a (ok. $11,8 \text{ Å}$). To oznacza, że dopasowany współczynnik C_{10} oraz punkt sklejania są jedynie parametrami numerycznymi. Współczynniki C_6 i C_8 nie podlegały dopasowaniu i założono ich teoretycznie obliczone wartości [83] wychodząc z założenia, że są one bliższe prawdziwym niż te, które można by wyznaczyć z danych doświadczalnych obejmujących obszar znacznie poniżej promienia Le Roy'a. W szczególności, tak dopasowane współczynniki nie pozwoliłyby stwierdzić, że wartość współczynnika C_6 jest mniejsza od zera (zgodnie z [83]), co w konsekwencji

powoduje występowanie niewielkiej bariery ($2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) potencjału na odległości ok. 34,5 Å.



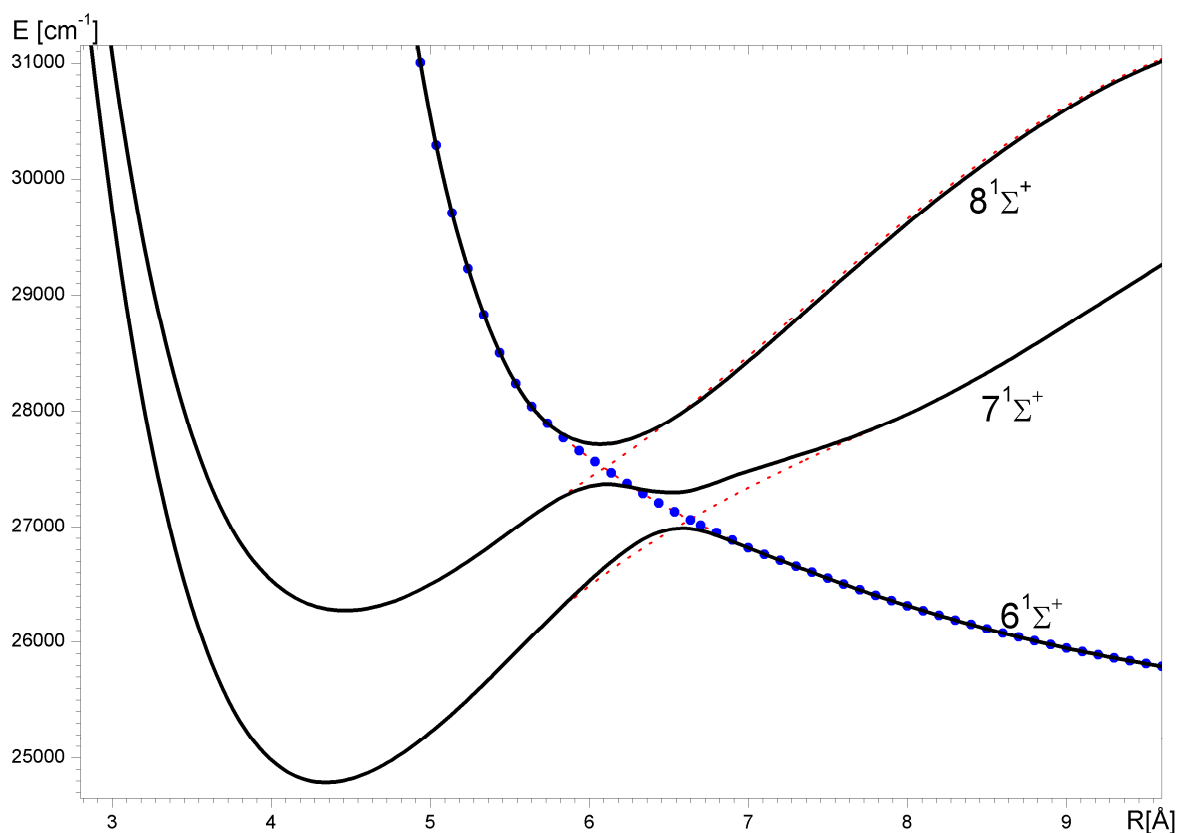
Rys. 6.9. Porównanie doświadczalnej i teoretycznej krzywej energii potencjalnej dla stanu $C^1\Sigma^+$; poniżej wykreślono zależność funkcji $\Delta V(R) = V_{\text{dośw}} - V_{\text{teor}}$.

Obecność obszaru szelfu w stanie $C^1\Sigma^+$ znacznie zwiększa zasięg potencjału w tym obszarze. Stąd też nasuwa się pytanie, czy stan ten może znaleźć zastosowanie w badaniach nad fotoasocjacją jako stan wiążący swobodne atomy w cząsteczkę. Dr Horst Knöckel przeprowadził obliczenia prawdopodobieństwa i wydajności takiego procesu [94] w porównaniu z analogicznym procesem wykorzystującym stan $A^1\Sigma^+$. Obliczenia przeprowadzono przy założeniu zderzeń dwóch atomów w stanie podstawowym, znajdujących się w stanie $l = 0$ i o energii translacyjnej rzędu 140 μK (10^{-3} cm^{-1}). Przejście

optyczne prowadzi do powstania cząsteczki w stanie C¹Σ⁺ i J' = 1. Obliczenia przeprowadzono dla różnych końcowych poziomów oscylacyjnych (ν' = 61 ÷ 101). Obliczona maksymalna wydajność procesu fotoasocjacyjnego zachodzi dla poziomie ν' = 100 leżącego 11,56 cm⁻¹ poniżej asymptoty atomowej i wynosi 314 s⁻¹. Dla niżej leżących poziomów wydajność maleje, jednakże w obszarze szelfu ponownie wzrasta i dla poziomie ν' = 61 (obserwowalnego doświadczalnie) wynosi 34 s⁻¹. Obliczone prawdopodobieństwa nie są zbyt obiecujące – dla porównania, wydajność analogicznego procesu fotoasocjacyjnego z wykorzystaniem stanu A¹Σ⁺ jest o rząd wielkości większa, niż dla poziomie ν' = 100 w stanie C¹Σ⁺ [95].

Rozdział 7. Stan $6^1\Sigma^+$

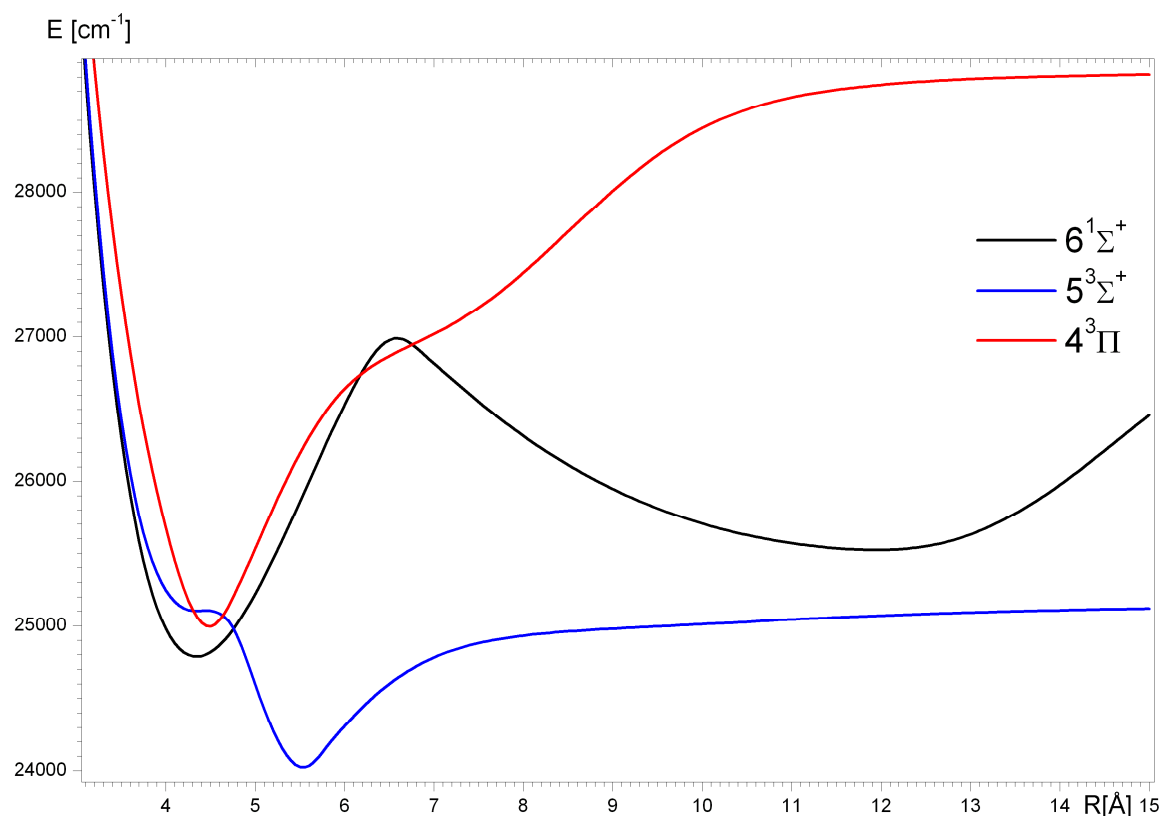
W odróżnieniu od badanych poprzednio stanów elektronowych $B^1\Pi$ i $C^1\Sigma^+$, stan $6^1\Sigma^+$ leżący w obszarze bliskiego nadfioletu nie był wcześniej obserwowany. Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi [73], jego dno przypada na około 24700 cm^{-1} . Stan ten jest interesujący ze względu na oddziaływanie głównie z blisko leżącym stanem $7^1\Sigma^+$ (Rys. 7.1) co powoduje, że ma on nieregularną krzywą energii potencjalnej z dwoma minimami (Rys. 7.2).



Rys. 7.1. Teoretycznie obliczone krzywe energii potencjalnych stanu $6^1\Sigma^+$ i blisko leżących stanów trypletowych, które mogą odpowiadać za występowanie zaburzeń lokalnych [73].

Taka krzywa jest wynikiem antyprzecięcia stanów o tej samej symetrii $^1\Sigma^+$ omówionego w §1.7.2. Na Rys. 7.1 przedstawiono obliczony teoretycznie przebieg potencjałów dla stanów $6^1\Sigma^+$ oraz $7^1\Sigma^+$ [73] i zaznaczono (w celach poglądowych) hipotetyczny (tu narysowany „odręcznie”) przebieg diabatycznych krzywych energii potencjalnej, które są źródłem złożonego kształtu krzywych dla stanów $6^1\Sigma^+$ oraz $7^1\Sigma^+$. Jak się okazuje, do otrzymania adiabatycznego potencjału stanów $6^1\Sigma^+$ i $7^1\Sigma^+$ niezbędne jest uwzględnienie trzech krzywych diabatycznych. Ponieważ nie dysponujemy odpowiednimi obliczeniami teoretycznymi, możemy jedynie stwierdzić, że stany odpowiadające tym

krzywym mają symetrię $^1\Sigma^+$ i najprawdopodobniej jeden z nich jest stanem jonowym (zaznaczonym na niebiesko na Rys. 7.1), który w przypadku dimerów heterojądrowych ma właśnie taką symetrię [96]. Zarówno badanie eksperymentalne, jak i analiza otrzymanych widm w przypadku stanów nieregularnych jest złożona i zazwyczaj wieloetapowa ([96],[97]).



Rys. 7.2. Teoretycznie obliczone [73] krzywe energii potencjalnych dla stanów $6^1\Sigma^+$, $7^1\Sigma^+$, oraz hipotetyczna krzywa dla stanu $8^1\Sigma^+$ (zaznaczone na czarno). Nieregularny kształt krzywych jest wynikiem antyprzebiegów odpowiednich stanów adiabatycznych (których hipotetyczny przebieg zaznaczono czerwonymi, przerywanymi liniami). Na niebiesko zaznaczono krzywą stanu jonowego.

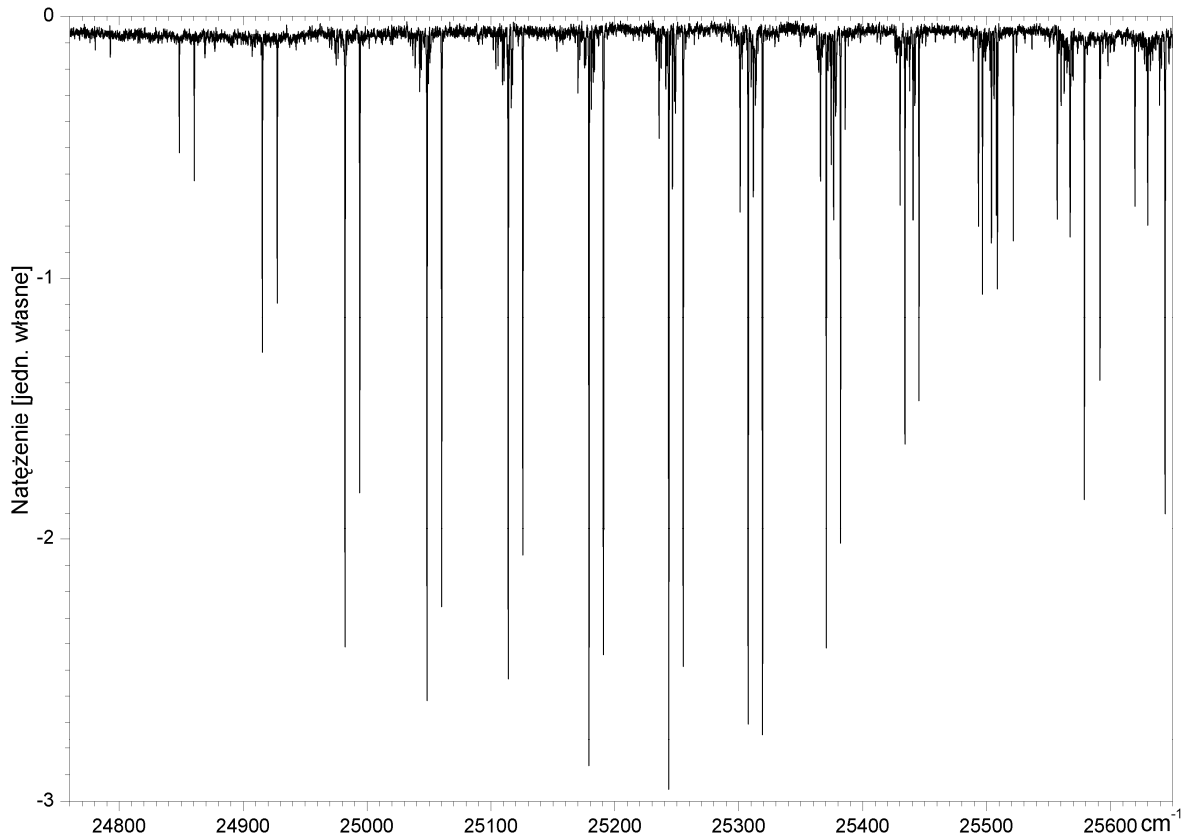
W doświadczeniu zazwyczaj udaje się zaobserwować przejścia do poziomów znajdujących się w wewnętrznym minimum i czasem ([96],[97]) do stanów leżących powyżej bariery wewnętrznej. Decydują o tym czynniki Francka–Condon, które najczęściej eliminują z bezpośredniej obserwacji stany z jednego z minimów (najczęściej zewnętrznego). Dodatkowo często można zaobserwować silny wpływ zmian dipolowego momentu przejścia na natężenie rejestrowanych linii widmowych – takie zmiany momentu przejścia mogą być skorelowane z zaburzeniem globalnym, które jest oznaką „wymieszania” stanów. Nawet wówczas, gdy obserwowane są przejścia tylko do wewnętrznej studni potencjału, analiza i interpretacja (przyporządkowanie linii) jest znacznie trudniejsza, niż w przypadku stanów regularnych. Jest to spowodowane tym, że w pobliżu bariery potencjał różni się od typowego Morse’o-podobnego i charakterystyczne regularności w położeniach linii spektralnych mogą być trudne do spostrzeżenia. Dlatego też, w przypadku stanów o dwóch minimach, bardzo

istotne jest otrzymanie możliwie „czystych” widm (tj. widm pozbawionych linii pochodzących od innych stanów, bądź innych cząsteczek). Sytuacja, jaka ma miejsce w przypadku stanu $6^1\Sigma^+$, jest pod tym względem bardzo korzystna, gdyż w obszarze energetycznym, w którym jest on badany, nie występują silne widma cząsteczki Na_2 . Jako że w procesie wytwarzania cząsteczek NaRb powstają również dimery Rb_2 i Na_2 , badając cząsteczki NaRb zawsze należy „odfiltrować” te niepożądane, a zostawić w analizie linie właściwe, tj. pochodzące od NaRb . W przypadku stanów nieregularnych jest to trudniejsze, dlatego też otrzymanie „czystych” widm wzbudzeń do stanu $6^1\Sigma^+$ były bardzo pożądane. Tym bardziej, że w sąsiedztwie stanu $6^1\Sigma^+$ znajdują się dwa stany trypletowe $5^3\Sigma^+$ i $4^3\Pi$ (Rys. 7.2), które odpowiadają za zaobserwowane zaburzenia lokalne. Szczęśliwie, zaburzenia te dotyczyły tylko małej liczby z zaobserwowanych poziomów i mogły być stosunkowo łatwo rozpoznane.

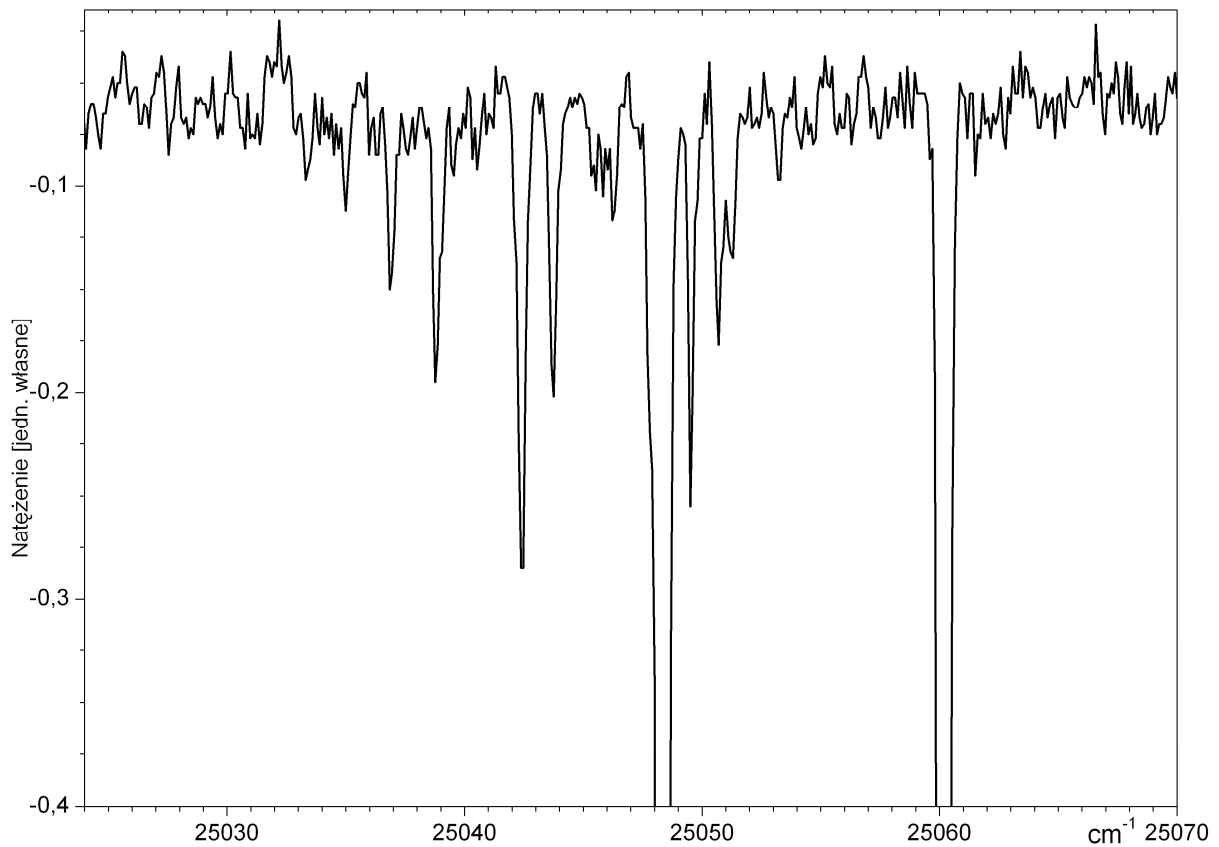
7.1 Szczegóły doświadczenia

Obserwacje widm wzbudzeń do stanu $6^1\Sigma^+$ przeprowadzono w zakresie 24100 – 26500 cm^{-1} . Jako lasera próbkującego użyto lasera Ar^+ pracującego wielomodowo na liniach 4765, 4880, 4965, 5017 i 5145 Å oraz jednomodowo na linii 5145 Å. Aby pokryć badany obszar spektralny, w laserze pompującym użyto kolejno różnych barwników i ich mieszanek: POPOP+DPS+PBBO, PBBO, BBQ, Butyl-PBD (§4.2). Przykładowy fragment widma polaryzacyjnego przedstawiono na Rys. 7.3. Widmo to zostało zarejestrowane w zakresie spektralnym 24750 – 25650 cm^{-1} , przy użyciu wiązki próbkującej o długości fali 4880 Å. Wiązka pompująca była spolaryzowana kołowo. Wyraźnie widać najniżej leżące poziomy oscylacyjne stanu $6^1\Sigma^+$, począwszy od $\nu' = 2$. Poziomem znakowanym dla przejścia o najsilniejszych liniach był poziom (1,63). Równoległe obserwowano w tym obszarze progresje znakowane z poziomów (0,57) oraz (1,37). Pochodzące od tych znakowań linie miały mniejsze natężenie niż linie znakowane z poziomu (1,63) – odpowiada im „trawka” na Rys. 7.3. Oczywiście te słabe linie również były przedmiotem analizy, a ich położenie można odczytać równie dokładnie, jak tych najsilniejszych, co widać na Rys. 7.4 przedstawiającym odpowiednio powiększony fragment widma.

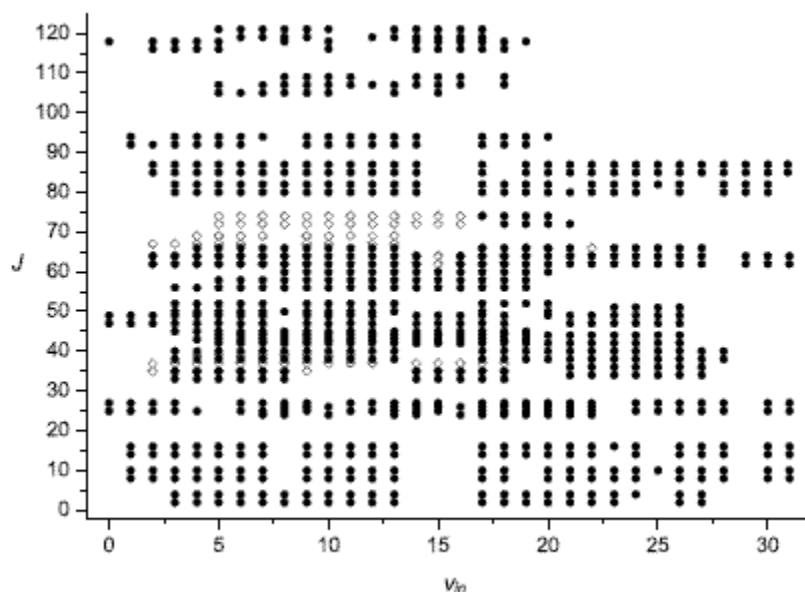
W rezultacie wykonania całego cyklu pomiarów udało się zgromadzić obszerny zbiór danych, przedstawiony na Rys. 7.5. Jak widać, zawiera on również dane dla izotopomeru $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$, co umożliwiło jednoznaczne przypisanie numeracji oscylacyjnej (§1.6). Pomimo pokrycia dużego obszaru liczb oscylacyjnych $\nu' = 0 \div 31$ i rotacyjnych $J' = 2 \div 121$, wszystkie zaobserwowane poziomy przypisano wewnętrznej studni potencjału.



Rys. 7.3. Widmo polaryzacyjne do stanu $6^1\Sigma^+$, zarejestrowane przy użyciu wiązki próbkującej o długości fali 4880Å. Wiązka pompująca spolaryzowana była kołowo. Najsilniejsze sygnały pochodzą od progresji znakowanej z poziomu (1,63). Słabsze progresje pochodzą od znakowań z poziomów (0,57) i (1,37).



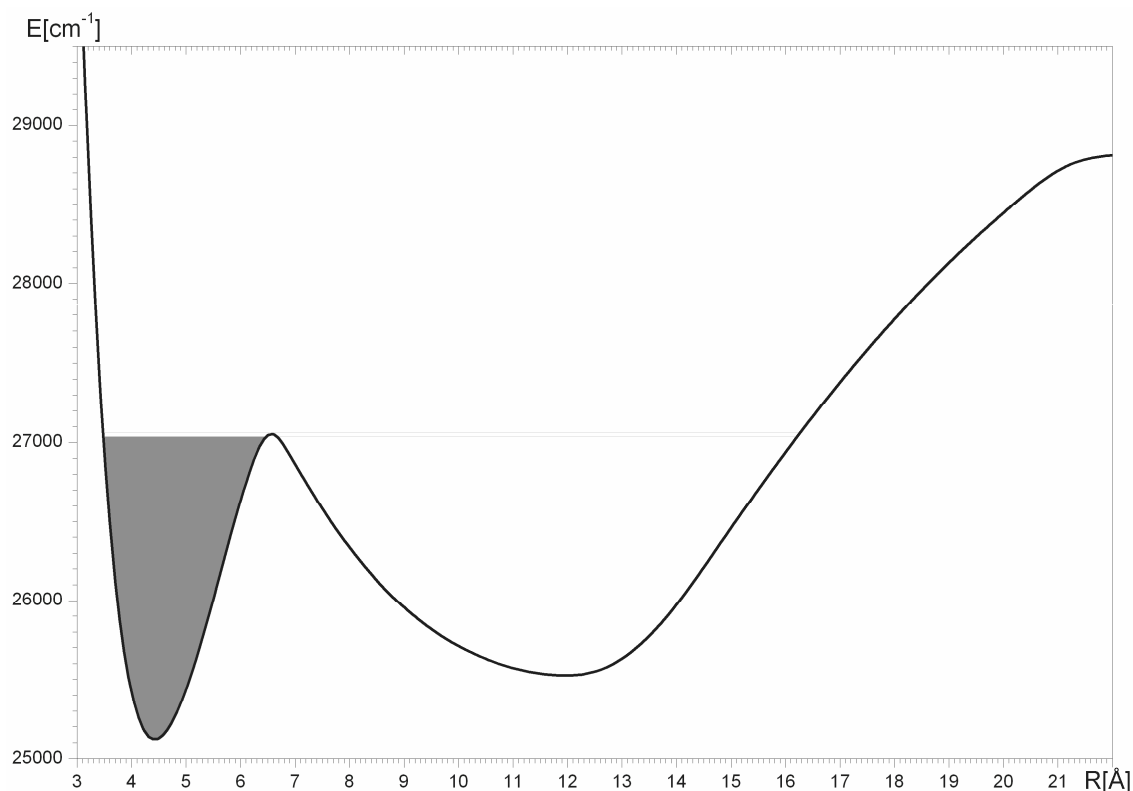
Rys. 7.4. Powiększony fragment Rys. 7.3 przedstawiający linie wzbudzenia do stanu $6^1\Sigma^+$ z poziomów (0,57) i (1,39).



Rys. 7.5. Zakres danych doświadczalnych dla stanu $6^1\Sigma^+$. Kółkami pełnymi zaznaczono dane zebrane dla izotopu $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$, kółkami otwartymi - dla izotopu $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$. W sumie dane zawierają energie 941 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych.

Podjęmowano też próby zaobserwowania poziomów leżących powyżej bariery. Polegały one na zastosowaniu jednomodowego lasera Ar^+ oraz lasera Ar^+ dużej mocy (Coherent Innova) w roli lasera próbującego. Jednomodowy laser Ar^+ (ILA 120-1 z etalonem wewnętrznym, długość fali 5145 \AA , typowa moc wyjściowa ok. 100 mW) pozwala na bardzo dokładne dostrojenie się do pożądanego przejścia znakującego. Jednocześnie wąska spektralnie wiązka znakuje najczęściej tylko jedno przejście, w efekcie pozwalając na wykorzystanie pełnej mocy wiązki do obserwacji anizotropii próbki dla znakowanego przejścia cząsteczkowego. Z kolei laser dużej mocy (Coherent Innova 200, moc $200 \text{ mW} \div 10 \text{ W}$) charakteryzuje się szerszą spektralnie linią laserową, niż stosowany w pomiarach ILA 120 pracujący w reżimie wielomodowym. Jest to więc sytuacja skrajnie odmienna od opisanej wyżej z laserem jednomodowym. Pomysł zastosowania takiego lasera wynikał z przypuszczenia, iż szersza spektralnie wiązka laserowa pozwoli na oznakowanie większej liczby wzbudzeń, wśród których znajdą się takie, które, dzięki korzystnym wartościom czynników Francka-Condona, mogłyby pozwolić na obserwację poziomów leżących ponad barierą oddzielającą obie studnie potencjału. Jednakże zarówno przy użyciu lasera jednomodowego, jak i lasera dużej mocy otrzymywano widma wzbudzeń jedynie do $v' = 31$; powyżej widoczne były tylko progresje do leżącego w tym samym rejonie spektralnym stanu $4^1\Pi$. Najprawdopodobniej z powodu małych wartości czynników Francka-Condona i być może małego dipolowego momentu przejścia (nie ma odpowiednich obliczeń teoretycznych) nie udało się zaobserwować progresji, które jednoznacznie można by przypisać przejściom do stanu powyżej bariery. Na Rys. 7.6 zaznaczono obszar potencjału,

który został pokryty danymi doświadczalnymi i które są przedmiotem dalszej analizy. Na te dane składają się 32 progresje oscylacyjne, których analiza pozwoliła przypisać 829 linii pochodzących od przejść ze stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ do stanu $6^1\Sigma^+$ w izotopomerze $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$ i 112 linii w izotopomerze $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$. W sumie analizie poddano 941 linii. Na podstawie ich położenia oraz precyzyjnych stałych stanu podstawowego [35] wyznaczono 901 energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych w stanie $6^1\Sigma^+$ z dokładnością $0,07\text{ cm}^{-1}$. W wyniku omówionych dalej analiz, z tego zestawu danych odrzucono 62 poziomy, jako że wykazywały odchylenia znacznie przekraczające błąd pomiarowy i w związku z tym zostały uznane za zaburzone (lokalnie, prawdopodobnie przez stany trypletowe przedstawione na Rys. 7.2). Poziomy te były w większości rozrzucone przypadkowo – jedyną prawidłowością było zaobserwowane przesunięcie wszystkich poziomów rotacyjnych o $\nu' = 11$ o ok. $0,5\text{ cm}^{-1}$ od przewidzianych regularnych położenia.



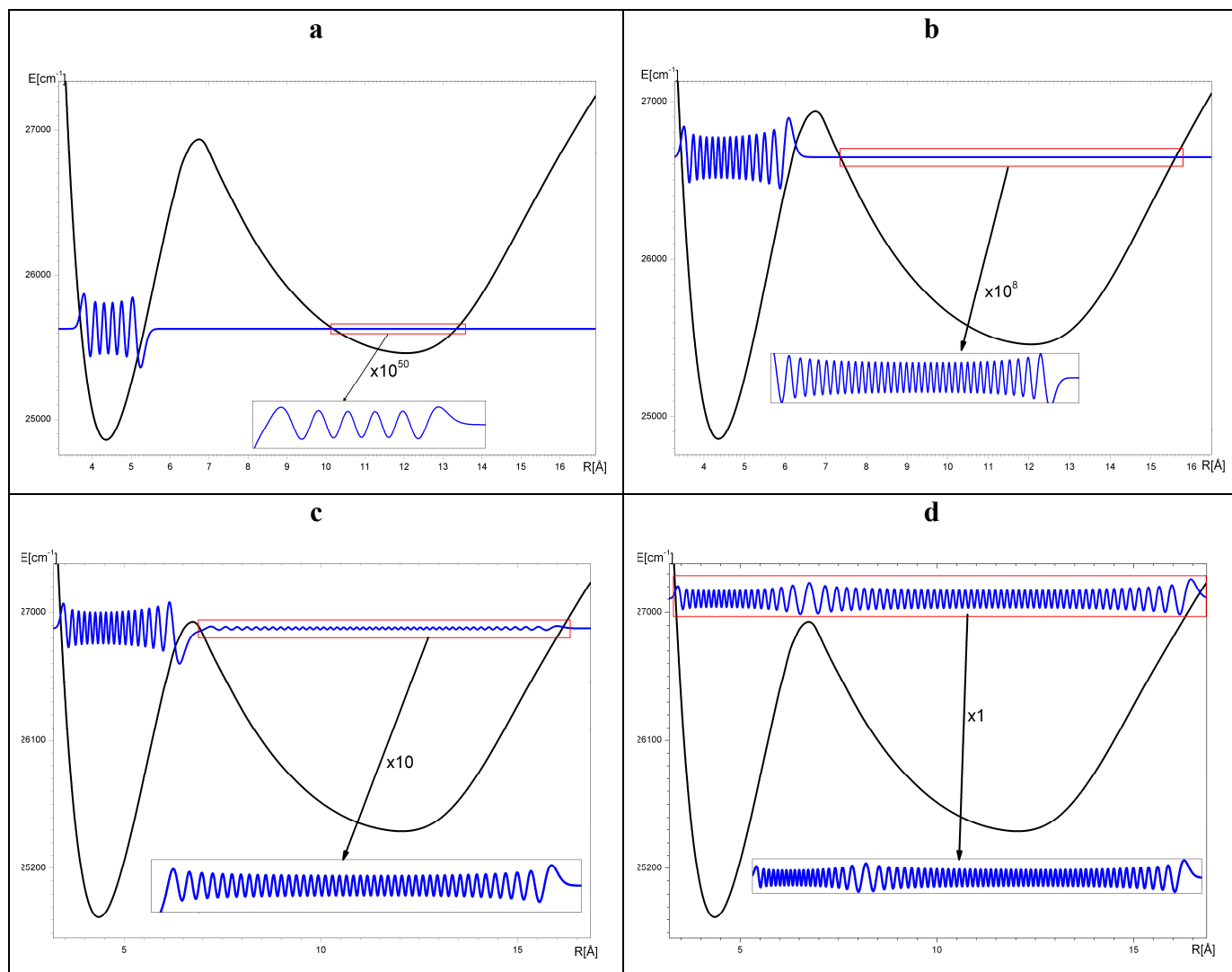
Rys. 7.6. Krzywa energii potencjalnej dla stanu $6^1\Sigma^+$ z zaznaczonym fragmentem studni, dla którego otrzymano dane doświadczalne.

7.2 Opracowanie danych i dyskusja wyników dla stanu $6^1\Sigma^+$

Analiza danych doświadczalnych dla stanu z dwoma minimami, ze względu na złożoność problemu, ma zazwyczaj charakter wieloetapowy. Cele każdego z etapów wynikają z następujących spostrzeżeń:

- a) poziomy leżące głęboko w jednej studni potencjału (wewnętrznej lub zewnętrznej) a więc tam, gdzie wewnętrzna bariera potencjału jest szeroka, nie „czują” istnienia drugiego minimum. Wynika to z faktu, że efekt tunelowania przez szeroką barierę jest dla tych poziomów zaniedbywalny (Rys. 7.7a) nawet, jeśli wyobrazić sobie bardzo dokładne doświadczenie, którego ograniczeniem jest naturalna szerokość przejścia. A w doświadczeniu PLS jesteśmy znacznie dalej od tej granicy. To pozwala, przy założeniu kształtu krzywej energii potencjalnej zbliżonej do krzywej Morse’a w obszarze bliskim minimum, opisać znajdujące się tam poziomy za pomocą rozwinięcia Dunhama;
- b) następnie mamy poziomy leżące w obszarze pośrednim, tzn. takim, dla którego bariera potencjału jest nadal na tyle szeroka, że możemy zaniedbać efekt tunelowania (występowanie funkcji falowej w drugim minimum), ale odejście krzywej energii potencjalnej od funkcji Morse’a jest na tyle duże, że opis energii poziomów oscylacyjno–rotacyjnych za pomocą rozwinięcia Dunhama z rozsądną liczbą współczynników jest niemożliwy. Obszar ten przedstawiono na Rys. 7.7b. Jako pewien kompromis, można w tym obszarze opisać każdy z poziomów oscylacyjnych zbiorem stałych rotacyjnych, innych dla każdego poziomu oscylacyjnego;
- c) dla najwyższych leżących poziomów, a więc tych, które znajdują się tuż poniżej wewnętrznej bariery potencjału, efektu tunelowania nie można zaniedbać (Rys. 7.7c) i w analizie ich położenia konieczne jest uwzględnienie kształtu całej krzywej energii potencjalnej. Dla tych poziomów fakt występowania drugiego minimum może prowadzić do przesunięć, których źródłem jest tzw. „tunneling splitting”. Jest to efekt związany z degeneracją energetyczną pomiędzy dwoma poziomami przypisywanymi wewnętrznej i zewnętrznej studni potencjału, a dla których odpowiadające im funkcje falowe rozłożone są w obszarze obydwu studni. Dlatego też analizę położenia poziomów w tym obszarze można przeprowadzić jedynie rozwiązując radialne równanie Schrödingera z danym potencjałem lub, w przypadku poszukiwania tego potencjału, stosując metodą IPA [57];
- d) w przypadku poziomów leżących znacznie powyżej bariery potencjału (Rys. 7.7d) (a więc tych, których w tym doświadczeniu nie udało się zaobserwować, ale czynione

były próby w tym kierunku), ponownie daje się zazwyczaj zastosować rozwinięcie Dunhama, w którym oczywiście współczynniki rozwinięcia nie mają sensu stałych cząsteczkowych, ale nieźle odtwarzają dane doświadczalne [98]. Nie mają one oczywiście żadnego związku ze współczynnikami Dunhama wyznaczonymi dla poziomów z obszaru a).



Rys. 7.7. Stopień zlokalizowania funkcji falowej dla poziomów leżących w różnej odległości od bariery potencjału:

- (a) leżących głęboko,
- (b) leżących w obszarze pośrednim,
- (c) leżących tuż poniżej bariery potencjału
- (d) powyżej bariery.

Powyższy schemat analizy danych doświadczalnych był dotychczas zastosowany w badaniach stanów nieregularnych w cząsteczkach Na_2 [99], NaK ([96],[97]), K_2 [98] i Li_2 ([17]–[19]), a obecnie został użyty w analizie stanu $6^1\Sigma^+$ w cząsteczce NaRb . Należy podkreślić, że opisane powyżej etapy analizy mają na celu ułatwienie (a czasem w ogóle umożliwienie) interpretacji zaobserwowanych widm – celem ostatecznym jest jednak

zbudowanie jednej krzywej energii potencjalnej, opisującej położenia obserwowanych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych we wszystkich obszarach.

Analiza obszaru a) objęła pierwsze 24 poziomy oscylacyjne w zakresie liczb kwantowych $J' = 2 \div 121$. W obszarze tym dysponowaliśmy 818 energiami poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, do których dopasowane zostały współczynniki Dunhama (Tab. 7.1). Te 9 współczynników z Tab. 7.1 pozwala odtworzyć energie 761 poziomów oscylacyjno-rotacyjnych dla $v' = 0 \div 23$ i $J' = 2 \div 121$) ze średnim błędem wynoszącym $0,08 \text{ cm}^{-1}$, co daje zgodność z doświadczeniem w granicach błędu. 57 energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych zostało odrzuconych w trakcie analizy danych, gdyż wykazywały odchylenia od dopasowania powyżej $0,2 \text{ cm}^{-1}$ i zostały sklasyfikowane jako zaburzone lokalnie.

Współczynnik	Wartość (cm^{-1})	Błąd wyznaczenia (%)
Te	24857,81	$1,2 \times 10^{-4}$
Y ₁₀	70,3395	$1,9 \times 10^{-2}$
Y ₂₀	-0,28433	0,69
Y ₃₀	$0,231 \times 10^{-2}$	5,1
Y ₄₀	$-0,63 \times 10^{-4}$	3,8
Y ₀₁	$0,4901 \times 10^{-1}$	$7,8 \times 10^{-3}$
Y ₁₁	$-0,2553 \times 10^{-3}$	0,25
Y ₂₁	$-0,68 \times 10^{-6}$	4,1
Y ₀₂	$-0,928 \times 10^{-7}$	0,21

Tab. 7.1. Współczynniki Dunhama dla wewnętrznego minimum stanu $6^1\Sigma^+$ stosujące się do poziomów z $v' = 0 \div 23$ i $J' = 2 \div 121$.

Próba opisanie dalszych pięciu poziomów oscylacyjnych $v' = 24 \div 28$ za pomocą rozwinięcia Dunhama nie była możliwa, co było oznaką odkształcenia potencjału od krzywej Morse'a. Dla tych poziomów efekt tunelowania nadal nie jest znaczący i możemy umownie przyjąć, że należą one do obszaru pośredniego b). Analizując każde z pasm oscylacyjnych odrębnie, można podać zestaw stałych (Tab. 7.2), które reprodukuje obserwowane poziomy z dokładnością doświadczalną, tj. $0,08 \text{ cm}^{-1}$.

Podane w Tab. 7.1 i Tab. 7.2 stałe są użyteczne, ponieważ pozwalają na proste i szybkie obliczenie energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, podczas gdy odtworzenie ich z krzywej energii potencjalnej wymaga jednak numerycznego rozwiązania radialnego równania Schrödingera.

ν'	T_ν	B_ν	D_ν
24	26421,80	0,04231	$1,09 \times 10^{-7}$
25	26478,26	0,04195	$1,16 \times 10^{-7}$
26	26533,82	0,04162	$1,32 \times 10^{-7}$
27	26588,53	0,04117	$1,49 \times 10^{-7}$
28	26641,98	0,04088	$1,03 \times 10^{-7}$

Tab. 7.2. Stałe rotacyjne (w cm^{-1}) dla poziomów o liczbie oscylacyjnej $\nu' = (24 \div 28)$ w wewnętrznym minimum stanu $6^1\Sigma^+$.

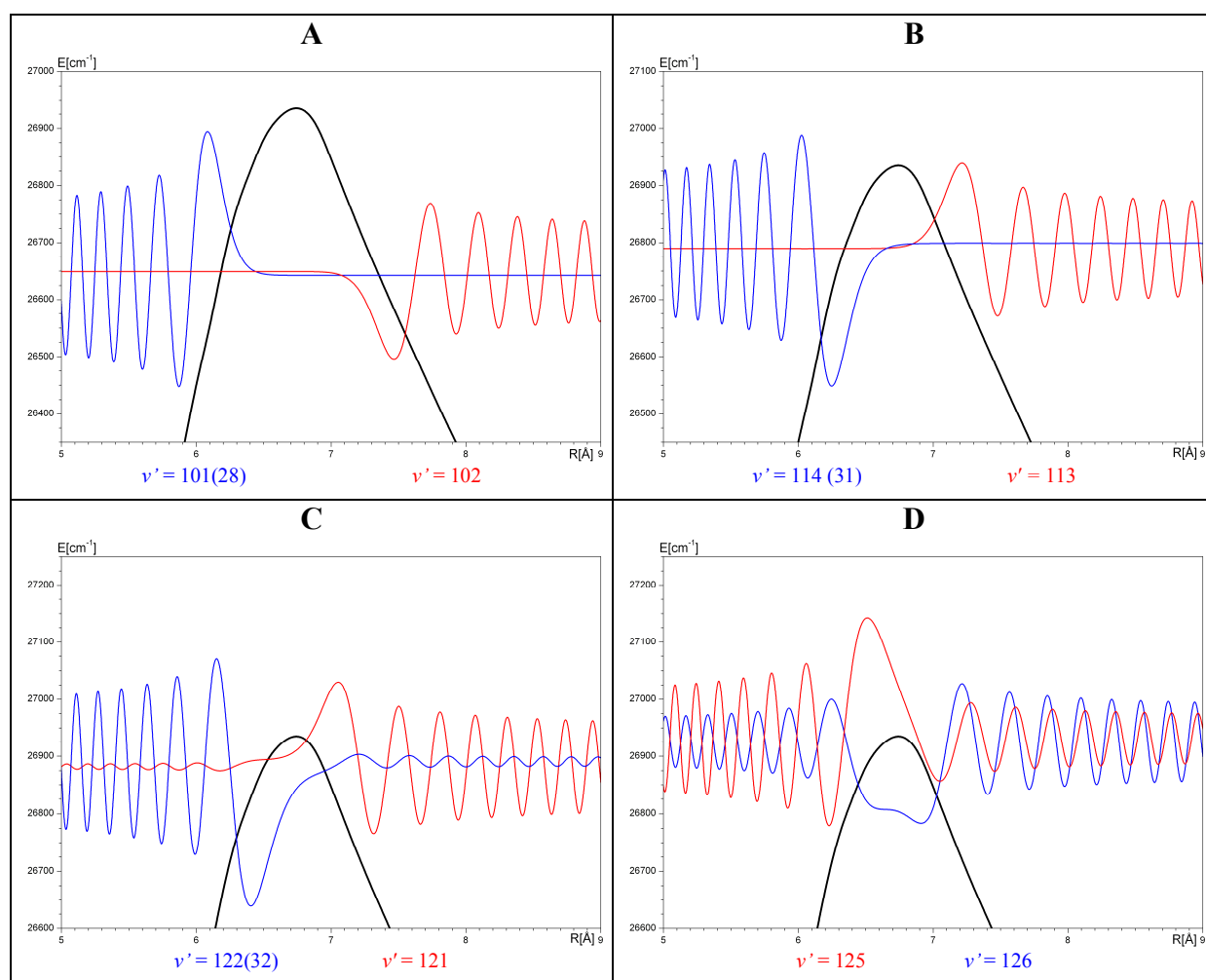
Położenie dalszych trzech poziomów oscylacyjnych $\nu' = 29 \div 31$ można opisać już jedynie podając odpowiednią krzywą energii potencjalnej. Oczywiście celem analizy było zagadnienie odwrotne – dla wszystkich wstępnie zinterpretowanych (odgadniętych) poziomów z zakresu $\nu' = 29 \div 31$ i $J' = 8 \div 87$ poszukiwano odpowiedniej krzywej potencjału. W miarę zbliżania się do tej właściwej, możliwa była identyfikacja coraz to nowszych – niemożliwych do „odgadnięcia” na wstępnym etapie analizy danych – przejść. Jest to zawsze bardzo spektakularny fragment analizy, w którym nieregularnie (na pierwszy rzut oka) położone linie w wyniku uwzględnienia pełnego, dwudołkowego kształtu potencjału stają się zrozumiałe, tzn. można im przypisać odpowiednie rotacyjne i oscylacyjne liczby kwantowe.

Postępowanie prowadzące do znalezienia metodą IPA właściwej krzywej potencjału rozpoczyna się (zgodnie z §1.9.3) zapostulowaniem krzywej próbnej (startowej). Oczywiście, im krzywa startowa bliższa jest rzeczywistej, tym łatwiejsze i szybciej zbieżne jest użycie algorytmów IPA. Budowę potencjału początkowego rozpoczęto od wyznaczenia krzywej metodą RKR, uwzględniając współczynniki Dunhama z Tab. 7.1. Krzywa ta była poprawna dla poziomów w zakresie $\nu' = 0 \div 23$, odpowiadającym okolicom dna minimum wewnętrznego. Poza ten obszar potencjał został gładko przedłużony – cały czas była to jednak krzywa jednodółkowa. Następnie do zbioru danych dołączono poziomy z zakresu $\nu' = 24 \div 28$ i za pomocą algorytmu IPA znaleziono poprawki do przedłużonego potencjału RKR. Tak otrzymana krzywa opisywała dane z zakresu $\nu' = 0 \div 28$ z dokładnością do $0,1 \text{ cm}^{-1}$, a więc otrzymano jednolity opis stanów należących do obszaru a) i stanów pośrednich z obszaru b).

Dalsza analiza wymagała zapostulowania dla procedury IPA krzywej początkowej o dwóch minimach. Ponieważ nie posiadano żadnych danych o poziomach z zewnętrznego minimum, najrozsądniejszym wyjściem było zaadoptowanie tej części potencjału z pracy teoretycznej [73]. W tym celu krzywą teoretyczną przesunięto w skali energetycznej o ok. 400 cm^{-1} tak, że uzyskano zgodność asymptotyczną z asymptotami atomowymi

Na $3^2S_{1/2} + Rb\ 6^2P_{1/2}$. Jak już wspomniano wcześniej (w §3.2), taka procedura przesunięcia jest konieczna ze względu na charakterystyczne dla potencjałów teoretycznych zle uzgodnienie ich położenia ze (znanymi) asymptotami atomowymi. Następnie, tak przygotowany fragment krzywej dla $R = 6 \div 18\ \text{Å}$ połączono arbitralną, gładką krzywą z fragmentem otrzymanym dla $\nu' = 0 \div 28$,

Przyjęty sposób zbudowania potencjału próbnego dla algorytmu IPA jest uzasadniony, gdyż w dalszym postępowaniu będzie on ulepszany, a ulepszenia te będą każdorazowo weryfikowane przez numeryczne rozwiązywanie radialnego równania Schrödingera i porównywanie otrzymanych energii z wartościami doświadczalnymi (procedura IPA).



Rys. 7.8. Amplitudy funkcji falowych stanów oscylacyjno-rotacyjnych (dla $J' = 0$) w pobliżu bariery potencjału. A – stany z obszaru pośredniego, gdzie efekt tunelowania jest pomijalny; B, C – najwyższe stany oscylacyjne, tuż poniżej bariery; D – stany ponad barierą potencjału. ν' określa liczbę oscylacyjną zgodną z numeracją dla krzywej o dwóch minimach; w nawiasach podano liczbę oscylacyjną poziomą zgodnie z numeracją wewnętrznego minimum.

Wprowadzenie potencjału o dwóch minimach wiąże się z koniecznością wprowadzenia jednolitej, wspólnej dla obydwu minimów potencjału, numeracji oscylacyjnej. Zaobserwowane w wewnętrznej studni stany o liczbach $\nu' = 0 \div 31$ należy przenieść

tak, aby uwzględnić poziomy leżące w studni zewnętrznej. Sposobem na wyznaczenie tej numeracji jest rozwiązanie radialnego równania Schrödingera z potencjałem o dwóch minimach, zbadanie, w którym z minimów amplituda funkcji falowej jest dominująca (mówimy, że poziom należy do minimum wewnętrznego lub zewnętrznego) i policzenie dla każdej z funkcji falowej wszystkich węzłów, co daje odpowiednią numerację.

Dla poziomów leżących głęboko, przypisanie do zewnętrznej lub wewnętrznej studni jest jednoznaczne. W miarę zbliżania się do maksimum bariery, pojawiają się stany należące jednocześnie do obu obszarach (Rys. 7.7, Rys. 7.8)

W Tab. 7.3 zestawiono, na przykładzie najniżej leżących stanów oscylacyjnych, jak zmienia się pierwotna numeracja (zakładająca istnienie tylko wewnętrznego minimum), gdy uwzględni się pełen kształt krzywej potencjału.

Numeracja poziomów w wewnętrznym minimum v'_{in} bez uwzględnienia drugiego minimum	Numeracja poziomów z wewnętrznego minimum przy uwzględnieniu obydwu minimów
0	0
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	12
10	17
11	22
12	27
13	32
14	37
15	41
16	46
17	51
18	56

Tab. 7.3. Porównanie numeracji najniższych poziomów oscylacyjnych wewnętrznej studni potencjału z ich numeracją po uwzględnieniu istnienia drugiego minimum. Numeracja bezwzględna zależy od kształtu potencjału w obszarze obydwu minimów. Dlatego też często po kolejnej iteracji procedury IPA konieczne było ponowne przypisanie oscylacyjnych liczb kwantowych. Przedstawione w tabeli przyporządkowanie jest zgodne z ostateczną wersją krzywej energii potencjalnej dla stanu $6^1\Sigma^+$, podaną w Tab. 7.4.

Jak widać, dziewięć najniżej leżących poziomów oscylacyjnych leży w wewnętrznym minimum. Poziom 10. leży w minimum zewnętrznym, przy czym w numeracji odpowiadającej tylko zewnętrznemu minimum byłby poziomem o $v' = 0$; wszystkie węzły odpowiadającej mu funkcji falowej leżą poza studnią wewnętrzną. Idąc wyżej widać, że na każdy poziom wewnętrznego minimum przypada w tym obszarze około 4 poziomów w

minimum zewnętrznym. Obecność tych poziomów musi być uwzględniona w procedurze IPA w celu uzyskania poprawnej numeracji oscylacyjnej w obszarze bariery.

Liczba poziomów zewnętrznego minimum jest ściśle powiązana z głębokością krzywej energii potencjalnej odpowiadającą zewnętrznej studni. W wyniku każdej zmiany zewnętrznego minimum w krzywej energii potencjalnej, energie własne leżących tam poziomów oscylacyjnych ulegają zmianie. Zmienia się również liczba mieszczących się tam poziomów. Takie zmiany potencjału prowadzą do zmiany numeracji ogólnej w badanym stanie, jednak gdy przenumerowanie dotyczy poziomów leżących „głęboko”, nie wpływa to na jakość dopasowania nowej krzywej energii do danych doświadczalnych. Jednak po każdej iteracji procedury IPA należało sprawdzić zgodność numeracji w obu obszarach. Oczywiście, otrzymana (globalna) numeracja poziomów oscylacyjnych nie jest jedyną możliwą – wyznaczona została na podstawie krzywej energii potencjalnej nieokreślonej danymi doświadczalnymi w obszarze zewnętrznej studni potencjału. Przyjęcie w tym obszarze krzywej teoretycznej miało jedynie aspekt „kosmetyczny” i ta część nie była modyfikowana w trakcie obliczeń przy pomocy procedury IPA. Nie ma ona zresztą wpływu (jest on zaniedbywalny) na energie poziomów leżących w pobliżu bariery, a więc tych, dla których mamy dane. I odwrotnie – znajomość energii tych poziomów nie pozwala jednoznacznie określić tego fragmentu krzywej zgodnie z intuicyjną zasadą, że dany poziom oscylacyjno-rotacyjny niesie głównie informacje o krzywej energii potencjalnej w pobliżu odpowiadających mu punktów zwrotnych. Inaczej wygląda sytuacja w pobliżu bariery, gdzie funkcje falowe odpowiadające obserwowanym poziomom nie są zlokalizowane w obrębie jednego minimum i w tym obszarze posiadane dane wyznaczają fragment krzywej również w obszarze drugiego minimum. Dotyczy to zarówno kształtu samej bariery, jak również fragmentu krzywej potencjału odpowiadającego zewnętrznej gałęzi zewnętrznego minimum dla $R \approx 16 \text{ \AA}$.

W rezultacie, przy pomocy procedury IPA zbudowano krzywą energii potencjalnej, która opisuje 839 energii zaobserwowanych poziomów ze średnim odchyleniem wynoszącym $0,08 \text{ cm}^{-1}$. Krzywą tą przedstawiono w postaci zbioru punktów w Tab. 7.4. Zgodnie z uwagami z §1.9.3, punkty z Tab. 7.4 należy łączyć naturalnymi funkcjami sklejanymi 3-go stopnia w celu otrzymania wartości potencjału w punktach znajdujących się pomiędzy punktami siatki z Tab. 7.4.

Należy podkreślić, że ze względu na rozkład danych użyty do otrzymania krzywej, jest ona wiarygodna dla $R = 3,4 \div 7,2 \text{ \AA}$, co odpowiada wewnętrznemu minimum i wewnętrznemu zboczowi bariery oraz, w pewnym stopniu, dla $R = 16 \div 17 \text{ \AA}$, co odpowiada

długozasięgowemu fragmentowi potencjału mającemu wpływ na położenie poziomów tunelujących. Wpływ tego długozasięgowego fragmentu obrazują wykonywane symulacje numeryczne, z których wynika, że przesunięcie krzywej potencjału w tym obszarze o $0,5 \text{ cm}^{-1}$ powoduje zmianę energii własnych dla poziomów zlokalizowanych w wewnętrznym minimum o $0,005 \text{ cm}^{-1}$, a więc dużo poniżej dokładności doświadczalnej metody PLS.

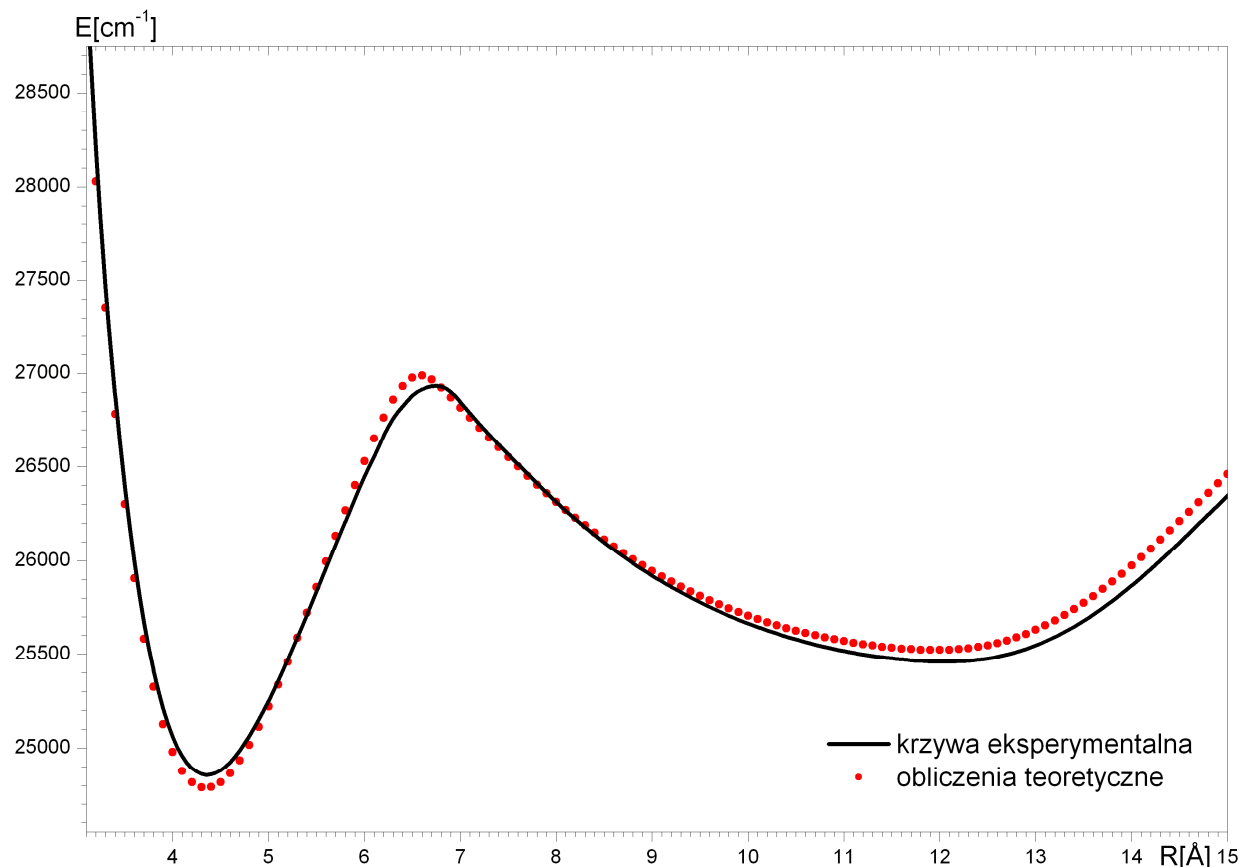
R [\AA]	V (R) [cm^{-1}]	R [\AA]	V (R) [cm^{-1}]	R [\AA]	V (R) [cm^{-1}]
2,80	31953,562368	5,20	25471,880746	9,20	25859,991677
2,90	30987,632049	5,30	25589,721099	9,60	25752,858984
3,00	30056,613536	5,40	25711,469890	10,00	25664,470513
3,10	29112,663534	5,50	25836,227192	10,40	25594,455460
3,20	28203,709815	5,60	25961,407246	10,80	25539,111149
3,30	27468,745417	5,70	26087,428818	11,20	25498,553550
3,40	26876,879554	5,80	26210,527323	11,60	25472,466990
3,50	26393,967226	5,90	26332,756659	12,00	25460,776801
3,60	25996,778176	6,00	26450,140974	12,40	25470,053149
3,70	25671,138224	6,10	26553,840002	12,80	25511,152302
3,80	25412,421507	6,20	26666,779410	13,20	25592,424687
3,90	25211,994055	6,30	26760,159833	13,60	25712,604332
4,00	25062,563635	6,40	26825,107157	14,00	25868,059813
4,10	24958,288489	6,50	26880,903720	14,40	26051,016599
4,20	24893,464672	6,60	26915,340264	14,80	26247,940513
4,30	24862,304926	6,70	26932,900132	15,20	26445,741785
4,40	24860,222626	6,80	26930,857086	15,60	26639,392545
4,50	24882,680001	6,90	26901,223592	16,00	26828,229397
4,60	24926,239377	7,00	26846,635611	16,40	27011,111339
4,70	24988,318453	7,20	26728,648245	16,80	27188,409677
4,80	25064,439302	7,60	26514,248739	17,20	27356,398546
4,90	25152,848259	8,00	26314,271951	17,60	27516,698996
5,00	25251,438380	8,40	26139,623727	18,00	27672,710626
5,10	25358,021860	8,80	25987,742635		

Tab. 7.4. Stabelaryzowana krzywa energii potencjalnej dla stanu $6^1\Sigma^+$ w NaRb, reprodukcją zaobserwowane poziomy ze średnim błędem $0,08 \text{ cm}^{-1}$.

Podanie pozostałych fragmentów krzywej energii potencjalnej dla $R = 7,2 \div 16 \text{ \AA}$ jest oczywiście niezbędne, aby móc wykorzystać tą krzywą w obliczeniach (w szczególności rozwiązać numerycznie radialne równanie Schrödingera), ale należy podkreślić, że wiarygodne i jednoznaczne wyznaczenie tych fragmentów byłoby możliwe dopiero po otrzymaniu informacji na temat poziomów z tego obszaru. Wówczas należałoby ponownie zastosować metodę IPA i odpowiednio skorygować krzywą energii potencjalnej.

Na Rys. 7.9 przedstawiono krzywą energii potencjalnej wyznaczoną w wyniku doświadczenia oraz krzywą teoretyczną [73]. Z porównania tych dwóch krzywych widać stosunkowo duże różnice, jeśli odnieść je do dokładności doświadczalnej. Wprawdzie obliczenia teoretyczne przewidują jakościowo poprawny kształt potencjału, to jednak przewidują znacznie głębszą studnię wewnętrzną, oraz szczyt bariery przesunięty w stronę mniejszych odległości międzyjądrowych o ok. $0,1 \text{ \AA}$. Oczywiście, zgodnie z wcześniejszą

argumentacją, dokonywanie porównań obydwu krzywych w obszarze zewnętrznego minimum byłoby nieuzasadnione. Te różnice wyglądają na Rys. 7.9 nieznacznie, ale jest to w dużej mierze spowodowane skalą rysunku. Gdyby na podstawie krzywej teoretycznej wyznaczyć położenie linii, ich niezgodność z doświadczeniem byłaby olbrzymia, przekraczająca często 100 cm^{-1} .

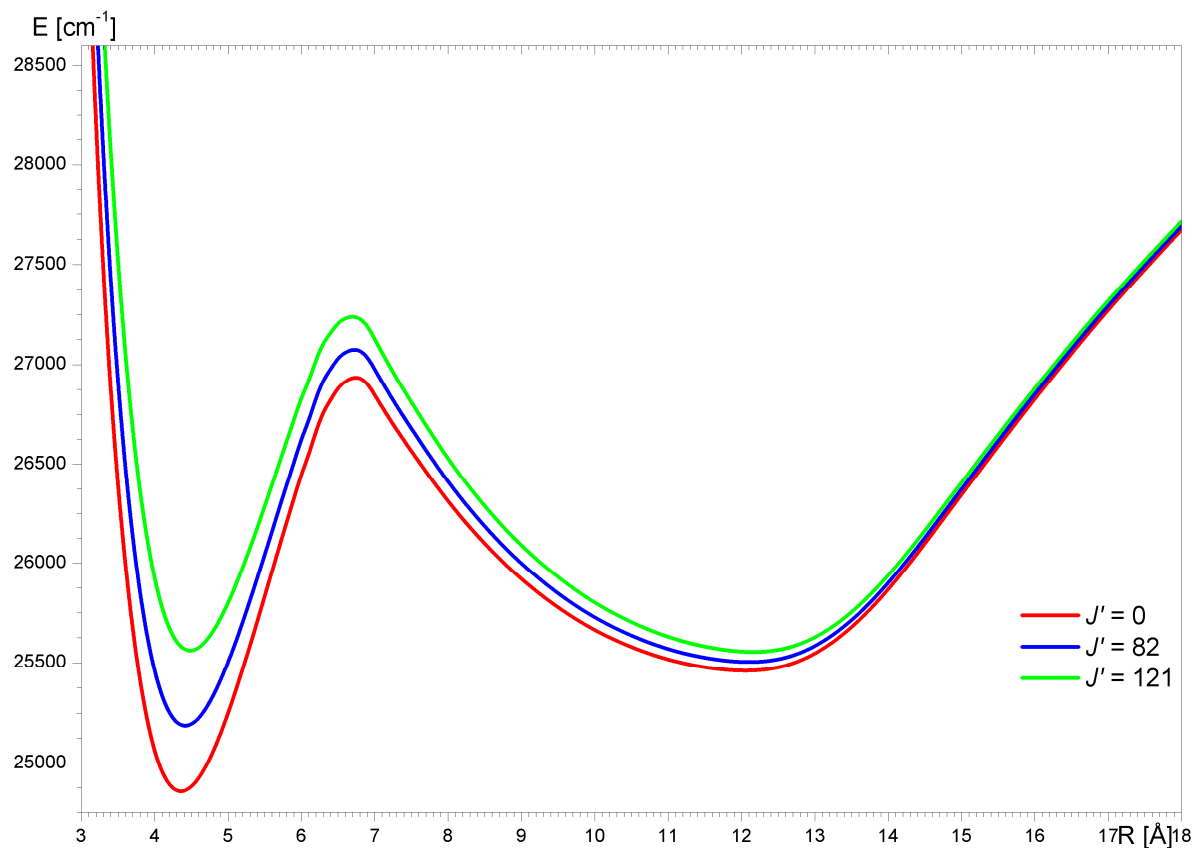


Rys. 7.9. Porównanie doświadczalnej i teoretycznej [73] krzywej energii potencjalnej dla stanu $6^1\Sigma^+$.

Otrzymana w pracy krzywa energii potencjalnej nie tylko odtwarza posiadane dane doświadczalne z dokładnością do $0,1\text{ cm}^{-1}$, ale też oddaje szereg subtelnych obserwacji, m.in. podwojenie linii przez tunelowanie, a także poprawnie opisuje położenia poziomów dla całej klasy krzywych potencjału odkształczanych przez rotacje. Na Rys. 7.9 przedstawiono, zgodnie ze zwyczajem, krzywą bezrotacyjną podczas gdy posiadane dane pokrywają szeroki zakres liczb rotacyjnych.

W ogólności rotacje powodują spływanie potencjału, zmniejszenie liczby stanów związanych i przesunięcie punktu równowagi w kierunku większych odległości międzyjądrowych. Podobnie wygląda sytuacja w przypadku stanu o nieregularnej krzywej energii potencjalnej: efekt spływania się potencjału dodatkowo wpływa na barierę potencjału, zaobserwowaną w stanie $6^1\Sigma^+$. W Tab. 7.5 zestawiono obliczone dane obrazujące, jak zmienia

się położenie dna potencjału, położenie równowagi R_e , maksimum bariery (i jego położenie), głębokość studni wewnętrznej i ilość stanów oscylacyjnych, które może pomieścić, w zależności od rotacyjnej liczby kwantowej J' .



Rys. 7.10. Deformacje krzywej potencjału dla stanu $6^1\Sigma^+$ pod wpływem rotacji, dla różnych wartości liczby kwantowej J' . Kolorem czerwonym zaznaczono potencjał bezrotacyjny ($J'=0$), kolorem zielonym – potencjał dla najwyższej zaobserwowanej liczby rotacyjnej $J'=121$, niebieskim – krzywą dla liczby rotacyjnej $J'=82$, dla której zaobserwowano najwyżej leżący poziom oscylacyjno-rotacyjny.

Liczba rotacyjna J'	Dno potencjału V_{\min} [cm^{-1}]	R_e [\AA]	Maksimum bariery V_{\max} [cm^{-1}]	$R(V_{\max})$ [\AA]	Głębokość studni wewn. [cm^{-1}]	Liczba stanów
$J'=0$	24857,85	4,356	26934,93	6,743	2077,08	33
$J'=2$	24858,15	4,356	26935,05	6,743	2076,90	33
$J'=87$	25228,03	4,423	27092,31	6,722	1887,30	31
$J'=121$	25561,72	4,486	27239,32	6,699	1677,60	28

Tab. 7.4. Porównanie energii dna potencjału, szczytu bariery oraz liczby związanych stanów oscylacyjnych w wewnętrznym minimum, w zależności od rotacyjnej liczby kwantowej J' : dla $J'=0, 2, 87, 121$.

Jak widać z Tab. 7.5 i Rys. 7.10, wraz ze wzrostem rotacyjnej liczby kwantowej, szczyt bariery ma coraz wyższą energię, jednak odpowiednia zmiana energii dna wewnętrznego minimum jest większa. Dlatego też bezwzględna głębokość wewnętrznego minimum jest coraz mniejsza i może ono pomieścić coraz mniejszą liczbę stanów. Na przykład dla

potencjału bezrotacyjnego i dla liczby rotacyjnej 2, mieści ono 33 stany. Jednakże już dla liczby rotacyjnej 87 stan o $v_{in} = 31$ jest najwyżej leżącym stanem w wewnętrznym minimum i ma energię $27082,62 \text{ cm}^{-1}$. Leży on zatem mniej niż 10 cm^{-1} poniżej szczytu bariery. Dla najwyższej zaobserwowanej liczby rotacyjnej $J' = 121$, wewnętrzne minimum mieści tylko 28 stanów – więc stan o liczbie kwantowej $v_{in} = 31$ leży już powyżej bariery. Te subtelności w położeniach poziomów oscylacyjno-rotacyjnych obserwowane w doświadczeniu są doskonale reprodukowane przy użyciu krzywej z Tab. 7.4.

7.3 Podsumowanie wyników dla stanu $6^1\Sigma^+$

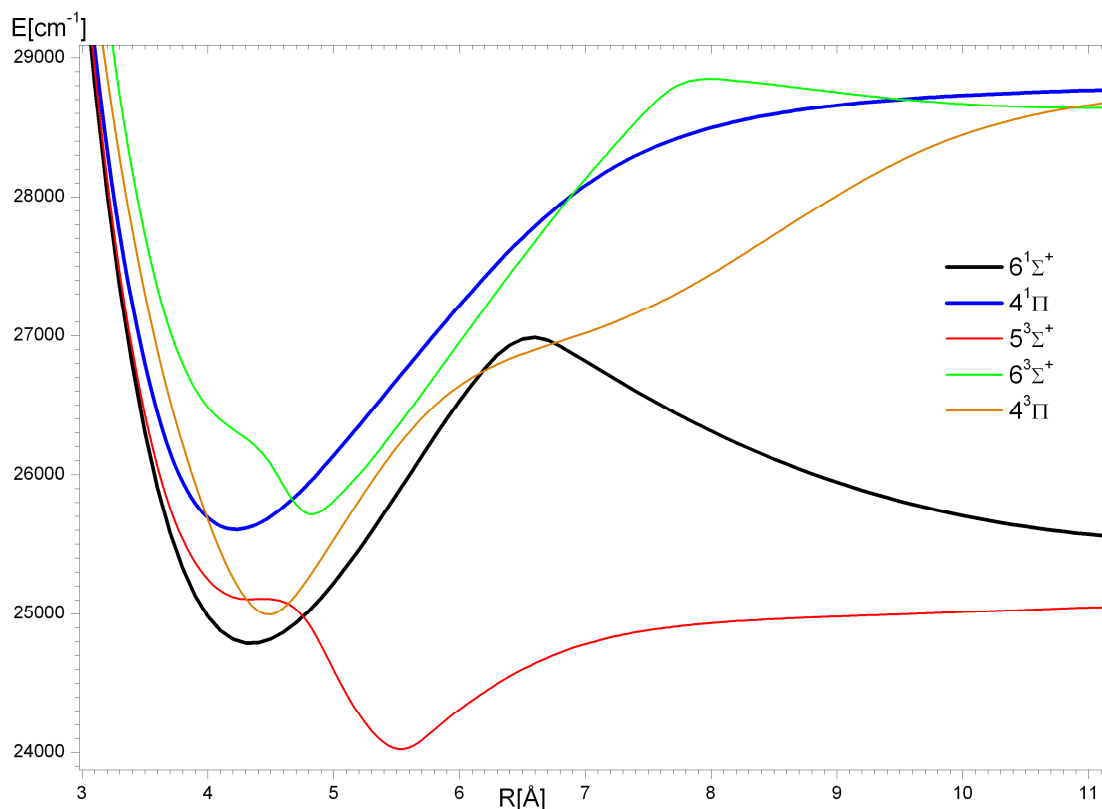
Stan $6^1\Sigma^+$ jest kolejnym stanem o nieregularnej krzywej energii potencjalnej, którego opis był możliwy jedynie z zastosowaniem procedury IPA. Wyznaczona krzywa odtwarza położenia 879 linii należących do przejść $X^1\Sigma^+ \rightarrow 6^1\Sigma^+$ zaobserwowanych w doświadczeniu. Linie te wyznaczają 31 stanów oscylacyjnych dla $J' = 2 \div 121$. Stany te zlokalizowane są w obszarze wewnętrznego minimum, aczkolwiek dla najwyżej leżących poziomów niezbędne było uwzględnienie efektu tunelowania do drugiego minimum potencjału.

Najwyżej leżący poziom dla $v' = 31$ i $J' = 87$ leży około 10 cm^{-1} poniżej bariery wewnętrznej. Oszacowanie obszaru wiarygodności krzywej energii potencjalnej, a więc tego, który jest dobrze udokumentowany danymi doświadczalnymi pozwala stwierdzić, że dla $R = 3,4 \div 7,2 \text{ \AA}$ i $16 \text{ \AA} < R < 17 \text{ \AA}$ potencjał jest dobrze określony (w granicach błędu doświadczalnego). W pozostałych obszarach – których zapostulowanie było niezbędne, aby korzystać w obliczeniach z krzywej – jest to przebieg hipotetyczny i na pewno niejednoznaczny na obecnym etapie badań. Jednoznaczne określenie krzywej potencjału w tych obszarach możliwe będzie jedynie w wyniku rozszerzenia zakresu zbadanych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych o te, które są zlokalizowane w obszarze drugiego minimum i ponad barierą. Wydaje się, że poziomy leżące ponad barierą będzie można w przyszłości próbować zbadać, wykorzystując metodę polaryzacyjnego znakowania poziomów przy zastosowaniu innych laserów w roli próbkujących. W przypadku zewnętrznego minimum niemożliwe jest wzbudzenie leżących tam poziomów bezpośrednio ze stanu podstawowego – tu jedną z metod mogłyby być obserwacje LIF po wzbudzeniu dwufotonowym podobnie, jak w przypadku Na_2 ([100],[101]).

Rozdział 8. Stan $4^1\Pi$

Stan $4^1\Pi$ jest najwyżej leżącym w skali energetycznej stanem elektronowym badanym w tej pracy i jest obecnie najwyższym zaobserwowanym stanem elektronowym w cząsteczce NaRb.

Prezentowane wcześniej obliczenia teoretyczne przewidywały istnienie tego stanu elektronowego o regularnym kształcie krzywej energii potencjalnej (Rys. 8.1). Obliczenia te również przewidywały aż trzy stany trypletowe ($5^3\Sigma^+$, $6^3\Sigma^+$ i $4^3\Pi$), leżące w bliskim sąsiedztwie stanu $4^1\Pi$, co już przed podjęciem badań uzasadniało podejrzenia, iż w stanie $4^1\Pi$ będą występować liczne zaburzenia lokalne.

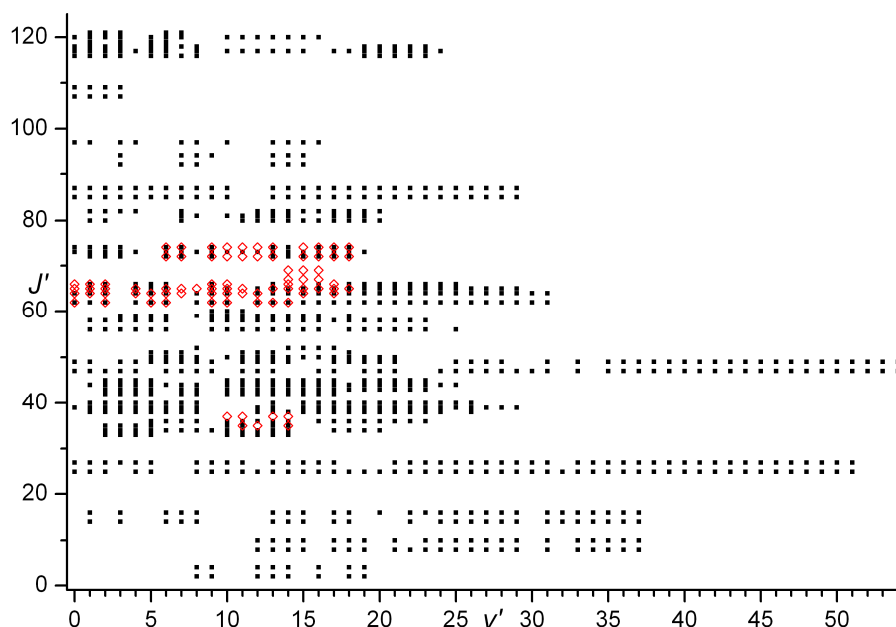


Rys. 8.1. Teoretycznie obliczone krzywe energii potencjalnej dla stanów $4^1\Pi$, $6^1\Sigma^+$, oraz blisko leżących stanów trypletowych [73].

8.1 Szczegóły doświadczenia

Badania stanu $4^1\Pi$ odbyły się w dwóch etapach. W pierwszym, widmo wzbudzenia do tego stanu zostało zaobserwowane równoległe z widmem wzbudzenia do stanu $6^1\Sigma^+$. Wykonano pomiary na wszystkich pięciu liniach lasera Ar^+ (użytego jako lasera znakującego) pracującego w trybie wielomodowym, przy obydwu polaryzacjach wiązki lasera pompującego. W widmach tych zidentyfikowano 1085 linii układających się w 33 progresje

pochodzące od stanu $4^1\Pi$, w zakresie rotacyjnych liczb kwantowych $J' = 2 \div 121$. Trzy z tych progresji (zawierające 83 linie) zidentyfikowano jako pochodzące od izotopu $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$, co umożliwiło jednoznaczne przypisanie oscylacyjnych liczb kwantowych z zakresu $\nu' = 0 \div 53$. Rozkład danych zebranych w tej części eksperymentu został przedstawiony na Rys. 8.2.



Rys. 8.2. Zbiór danych dla stanu $4^1\Pi$, otrzymany przy użyciu lasera Ar^+ pracującego w trybie wielomodowym, obejmujący 1085 energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych. Kolorem czarnym zaznaczono poziomy przypisane do izotopomeru $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$, kolorem czerwonym – do izotopomeru $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$,

Ze względu na dużą liczbę zaburzonych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych i spowodowane tym trudności w opracowaniu widm, w drugim etapie badań wykonano dodatkowe pomiary. Ich celem było znalezienie znakowań, które umożliwiłyby zaobserwowanie poziomów o $\nu' > 30$. Wykorzystano w nich jednomodowy laser Ar^+ oraz laser barwnikowy, jako źródło światła próbkującego. Te lasery (w szczególności przestrajany laser barwnikowy) pozwoliły na selektywne uzupełnienie zbioru danych. Takiej selektywności w doborze przejść znakujących nie dawał zastosowany wcześniej wielomodowy laser Ar^+ . Z kolei jednomodowy laser Ar^+ pozwalał, w znacznie węższym zakresie, ale bardzo precyzyjnie, dostroić się do przejścia próbkującego.

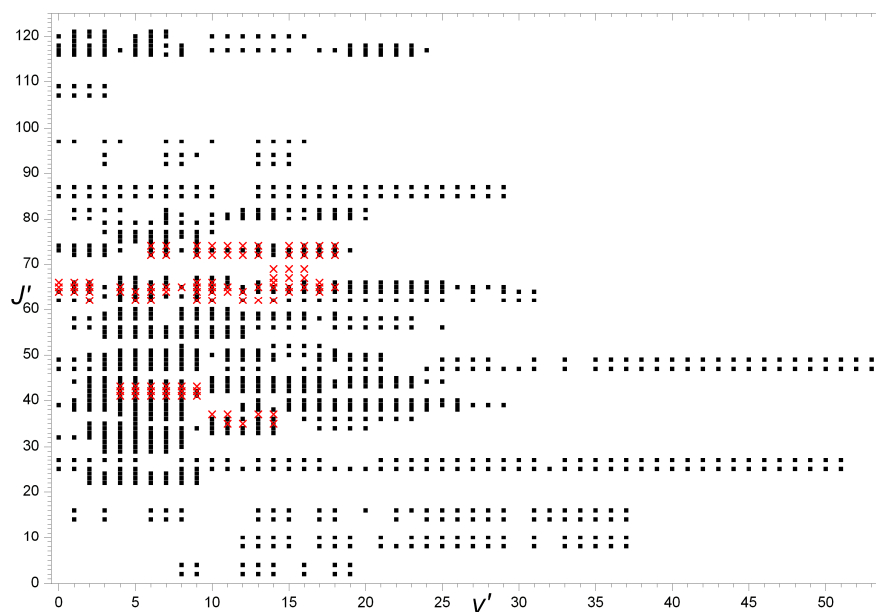
Laser barwnikowy został zbudowany w laboratorium zgodnie ze schematem Littmana. Laserem pompującym ten laser był impulsowy laser ekscimerowy – ten sam, który pompował laser barwnikowy wzbudzający badany stan. Typowa energia impulsu lasera wynosiła 0,4 mJ, przy szerokości spektralnej ok. $0,8 \text{ cm}^{-1}$. Laser pracował w zakresie fal o długości 576 – 590 nm (barwnikiem była Rhodamine 6G), wzbudzał więc przejścia cząsteczkowe $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Pi$. Długość fali (liczba falowa) lasera próbkującego kontrolowana była

lambdametrem Angström WS/5, którego dokładność pomiaru wynosi $0,03\text{ cm}^{-1}$. Ponieważ dokładność ta jest znacznie większa od szerokości spektralnej światła laserowego, wskazania lambdametru odpowiadały centrom generowanej linii. Długości dróg optycznych dla obydwu impulsów dobrano tak, aby obydwie impulsy z laserów próbkującego i pompującego spotykały się w komórce z dokładnością do 1 ns.

Obserwacje prowadzono w obszarze spektralnym $25500 - 26200\text{ cm}^{-1}$. Jest to rejon, gdzie możliwa jest równoległa obserwacja dolnej części stanu $4^1\Pi$ ($v' = 1 \div 10$) oraz środkowej części stanu $6^1\Sigma^+$ ($v' = 12 \div 22$). Pewną pomocą we wstępnej identyfikacji przejść do stanu $4^1\Pi$ była obecność linii należących do przejść $X^1\Sigma^+ \rightarrow 6^1\Sigma^+$, jako że stan $6^1\Sigma^+$ został przez nas już zbadany w tym obszarze spektralnym, a co więcej nie stwierdzono tam występowania zaburzeń lokalnych. Analiza zebranych danych doświadczalnych pozwoliła na identyfikację 17 nowych progresji, ze znakowanych poziomów o $v'' = 0 \div 2$ i $J'' = 29 \div 79$. Nie udało się zaobserwować przejść optycznych z poziomów o $v'' > 2$, które według naszych obliczeń powinny być również znakowane. Wydaje się, że główną przyczyną tego była zbyt duża szerokość spektralna lasera znakującego, przez co, oprócz pożądanego przejścia o wysokiej liczbie v'' , wzbudzał on także przejścia o niskich liczbach v'' i te dominowały w obserwowanych widmach, jako faworyzowane przez czynniki Francka–Condon.

Aby poprawić tą sytuację, w kolejnej części doświadczenia użyto przestrajalnego pierścieniowego lasera barwnikowego Coherent 899–21 w roli lasera próbkującego. Zastosowano w nim barwnik Rhodamine 6G, dzięki czemu zakres widmowy, w jakim mógł pracować laser był prawie taki sam, jak dla lasera impulsowego typu Littmana (576 – 590 nm). Szerokość spektralna wiązki z lasera pierścieniowego jest jednak znacznie mniejsza (ok. 10 MHz) niż dla lasera impulsowego (ok. 25 GHz), przy znacznie większej mocy (ok. 500 mW). Dlatego też oczekiwano, że odpowiednio dostrojony do obliczonego przejścia znakującego laser pierścieniowy umożliwi bardziej selektywną obserwację pożądaných przejść cząsteczkowych z poziomów o $v'' > 2$. Wiązka próbkująca z pierścieniowego lasera próbkującego jest na tyle wąska spektralnie, że nie powinna wzbudzać dodatkowo innych przejść znakujących, zaobserwowanych w trakcie doświadczenia z laserem barwnikowym. Pomimo tych zabiegów nie udało się zaobserwować szukanych linii widmowych z poziomów o $v'' > 2$.

Zidentyfikowano natomiast dodatkowo 303 linie pochodzące od stanu $4^1\Pi$ ze znakowań o $v'' \leq 2$, z czego 18 to cenne dla analizy linie izotopowe. Ogółem więc zarejestrowano 1388 przejść, w tym 101 – izotopowych. Rozkład danych doświadczalnych dla stanu $4^1\Pi$ znajduje się na Rys. 8.3.

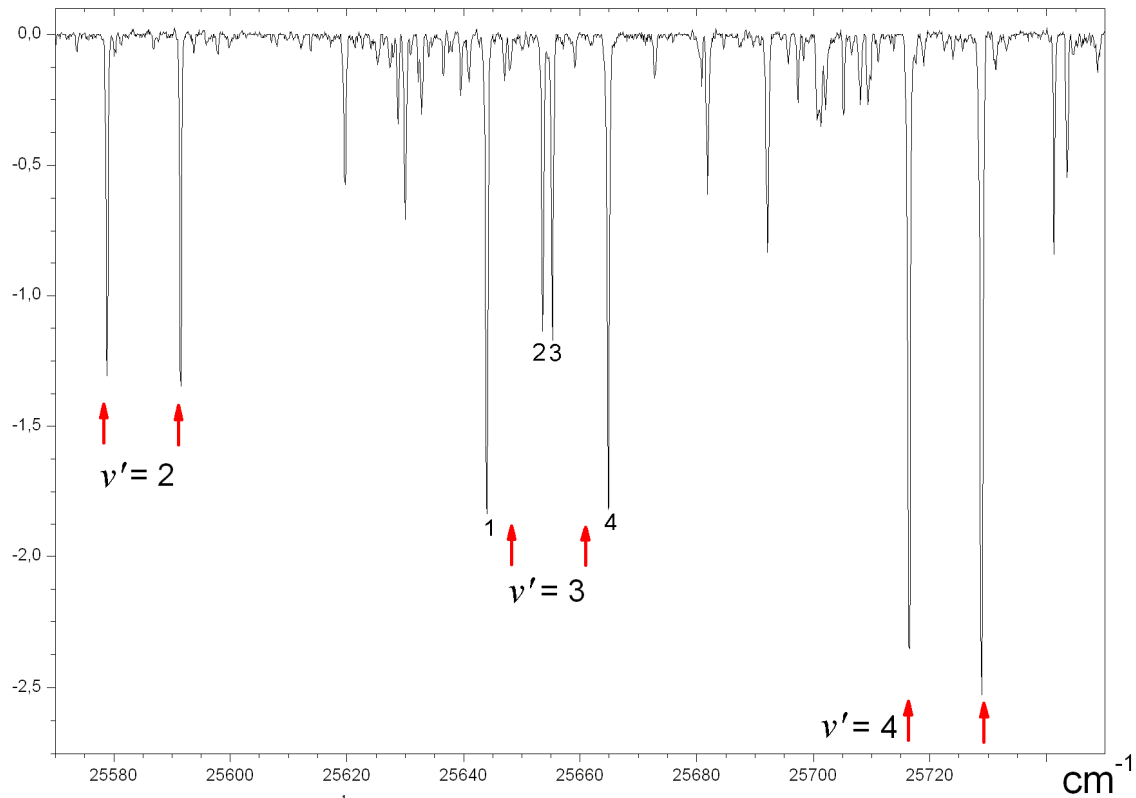


Rys. 8.3. Rozkład danych do stanu $4^1\Pi$ w cząsteczce NaRb, otrzymanych przy użyciu wielodomowego lasera Ar^+ , lasera barwnikowego oraz jednomodowego lasera Ar^+ - w sumie 1388 poziomów, w tym 101 poziomów w izotopomerze $^{23}\text{Na}^{87}\text{Rb}$ (zaznaczone kolorem czerwonym).

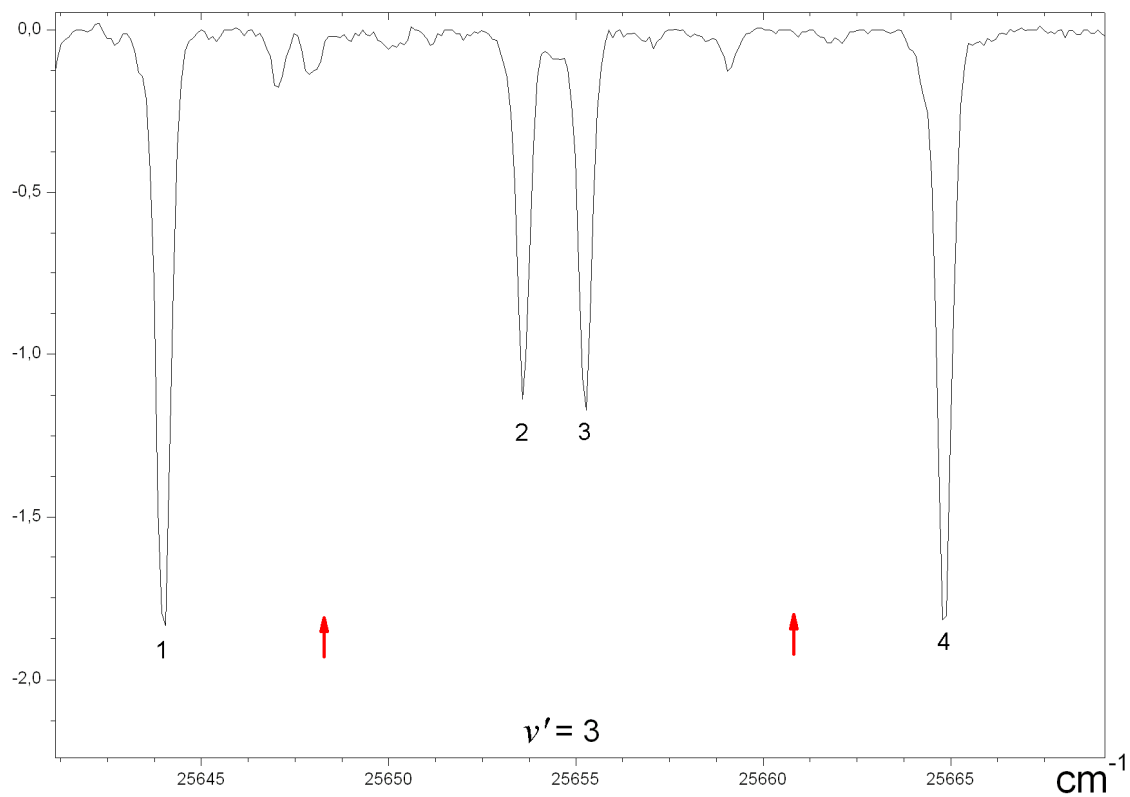
8.2 Dane doświadczalne otrzymane dla stanu $4^1\Pi$

Zarejestrowane widma potwierdziły występowanie zaburzeń o charakterze lokalnym. Na Rys. 8.4 i 8.5 pokazany został wybrany fragment widma, na którym wyraźnie widać te zaburzenia.

Na Rys. 8.4 przedstawiono wybrany fragment widma zaobserwowanego przy użyciu światła laserowego o długości fali 488 nm jako próbującego i dla kołowo spolaryzowanej wiązki pompującej. Powiększony fragment Rys. 8.4 przedstawiony został na Rys. 8.5. Czerwonymi strzałkami zaznaczona jest seria linii znakowana z poziomu X (1,63). Widać dublety odpowiadające poziomom oscylacyjnym $v'=2$ oraz $v'=4$. W dublecie odpowiadającemu poziomowi $v'=3$ każda z linii P i R została „rozszczepiona” na dwie. Czerwone strzałki oznaczają spodziewaną (niezaburzoną) pozycję dubletu, policzoną z potencjału. Takie rozszczepienie linii jest efektem silnego oddziaływania obserwowanych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych (tu $v'=3$, $J'=62$ i 64) z poziomami należącymi do innego, najprawdopodobniej jednego z trypletowych, stanu elektronowego. Takie zaburzenie zaobserwowano również m.in. w progresji znakowanej przejściem $X(1,63) \rightarrow D(15,62)$ dla poziomów oscylacyjnych $v'=3, 26, 28$.



Rys. 8.4. Fragment widma stanu $4^1\Pi$ w którym widać zaburzenia lokalnie. Widmo zarejestrowano dla wiązki próbującej o długości fali 488nm, wiązka pompująca była spolaryzowana kołowo.



Rys. 8.5. Powiększony fragment widma z Rys. 8.4, przedstawiający „rozszczipione” linie P i R dla poziomów $v' = 3$, $J' = 62$ i 64 . Linie ponumerowano od 1 do 4. Czerwonymi strzałkami zaznaczono spodziewane (niezaburzone) położenie linii.

Można podjąć próbę określenia niezaburzonego położenia linii poprzez obliczenie jej położenia z położen zaburzonych z wagą proporcjonalną do natężenia zaobserwowanych rozdwojonych linii. Posługując się przykładem z Rys. 8.4 i Rys. 8.5 można przeprowadzić następujące rozumowanie:

- ponieważ linie mają następujące położenia: $25643,98 \text{ cm}^{-1}$, $25653,59 \text{ cm}^{-1}$, $25655,25 \text{ cm}^{-1}$, oraz $25664,82 \text{ cm}^{-1}$, *a priori* nie wiemy, które pary rozszczepionych linii należy przypisać do jednego poziomu, więc rachunki należy przeprowadzić dla dwóch możliwych przyporządkowań linii
- przyjmując, że linia P została rozszczepiona na linie 1 i 2, a linia R na 3 i 4, otrzymujemy odległości pomiędzy liniami wynoszące odpowiednio $9,61 \text{ cm}^{-1}$ oraz $9,57 \text{ cm}^{-1}$. Po uwzględnieniu natężenia i policzeniu średniej ważonej, otrzymujemy przewidywane położenia niezaburzonych linii w dublecie wynoszące odpowiednio: $25649,98$ oraz $25661,20 \text{ cm}^{-1}$, a odległość P–R – $11,22 \text{ cm}^{-1}$
- przyjmując, że linia P została rozdzielona na linie 1 i 3, a linia R na 2 i 4, odległości wynoszą odpowiednio $11,27$ oraz $11,25 \text{ cm}^{-1}$. Uśrednione położenia wynoszą $25650,88$ i $25657,66 \text{ cm}^{-1}$, przy odległości P–R wynoszącej $6,78 \text{ cm}^{-1}$.

Ponieważ odległość P–R dla dubletu $\nu' = 2$ wynosiła $12,63 \text{ cm}^{-1}$, a dla $\nu' = 4$ – $12,44 \text{ cm}^{-1}$ widać, że przyporządkowanie pierwsze (tj. 1–2 i 3–4) jest poprawne. Jednakże tak otrzymana odległość pomiędzy niezaburzonymi (obliczonymi) liniami P i R odbiega od oczekiwanej. Przyczyną tej niezgodności jest najprawdopodobniej niemożność dokładnego określenia natężenia linii. W metodzie polaryzacyjnego znakowania poziomów natężenia linii często nie odpowiadają faktycznym, gdyż znaczący wpływ ma szereg innych, niekontrolowanych w doświadczeniu czynników, jak np. dodatkowa absorpcja wiązki pompującej przez przejścia nieznakowane.

Równolegle, poza opisanymi powyżej zaburzeniami pojedynczych dubletów jak np. te z Rys. 8.4 i Rys. 8.5, zaobserwowano też zaburzenia powodujące przesunięcie całego poziomu oscylacyjnego, zachodzące dla całego obserwowanego zakresu liczb rotacyjnych. Efekt zaburzenia wszystkich poziomów oscylacyjno–rotacyjnych w ramach jednego poziomu oscylacyjnego zaobserwowano na przykład dla poziomów $\nu' = 2$ i 3 stanu $4^1\Pi$. Najbardziej widocznym przejawem tego były nieregularności w odstępach pomiędzy liniami odpowiadającymi kolejnym poziomom oscylacyjnym ($\nu' = 0, 1, 2, 3, 4$). Jako przykład podano progresję dla $J' = 85$ (Tab. 8.1). Widać wyraźną nieregularność w odległości pomiędzy poziomami $\nu' = 1$ i 2 oraz 2 i 3, w stosunku do pozostałych.

ν'	J'	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Różnica [cm ⁻¹]
0	85	25373,65	
1	85	25442,23	68,58
2	85	25511,34	69,11
3	85	25580,36	69,02
4	85	25646,66	66,30
5	85	25712,11	65,45
6	85	25777,31	65,20
7	85	25841,34	64,03
8	85	25904,82	63,48
9	85	25967,15	62,33
10	85	26028,27	61,12

Tab. 8.1. Przykład progresji ze znakowanego poziomu X¹Σ⁺ (1,86), która jest „w całości” przesunięta (zaburzona) przez zaburzenia lokalne.

W trakcie analizy zebranych danych doświadczalnych zaobserwowano też wiele bardziej subtelnych nieregularności niż te z Rys. 8.4 i Tab. 8.1, które również świadczą o zaburzeniach lokalnych. Do pełnej analizy i identyfikacji centrów (maksimów) zaburzeń oraz ich charakteru potrzebne są jednak dane dla kolejnych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych poziom po poziomie – a takimi danymi zazwyczaj nie dysponujemy w doświadczeniu z użyciem metody polaryzacyjnego znakowania poziomów. Wobec niemożności zidentyfikowania rodzaju i przyczyny zaburzenia, poziomów, których położenia wykazywały takie anomalie, nie można było włączyć do procedury dopasowania współczynników Dunhama czy też konstrukcji krzywej energii potencjalnej i nie były one uwzględniane w dalszej analizie.

Jak widać na Rys. 8.2, większość progresji udało się zaobserwować w zakresie $\nu' \approx 0 \div 30$, poza tym obszarem były niekorzystne czynniki Francka-Condon. Jedynie dla progresji z poziomów o $\nu'' = 3, 5$ i 6 udało się zaobserwować odpowiednio przejścia do poziomów o wyższych liczbach oscylacyjnych.

8.3 Opracowanie danych

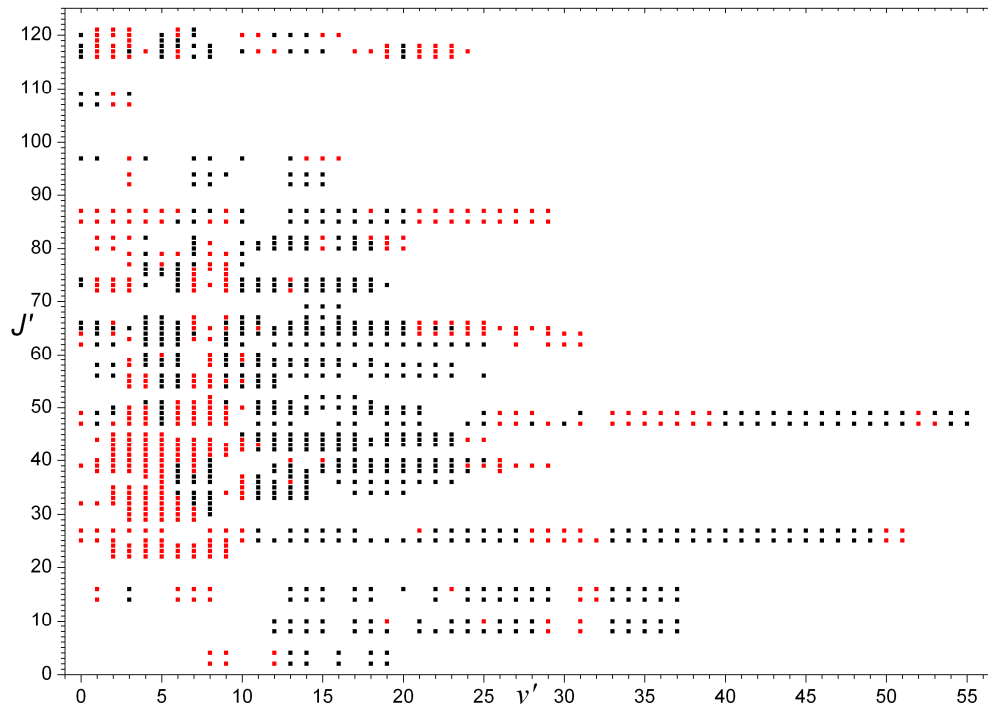
Z powodu dużej liczby zaburzonych linii, analiza zebranych danych doświadczalnych była procesem wieloetapowym. Pierwszym etapem była próba bezpośredniego dopasowania współczynników Dunhama do wszystkich zaobserwowanych danych. Podejście to nie udało się, gdyż duża liczba linii zaburzonych dawała duże błędy w procedurze dopasowującej, znacznie przekraczające dokładność doświadczalną.

W pierwszym kroku usunięto wszystkie linie, dla których różnica pomiędzy pozycją zaobserwowaną, a pozycją wynikającą z dopasowania była większa, niż 0,25 cm⁻¹, w celu zapewnienia dobrej zbieżności procedury dopasowującej. Po usunięciu tych linii procedurę dopasowania powtórzono. Ponieważ otrzymane wartości współczynników Dunhama uległy

zmianie w stosunku do pierwszego dopasowania, przeprowadzono ponowne obliczenia położenia linii. Wychwycono i usunięto te linie, które dla nowego zestawu współczynników Dunhama wykazywały odchylenia większe, niż $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Następnie przeprowadzono kolejne dopasowanie współczynników Dunhama. Tym razem uwzględniono wszystkie linie, jednakże liniom usuniętym w poprzednich krokach przypisano dużą nieoznaczoność położenia (50 cm^{-1} , zamiast $0,1 \text{ cm}^{-1}$). Ponieważ program dopasowujący uwzględnia nieoznaczoność linii σ , nadając jej wagę $1/\sigma^2$, linie o dużej nieoznaczoności miały bardzo mały wpływ na dopasowywane współczynniki Dunhama. Natomiast dzięki tej procedurze po przejrzeniu wyników dopasowania, możliwe było przywrócenie do zbioru dopasowywanych linii (tzn. nadanie im standardowej wagi $0,1 \text{ cm}^{-1}$), które były pierwotnie odrzucone jako niepasujące do fitu obciążonego liniami z poziomów zaburzonych, a pasowały do fitu bez tych linii. W ten sposób udało się otrzymać dopasowanie dla 811 linii (Tab. 8.2, Rys. 8.6), przy parametrze RMS wynoszącym $0,097 \text{ cm}^{-1}$, co jest wartością akceptowalną. Ta metoda postępowania może jednakże budzić zastrzeżenia, gdyż polega na dość arbitralnym odrzuceniu dużej liczby obserwowanych linii (577).

Współczynnik	Wartość [cm^{-1}]	Błąd wyznaczenia (%)
T_e	25639,78785	0,00014
ω_e	73,676403	0,015
Y_{20}	-0,502340	0,303
Y_{30}	$1,164 \times 10^{-03}$	8,205
Y_{40}	$8,38 \times 10^{-05}$	3,207
Y_{50}	$-1,41 \times 10^{-06}$	1,949
Y_{01}	0,051845	0,012
Y_{11}	$-4,09 \times 10^{-04}$	0,163
Y_{21}	$9,91 \times 10^{-07}$	2,624
Y_{02}	$-1,08 \times 10^{-07}$	0,265
Podw. Λ	$-1,06 \times 10^{-05}$	15,212

Tab. 8.2. Współczynniki Dunhama dla dopasowania 811 linii wybranych w wyniku zastosowania iteracyjnej metody dopasowania danych doświadczalnych dla stanu $4^1\Pi$.



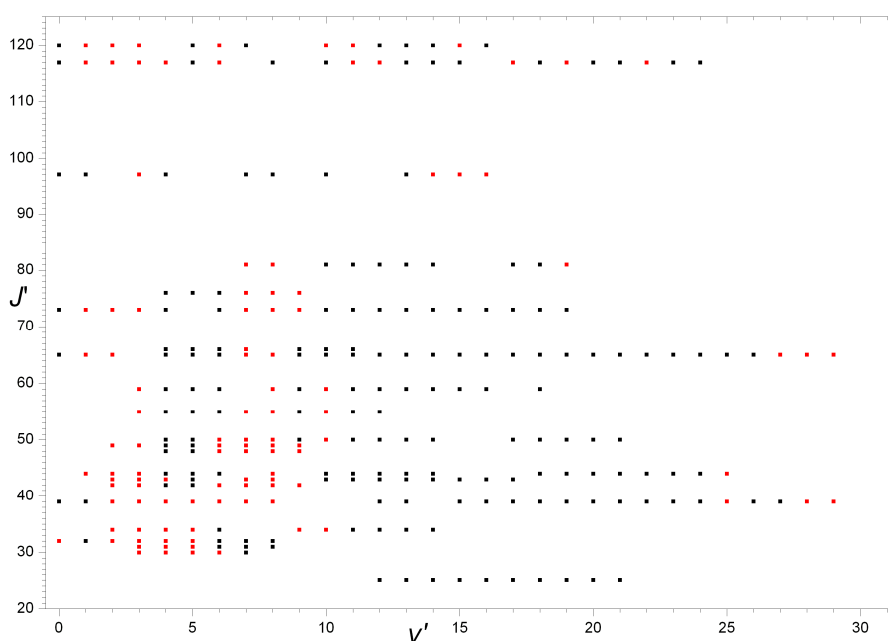
Rys. 8.6. Zakres danych dla stanu $4^1\Pi$ przy dopasowaniu współczynników Dunhama (Tab. 8.2). W dopasowaniu uwzględniono 811 linii (zaznaczonych kolorem czarnym), 577 linii odrzucono (zaznaczone kolorem czerwonym).

Dlatego próbowano też innych rozwiązań. W szczególności podjęto próbę dopasowania jedynie linii Q. Takie postępowanie jest uzasadnione tym, że zaburzenia w stanach o symetrii Π często dotyczą jedynie linii P i R (np. w stanie $5^1\Pi_u$ w cząsteczce K_2 [22]).

Niestety tutaj, w przeciwieństwie do [22] trik ten zawiódł – udało się wprawdzie dopasować 201 z 343 linii Q, ale RMS był w zasadzie taki sam, jak w poprzednim podejściu i wynosił $0,094\text{ cm}^{-1}$. Trudno uznać to za istotny postęp. Odpowiednie współczynniki dopasowania zamieszczono w Tab. 8.3, a rozkład dopasowanych danych – na Rys. 8.7. Jak widać, większość danych, które nie dają się dopasować do szeregu Dunhama, znajduje się głównie w zakresie liczb oscylacyjnych $v' < 10$. Podobną obserwację można poczynić, analizując rozkład danych dla dopasowania wszystkich linii (Rys. 8.6). To nasunęło pomysł, że być może potencjał w stanie $4^1\Pi$ jest zdeformowany w dolnej części dla $v' < 10$. Wtedy opis jednym zestawem współczynników Dunhama mógłby zawodzić. Wyjściem z tej sytuacji może być zastosowanie procedury IPA, która pozwoliłaby dopasować większą liczbę poziomów.

Współczynnik	Wartość [cm^{-1}]	Błąd wyznaczenia (%)
T_e	25640,25271	0,000245
ω_e	73,698453	0,0174
Y_{20}	-0,518966	0,178
Y_{30}	$2,985 \times 10^{-3}$	0,709
Y_{01}	$5,171 \times 10^{-2}$	0,033
Y_{11}	$-4,02 \times 10^{-4}$	0,038
Y_{21}	$1,05 \times 10^{-6}$	3,590
Y_{02}	$-1,02 \times 10^{-7}$	1,023
Y_{12}	$-4,2 \times 10^{-10}$	17,996

Tab. 8.3. Współczynniki Dunhama otrzymane przy uwzględnieniu tylko linii Q.



Rys. 8.7. Zakres danych wykorzystany przy dopasowaniu linii Q. Czarnym kolorem zaznaczone zostały dane dobrze - pasujące do dopasowania; kolorem czerwonym - dane niepasujące i odrzucone w analizie, której wynik przedstawiono w Tab. 8.3.

Przesłanką wspierającą tę hipotezę jest fakt, że jeśli wykonać dopasowanie współczynników Dunhama jedynie dla poziomów o $v' < 10$ (a więc tych, które głównie odpadły z poprzednich dopasowań), to otrzymuje się $\text{RMS} = 0,098 \text{ cm}^{-1}$ przy uwzględnionych w dopasowaniu 371 poziomach na 553 zaobserwowane w tym obszarze. W Tab. 8.4 podano tak otrzymane współczynniki Dunhama dla $v' < 10$.

Charakterystycznym jest to, że współczynnik Y_{30} jest o rząd wielkości większy, niż Y_{20} . To z jednej strony oznacza niefizyczność tego rozwinięcia i otrzymanych współczynników, ale może też być oznaką nieregularności krzywej energii potencjalnej w tym obszarze.

Współczynnik	Wartość [cm ⁻¹]	Błąd wyznaczenia (%)
Y ₀₀	25641,04814	0,0002
Y ₁₀	72,528745	0,0816
Y ₂₀	-2,828×10 ⁻³	765,9101
Y ₃₀	-7,8256×10 ⁻²	3,8584
Y ₄₀	4,146×10 ⁻³	3,4489
Y ₀₁	5,1626×10 ⁻²	0,0134
Y ₁₁	-3,95×10 ⁻⁴	0,1624
Y ₀₂	-9,7×10 ⁻⁸	0,4408
Podw. Λ	-7,5×10 ⁻⁶	32,4156

Tab. 8.4. Współczynniki Dunhama dla dolnej części stanu 4¹Π, tj. dla $v' = 0 \div 9$.

Analogicznie wyznaczono współczynniki Dunhama dla poziomów o $v' > 10$. W tym obszarze dopasowano 583 linie z 732 zaobserwowanych. Otrzymano $RMS = 0,08$, a wyznaczone współczynniki podano w Tab. 8.5.

Współczynnik	Wartość [cm ⁻¹]	Błąd wyznaczenia (%)
Y ₀₀	25647,18434	0,0025
Y ₁₀	72,147126	0,2147
Y ₂₀	-0,385067	3,7150
Y ₃₀	-2,937×10 ⁻³	21,2915
Y ₄₀	1,47×10 ⁻⁴	8,8103
Y ₅₀	-1,7×10 ⁻⁶	5,9388
Y ₀₁	5,15448×10 ⁻²	0,0134
Y ₁₁	-3,74×10 ⁻⁴	0,0104
Y ₀₂	-1,1×10 ⁻⁷	0,2731
Podw. Λ	-1,2×10 ⁻⁵	16,3061

Tab. 8.5. Współczynniki Dunhama wyznaczone w wyniku dopasowania poziomów z $v' > 9$ w stanie 4¹Π.

Niepokojące na pierwszy rzut oka różnice energii termu T_e i stałej oscylacyjnej ω_e w Tab. 8.4 i Tab. 8.5 są wytłumaczalne faktem, że w dopasowaniu z Tab. 8.5 nie uwzględniono poziomów z $v' < 10$, a więc T_e nie mogło być dokładnie wyznaczone. Z kolei różnice w ω_e świadczą o różnym kształcie potencjału w tych dwóch obszarach.

Ostatnim etapem przygotowań do zastosowania procedury IPA było skonstruowanie potencjału startowego dla procedury numerycznej. W tym celu wyznaczono krzywe RKR na podstawie współczynników Dunhama z Tab. 8.4 i Tab. 8.5.

Założono, że pierwsza z nich jest wiarygodna w obszarze $v' < 10$, podczas gdy druga dla $v' \geq 10$. Następnie zbudowano potencjał hybrydowy, sklejając oba potencjały w $R = 3,6 \text{ \AA}$

i $R = 5,3 \text{ \AA}$ (co odpowiada $v' \approx 10$) i biorąc odpowiednią część z każdego z nich. Obszar łączenia wygładzono sztucznie (używając programu Origin). Tak otrzymany potencjał zastosowano jako startowy w procedurze IPA. W rezultacie zastosowania procedury IPA otrzymano numeryczne potencjał przedstawiony w Tab. 8.6, który pozwala zreprodukować 890 zaobserwowanych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych. Na Rys. 8.9 przedstawiono ten potencjał w zestawieniu z krzywą obliczoną teoretycznie [73].

Podobnie, jak w pozostałych przypadkach, potencjał teoretyczny [73] został przesunięty o potencjał różnicowy U_{diff} (§3.2). Widać niezłą zgodność obliczeń teoretycznych z wynikami doświadczalnymi, aczkolwiek przewidywany teoretycznie potencjał jest głębszy, a ściana zewnętrzna nachylona pod większym kątem. Aby lepiej uwidocznic te różnice słabo dostrzegalne ze względu na skalę na Rys. 8.9, na Rys. 8.10 wykreślono funkcję

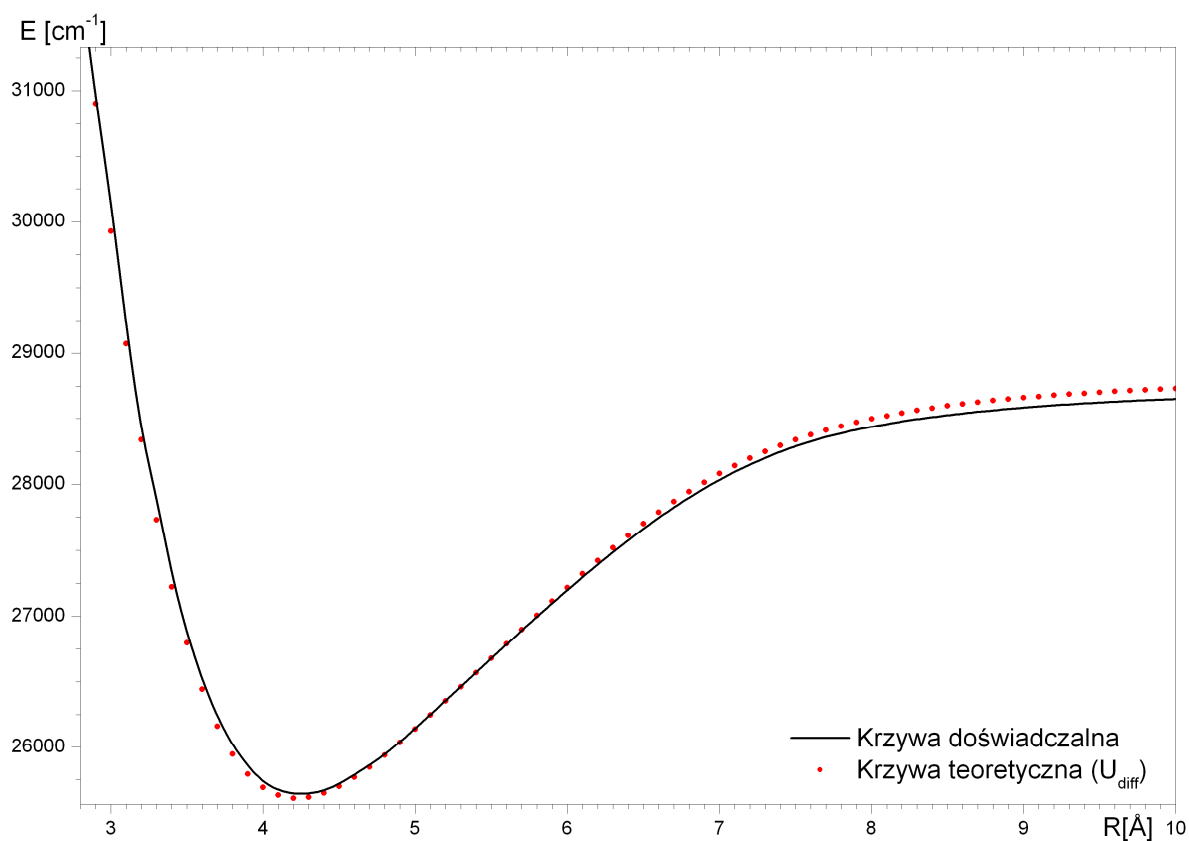
$$\Delta V(R) = V_{\text{exp}}(R) - V_{\text{teor}}(R) \quad (8.1)$$

R[Å]	V(R) [cm ⁻¹]	R[Å]	V(R) [cm ⁻¹]	R[Å]	V(R) [cm ⁻¹]
2,60	34396,624668	5,00	26144,570218	7,20	28150,184629
2,80	31875,352640	5,10	26250,265714	7,30	28201,510903
3,00	30131,975940	5,20	26357,359783	7,40	28248,764414
3,10	29227,970609	5,30	26464,632385	7,50	28290,324565
3,20	28439,976375	5,40	26571,857553	7,60	28326,767123
3,30	27886,047234	5,50	26679,306953	7,70	28359,473140
3,40	27335,998398	5,60	26786,413108	7,80	28388,941015
3,50	26883,219245	5,70	26892,262717	7,90	28414,805404
3,60	26524,817317	5,80	26996,440305	8,00	28436,268180
3,70	26240,487929	5,90	27098,844254	8,20	28478,227498
3,80	26021,657219	6,00	27199,331308	8,40	28511,678926
3,90	25860,598564	6,10	27297,589611	8,60	28538,993317
4,00	25739,954119	6,20	27393,326989	8,80	28563,101540
4,10	25673,663306	6,30	27486,439925	9,00	28583,683136
4,20	25644,478574	6,40	27576,836720	9,50	28622,587839
4,30	25644,755898	6,50	27664,070745	10,00	28649,841279
4,40	25670,388238	6,60	27747,315155	10,50	28669,459763
4,50	25720,211755	6,70	27826,129372	11,00	28684,176326
4,60	25788,956277	6,80	27900,651883	11,50	28696,179340
4,70	25863,629527	6,90	27970,665250	12,00	28705,429948
4,80	25948,055826	7,00	28035,586356		
4,90	26042,509682	7,10	28095,359939		

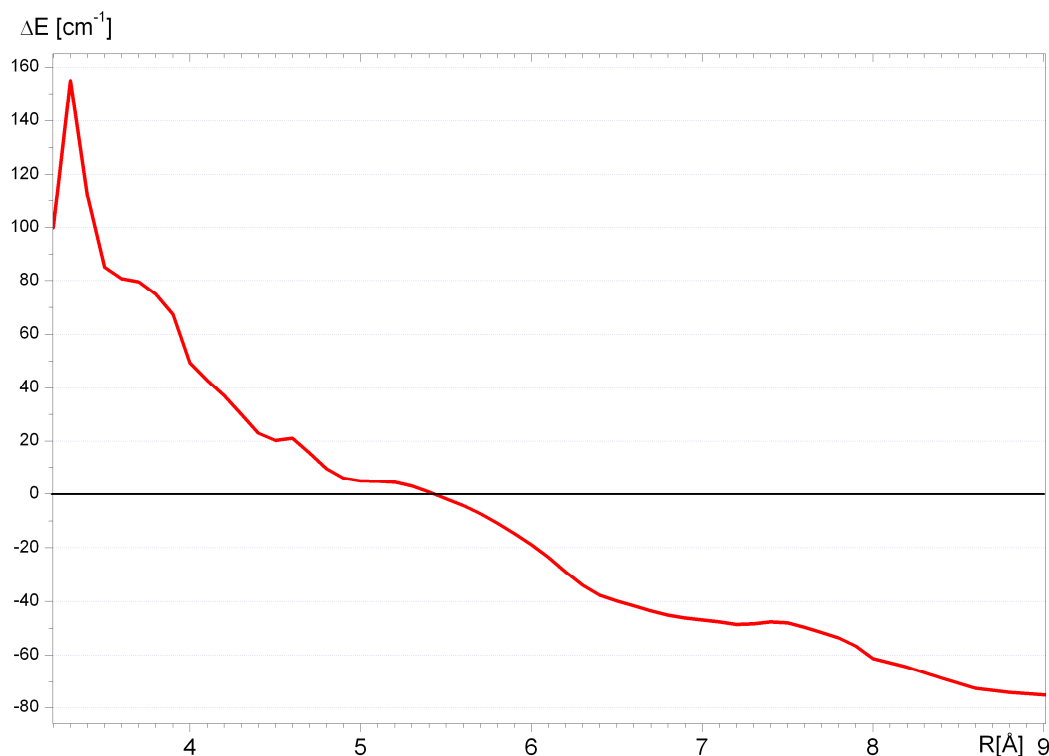
Tab. 8.6. Stabelaryzowana krzywa energii potencjalnej dla stanu $4^1\Pi$ otrzymana przy użyciu procedury IPA. Rozwiązania radialnego równania Schrödingera z tym potencjałem reprodukuja położenia zaobserwowanych poziomów ze średnim błędem wynoszącym $0,096 \text{ cm}^{-1}$.



Rys. 8.8. Zakres danych dla stanu $4^1\Pi$. Na czerwono zaznaczono dane zinterpretowane jako zaburzone i które nie były dopasowywane, na czarno – wykorzystywane w dopasowaniu.



Rys. 8.9. Porównanie krzywej energii potencjalnej otrzymanej z danych doświadczalnych metodą IPA dla zakresu danych z Rys. 8.8 z krzywą teoretyczną skorygowaną za pomocą potencjału różnicowego U_{diff} .



Rys. 8.10. Wykres $\Delta V(R)$ obrazujący różnicę pomiędzy teoretyczną krzywą energii potencjalnej, a krzywą otrzymaną w oparciu o dane doświadczalne dla stanu $4^1\Pi$.

8.4 Podsumowanie wyników dla stanu $4^1\Pi$

Przedstawione w pracy badania stanu $4^1\Pi$ są pierwszymi – stan ten nie był dotychczas obserwowany doświadczalnie. Przeprowadzone pomiary pozwoliły zaobserwować bardzo dużą liczbę (1388) przejść optycznych do tego stanu. Jednak liczne zaburzenia nie pozwoliły wyznaczyć stałych cząsteczkowych, ani skonstruować krzywej energii potencjalnej, która opisywałaby wszystkie zaobserwowane poziomy. Udało się opisać 811 poziomów za pomocą współczynników Dunhama i 890 poziomów za pomocą krzywej energii potencjalnej. Zważywszy na fakt, że zaobserwowano 1293 poziomy, jest to wynik świadczący o wyjątkowo dużej liczbie zaburzeń, jeśli porównać z innymi badanymi w tej pracy stanami. Przyczyny należy upatrywać w bliskim sąsiedztwie trzech stanów trypletowych. Wydaje się, że na obecnym etapie badań dalsza analiza tego stanu nie jest możliwa. W przyszłych badaniach na pewno pomogłoby uzupełnienie (i tak dużego) zbioru danych doświadczalnych, gdyż wówczas można by się pokusić o analizę deperturbacyjną. Trzeba jednak uwzględnić, że byłaby ona bardzo trudna i pracochłonna. Musiałaby bowiem uwzględniać bardzo dużą liczbę danych, oraz fakt, że stanami zaburzającymi jest najprawdopodobniej kilka stanów elektronowych. Również precyzja doświadczenia ($\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$) mogłaby się okazać niewystarczająca przy takich subtelnych obliczeniach [43].

Podsumowanie

Przedstawiona rozprawa dotyczy aktualnej tematyki struktury elektronowej dwuatomowych cząsteczek metali alkalicznych. Poświęcona jest w szczególności badaniu wzbudzonych stanów elektronowych cząsteczki NaRb, która jest stosunkowo mało znana i której badania są obecnie prowadzone też w innych laboratoriach (m.in. w Hanowerze i Rydze).

W pracy przedstawiono wyniki badań dla czterech stanów elektronowych: $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$, $6^1\Sigma^+$ oraz $4^1\Pi$, z których dwa ($B^1\Pi$ i $C^1\Sigma^+$) były już wcześniej obserwowane. Badania przeprowadzono wykorzystując metodę polaryzacyjnego znakowania poziomów cząsteczkowych, z powodzeniem stosowaną wcześniej w Instytucie Fizyki PAN do badania wzbudzonych stanów elektronowych innych dimerów metali alkalicznych (Na_2 , Li_2 , K_2 , NaK , $NaLi$, KLi). Dla każdego z badanych stanów elektronowych wyznaczono krzywą energii potencjalnej.

Stan $B^1\Pi$ należący do tzw. pasma czerwonego był już obserwowany w znanych z literatury badaniach, jednakże przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań są pierwszymi, obejmującymi tak szeroki zakres odległości międzyjądrowych (do 16,15 Å). Analiza otrzymanych danych pozwoliła na scharakteryzowanie przeszło 99% głębokości studni potencjału, przy czym najwyższy zaobserwowany poziom oscylacyjny leży zaledwie $1,52\text{ cm}^{-1}$ poniżej granicy dysocjacji stanu $B^1\Pi$. Do opisu stanu użyto metody IPA, za pomocą której wyznaczono krzywą energii potencjalnej dla stanu $B^1\Pi$ w całym zakresie zbadanych odległości międzyjądrowych, przy czym najwyższe poziomy oscylacyjne opisano przy pomocy współczynników C_n , wyznaczających długozasięgową część potencjału. W analizie wykorzystano dostępne w literaturze dane dla obszaru średniozasięgowego (okolice położenia równowagi). Zaobserwowano dużą liczbę zaburzonych lokalnie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych i konieczne było posłużenie się metodą dynamicznej zmiany wagi danych doświadczalnych w celu zidentyfikowania i odrzucenia poziomów zaburzonych.

Dla stanu $C^1\Sigma^+$, należącego do tzw. pasma zielonego, nie ma doniesień literaturowych, w których podana byłaby jego charakterystyka pomimo tego, że obserwowane były fragmenty widma odpowiadające przejściom do tego stanu. Przedstawiony w niniejszej pracy opis jest pierwszą charakterystyką tego stanu, w której między innymi potwierdzono jego nieregularną krzywą energii potencjalnej z tzw. obszarem szelfu. Badania podjęto we współpracy z Instytutem Optyki Kwantowej w Hanowerze, gdzie metodą LIF zmierzono położenia 203

poziomów oscylacyjno–rotacyjnych. Ogółem w doświadczeniach wykorzystujących metody obserwacji fluorescencji LIF oraz polaryzacyjną PLS zaobserwowano ponad 1100 poziomów oscylacyjno–rotacyjnych należących zarówno do części regularnej, jak i do obszaru szelfu. W zbadanym zakresie wyznaczono krzywą energii potencjalnej opisującą wszystkie zaobserwowane niezaburzone poziomy oscylacyjno–rotacyjne ze średnim odchyleniem wynoszącym $0,087\text{ cm}^{-1}$. Dodatkowo część regularną potencjału (pierwsze 40 poziomów oscylacyjno–rotacyjnych) udało się opisać za pomocą współczynników Dunhama. Zaobserwowane poziomy stanowią 77% procent głębokości studni potencjału a najwyższy zaobserwowany poziom leży 1064 cm^{-1} poniżej granicy dysocjacji, jednakże z uwagi na obecność obszaru szelfowego, zewnętrzny klasyczny punkt zwrotny tego poziomu wynosi ok. $8,4\text{ \AA}$. Ponieważ dopasowanie współczynników C_n dla tego stanu jest niemożliwe (ograniczeniem jest zakres danych), do opisu krzywej energii potencjalnej w obszarze długozasięgowym użyto współczynników C_n wyznaczonych teoretycznie. Z uwagi na obecność szelfu, skuteczny zasięg stanu $C^1\Sigma^+$ w tym obszarze jest znacznie większy, niż dla stanów o regularnej krzywej energii potencjalnej i nasuwa się pytanie, czy stan $C^1\Sigma^+$ mógłby zostać wykorzystany jako stan wiążący w doświadczeniach fotoasocjacyjnych. Przeprowadzone obliczenia wskazują jednak, że między innymi z uwagi na mały dipolowy moment przejścia w obszarze szelfu, wydajność procesu fotoasocjacji z wykorzystaniem stanu $C^1\Sigma^+$ byłaby mniejsza, niż przy wykorzystaniu stanu $A^1\Sigma^+$.

Stan $6^1\Sigma^+$ leży w obszarze bliskiego nadfioletu, a obliczenia teoretyczne przewidują, iż charakteryzuje się on nieregularną krzywą energią potencjalnej o dwóch minimach. W doświadczeniu (z wykorzystaniem metody PLS) zaobserwowano 941 poziomów oscylacyjno–rotacyjnych należących do 31 poziomów oscylacyjnych leżących w wewnętrznym minimum. Poziomy te całkowicie wypełniają minimum wewnętrzne. W przypadku 25 najniższych, ich położenie może zostać opisane za pomocą zestawu wyznaczonych współczynników Dunhama. W obszarze wyższych energii krzywa energii potencjalnej różni się od regularnej krzywej typu Morse'a i wyznaczenie współczynników Dunhama w tym obszarze jest niemożliwe. Dlatego też obszar ten scharakteryzowano za pomocą stałych oscylacyjnych osobno dla każdego poziomu oscylacyjnego. Dla trzech najwyższych zaobserwowanych poziomów konieczne było uwzględnienie efektu tunelowania do zewnętrznej studni potencjału. W celu opisanego tego obszaru należało uwzględnić istnienie drugiego minimum potencjału. Do wyznaczenia krzywej energii potencjalnej posłużono się metodą IPA, a tak wyznaczona krzywa o dwóch minimach pozwala na odtworzenie położenia zaobserwowanych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych. Podobnie jak w przypadku stanu

$C^1\Sigma^+$, zaobserwowano pojedyncze lokalnie zaburzone poziomy oscylacyjno–rotacyjne, które nie zostały uwzględnione w ostatecznej analizie. Podjęto próby obserwacji poziomów ponad wewnętrzną barierą potencjału z wykorzystaniem alternatywnego lasera w roli lasera próbkującego, jednakże próby te nie powiodły się pomimo intensywnych wysiłków. Przyczyną było najprawdopodobniej bardzo małe prawdopodobieństwo przejść związane z gwałtowną zmianą momentu dipolowego w tym obszarze.

Stan $4^1\Pi$ jest najwyżej leżącym stanem elektronowym zaobserwowanym do tej pory w cząsteczce NaRb. Charakteryzuje się on regularną krzywą energii potencjalnej. W doświadczeniu zaobserwowano i zidentyfikowano bardzo dużą liczbę przejść (ok. 1400) do około 1300 poziomów oscylacyjno–rotacyjnych badanego stanu, wykorzystując różne lasery w roli lasera próbkującego (wielomodowy laser Ar^+ , jednomodowy laser Ar^+ , impulsowy laser barwnikowy). Niestety analiza zebranych danych wykazała obecność dużej liczby poziomów zaburzonych lokalnie, najprawdopodobniej przez sąsiadujące trypletowe stany elektronowe. Nawet po wyeliminowaniu z analizy tych zaburzonych poziomów, opis wszystkich pozostałych za pomocą jednego zestawu współczynników Dunhama był niemożliwy. Najprawdopodobniej przyczyną była (poza zaburzeniami lokalnymi) deformacja krzywej w bliskości minimum. Dlatego też przy opisie stanu $4^1\Pi$ wyznaczono dwa zestawy współczynników Dunhama dla dwóch obszarów, a także metodą IPA krzywą energii potencjalnej odtwarzającą jedynie 890 z 1293 zaobserwowanych poziomów oscylacyjno–rotacyjnych w zakresie liczb oscylacyjnych $v' = 0 \div 53$. Wydaje się, że dla dokładniejszego opisu tego stanu konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań doświadczalnych.

Otrzymane wyniki porównano z przewidywaniami teoretycznymi i przedyskutowano zauważone różnice. Obliczenia teoretyczne bardzo dobrze oddają kształt potencjału, tym niemniej różnice w położeniach poszczególnych stanów elektronowych znacznie przekraczają dokładność doświadczalną.

Bibliografia

- [1] D. S. Villars, The Degree of Association of Sodium Vapor, *Proc. N.A.S USA* **14**, 508-511 (1928)
- [2] J. M. Walter, S. Barrat, The Existence of Intermetallic Compounds in the Vapor State. The Spectra of the Alkali Metals and their Alloys with Each Other, *Proc. R. Soc. Lond. A* **119**, 257-275, (1928)
- [3] P. Kusch The Band Spectra of Rubidium and of Its Combinations with Other Alkali Metals, *Phys. Rev.* **49**, 218 (1936)
- [4] Philips M. Morse, E.C.G. Stückelberg „Diatomic molecules according to wave mechanics I: Electronic levels of the hydrogen molecular ion”, *Phys. Rev.* **33**, 932 (1929)
- [5] Philip M. Morse “Diatomic molecules according to wave mechanics II: Vibrational levels” *Phys. Rev* **43**, 57 (1929)
- [6] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman and E. A. Cornell, Observation of Bose-Einstein condensation in a dilute atomic vapor, *Science* **269**, 198 (1995)
- [7] K. B. Davis, M.-O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, W. Ketterle, Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3969 (1995)
- [8] C. C. Bradley, C. A. Sackett, R. G. Hulet, Bose-Einstein Condensation of Lithium: Observation of Limited Condensate Number, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 985 (1997)
- [9] G. Modugno, G. Ferrari, G. Roati, R. J. Brecha, A. Simoni, M. Inguscio, Bose-Einstein Condensation of Potassium Atoms by Sympathetic Cooling, *Science* **294**, 1320-1322 (2001)
- [10] H. R. Thorsheim, J. Weiner, and P. S. Julienne, Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2420 (1987)
- [11] P. D. Lett, P. S. Julienne, and W. D. Phillips, Photoassociative Spectroscopy of Laser-Cooled Atoms, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 423 (1995)
- [12] A. M. Childs, I. M. Chuang, Universal quantum computation with two-level trapped ions. *Phys. Rev. A* **63**, 012306 (2001)
- [13] M. Šašura, V. Bužek, Cold trapped ions as quantum information processors. *J. Mod. Opt.* **49**, 1593–1647 (2002)

- [14] S. Gulde, M. Riebe, G. P. T. Lancaster, C. Becher, J. Eschner, H. Häffner, F. Schmidt-Kaler, I. L. Chuang, R. Blatt, Implementation of the Deutsch–Jozsa algorithm on an ion-trap quantum computer, *Nature* **421**, 48 (2003)
- [15] D. Deutsch, R. Jozsa, Rapid solution of problems by quantum computation, *Proc. R. Soc. Lond. A* **439**, 553–558 (1992)
- [16] J. Vala, Z. Amitay, B. Zhang, S. R. Leone, R. Kosloff, Experimental Implementation of the Deutsch-Jozsa Algorithm for Three-Qubit Functions using Pure Coherent Molecular Superpositions, LANL Archive quant-ph/0107058v2
- [17] W. Jastrzębski, A. Pashov, P. Kowalczyk, The $E^1\Sigma_g^+$ state of lithium dimer revised, *J. Chem. Phys.* **114**, 10725 (2001)
- [18] W. Jastrzębski, A. Pashov, P. Kowalczyk, The $Li_2 F^1\Sigma_g^+$ „shelf” state: Accurate potential energy curve based on the inverted perturbation approach, *J. Chem. Phys.* **113**, 6624 (2000)
- [19] S. Kasahara, P. Kowalczyk, M. H. Kabir, M. Baba, H. Katô, Doppler-free UV-visible optical–optical double resonance polarization spectroscopy of the $2^1\Sigma_u^+$ double minimum state and the $C^1\Pi_u$ state of Li_2 , *J. Chem. Phys.* **113**, 6227 (2000)
- [20] K. Dorai, Arvind, A. Kumar, Implementing quantum logic operations, pseudo-pure states and the Deutsch-Jozsa algorithm using non-commuting selective pulses in NMR, LANL Archive quant-ph/9906027v2
- [21] I. Jackowska, W. Jastrzębski, R. Ferber, O. Nikolayeva, Reanalysis of the $A^1\Sigma_u^+$ state of Na_2 by polarization labeling spectroscopy, *Mol. Phys.* **89**, 1719-1724 (1996)
- [22] I. Jackowska, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, Study of the $4^1\Pi_u$, $5^1\Pi_u$, $6^1\Pi_u$, and $6^1\Sigma_u^+$ States of K_2 by Polarization Labeling Spectroscopy, *J. Mol. Spec* **185**, 173-177 (1997)
- [23] A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kertyka, P. Kowalczyk, "Experimental study of the $6^1\Pi$ and $7^1\Pi$ states of NaK by polarization labelling spectroscopy technique", *J. Mol. Spectrosc.* **221**, 279-284, (2003)
- [24] W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, R. Nadyak, A. Pashov, Spectroscopic study of the $E(4)^1\Sigma^+$ state in NaLi, *Spectr. Acta A* **58**, 2193-2197 (2002)
- [25] A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kertyka, P. Kowalczyk, "Polarization labelling spectroscopy of $4^1\Pi$ state of KLi", *Mol. Phys.*, vol. **102**, 1739-1742, (2004)
- [26] N. Takahashi, H. Katô, Laser Induced Fluorescence of the NaRb molecule, *J. Chem. Phys* **75**, 4350 (1981)
- [27] Mao-Hong Lu, Jing-Tsun Sang, Laser-induced fluorescence from the $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ band system of NaRb, *Chinese Journal of Physics* **28**, 149 (1990)

- [28] Y–C. Wang, M. Kajitani, S. Kasahara, M. Baba, K. Ishikawa, H. Katô, High resolution laser spectroscopy of the $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ transition of $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$, *J. Chem. Phys.* **95**, 6229 (1991)
- [29] Y–C. Wang, K. Matsubara, H. Katô, Perturbation analysis of the $B^1\Pi$ state of $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$, *J. Chem. Phys.* **97**, 811 (1992)
- [30] K. Matsubara, Y–C. Wang, K. Ishikawa, M. Baba, A.J. McCafferty, H. Katô, Hyperfine structures of the triplet states of $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$, *J. Chem. Phys.* **99**, 5036 (1993)
- [31] M. Auzinsh, R. Ferber, O. Nikolayeva, N. Shafer-Ray, M. Tamanis, Influence of the Stark effect on the fluorescence polarization of $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Pi$ -state laser-excited NaRb: application to the direct imaging of electric fields, *J. Phys. D* **34**, 624-630 (2001)
- [32] O. Nikolayeva, I. Klincare, M. Auzinsh, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, A. Zaitsevskii, R. Cimiraglia, Permanent electric dipoles in $B^1\Pi$ and $D^1\Pi$ states of NaRb: Experiment and theory, *J. Chem. Phys.* **113**, 4896 (2000)
- [33] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, E. Tiemann, The $D^1\Pi$ state of the NaRb molecule, *Eur. Phys. J. D* **36**, 49-55 (2005)
- [34] O. Docenko, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, Experimental studies of the NaRb ground-state potential up to the $v'' = 76$ level, *Phys. Rev. A* **66**, 052508 (2002)
- [35] O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, E. Tiemann, The potential of the ground state of NaRb, *Phys. Rev. A* **69**, 042503 (2004)
- [36] P. Kowalczyk, *Fizyka cząsteczek*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe 2000
- [37] G. Herzberg, *Molecular spectra and Molecular Structure I. Spectra of diatomic molecules*. Van Nostrand, New York, 1955
- [38] L. D. Landau, E. M. Lifszyc, *Krótki kurs fizyki teoretycznej, tom 2: Mechanika kwantowa*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe 1978
- [39] J. L. Dunham, The Energy Levels of a Rotating Vibrator, *Phys. Rev.* **41**, 721 (1932)
- [40] F. Hund, Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren, *Zeits. f. Physik* **36**, 657 (1926)
- [41] H. Lefebvre-Brion, R. W. Field, *Perturbations in spectra of diatomic molecules*, Academic Press Inc. 1986
- [42] E. U. Condon, Nuclear motions associated with elektron transition in diatomic molecules, *Phys. Rev.* **32**, 858 (1928)
- [43] V. Bednarska, A. Ekers, P. Kowalczyk, Doppler-free spectroscopy of KLi, *J. Chem. Phys.* **106** (15), 6332 (1997)

- [44] J. von Neumann, E. Wigner, Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen, *Phys. Zschr.* **30**, 467-470 (1929)
- [45] K. Dressler, Rydberg – Valence interactions in diatomic molecules, Elsevier Science Publisher (1985)
- [46] R. J. Le Roy, Molecular spectroscopy, Vol. 1, *Chem. Soc. London*, 1973
- [47] R. J. Le Roy, Long-range potential coefficients from RKR turning points: C_6 and C_8 for $B(3\Gamma_{Ou}^+)$ -state Cl_2 , Br_2 , and I_2 , *Can. J. Phys.* **52**, 246 (1972)
- [48] B. Ji, C-C Tsai, W. C. Stwalley, Proposed modification of the criterion for the region of validity of the inverse-power expansion in diatomic long-range potentials, *Chem. Phys. Lett* **236**, 242-246 (1995)
- [49] M. Marinescu, H. R. Sadeghpour, Long-range potentials for two-species alkali-metal dimers, *Phys. Rev. A* **59**, 390 (1999)
- [50] J. Mitroy, M. W. J. Bromley, Higher-order C_n dispersion coefficients for hydrogen, *Phys. Rev. A* **71**, 032709 (2005)
- [51] W. C. Stwalley, Y-H. Uang, G. Pichler, Pure long-range molecules, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1164 (1978)
- [52] R. A. Cline, J. D. Miller, D. J. Heinzen, Study of Rb_2 Long-Range States by High-Resolution Photoassociation Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 632–635 (1994)
- [53] H. Wang, P. L. Gould, W. C. Stwalley, Photoassociative spectroscopy of pure long-range molecules, *Zeits. für Physik D* **36**, 317 (1996)
- [54] H. Wang, P. L. Gould, W. C. Stwalley, Photoassociative spectroscopy of ultracold ^{39}K atoms in a high-density vapor-cell magneto-optical trap, *Phys. Rev. A* **53**, R1216–R1219 (1996)
- [55] W. Kosman, J. Hinze, Inverse perturbation analysis: improving the accuracy of the potential energy curves, *J. Mol. Spectrosc.* **56**, 93 (1975)
- [56] C. Vidal, H. Scheingraber, Determination of diatomic molecular constants using an inverted perturbation approach, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 46 (1977)
- [57] A. Pashov, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, Construction of potential curves for diatomic molecular states by the IPA method, *Comp. Phys. Commun.* **128**, 622-634 (2000)
- [58] J. W. Cooley, An Improved Eigenvalue Corrector Formula for Solving the Schrödinger Equation for Central Fields, *Math. Comput.*, XV:363, 1961
- [59] W. H. Press, S. A. Teukolski, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77* Cambridge University Press, 1992
- [60] W. Demtröder, *Spektroskopie laserowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN 1993

- [61] F. Martin, P. Crozet, A. J. Ross, M. Aubert-Frécon, P. Kowalczyk, W. Jastrzębski, A. Pashov, On the $X^1\Sigma^+$ state of KLi, *J. Chem. Phys.* **115**, 4118 (2001)
- [62] C.E. Fellows, The NaLi $1^1\Sigma^+$ (X) electronic ground-state dissociation limit, *J. Chem. Phys.* **94**, 5855 (1991)
- [63] I. Russier-Antoine, A. J. Ross, M. Aubert-Frécon, F. Martin, P. Crozet, An improved potential energy curve for the ground state of NaK, *J. Phys. B.* **33**, 2753-2762 (2000)
- [64] J. Koperski, Study of diatomic van der Waals complexes in supersonic beams, *Phys. Rep.* **369**, 177-326 (2002)
- [65] R. Teets, R. Feinberg, T. W. Hänsch, A. L. Schawlow, Simplification of Spectra by Polarization Labeling, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 683 (1976)
- [66] C. Wieman, T. W. Hänsch, Doppler-Free Laser Polarization Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1170 (1976)
- [67] R. Ferber, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, Line Intensities In V-type polarization labelling spectroscopy of diatomic molecules, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **58**, 53-60 (1997)
- [68] A. Pashov – Laser spectroscopy of selected excited electronic states of alkali metal diatomic molecules, 2000. Praca doktorska IF PAN – niepublikowana.
- [69] S. Kasahara, T. Ebi, M. Tanimura, H. Ikoma, K. Matsubara, M. Baba, H. Katô, High-resolution laser spectroscopy of the $X^1\Sigma^+$ and $(1)^3\Sigma^+$ states of $^{23}\text{Na}^{85}\text{Rb}$ molecule, *J. Chem. Phys.* **105**, 1341 (1996)
- [70] P.J. Dagdigian, L. Wharton, Molecular Beam Electric Deflection and Resonance Spectroscopy of the Heteronuclear Alkali Dimers: $^{39}\text{K}^7\text{Li}$, Rb^7Li , $^{39}\text{K}^{23}\text{Na}$, Rb^{23}Na , and $^{133}\text{Cs}^{23}\text{Na}$, *J. Chem. Phys.* **57**, 1487 (1972)
- [71] A. Pashov, W. Jastrzębski, P. Korytko, P. Kowalczyk, Experimental long range potential of the $B^1\Pi$ state in NaRb, *J. Chem. Phys.* **124**, 204308 (2006)
- [72] W. T. Zemke, W. C. Stwalley, Long-range potential energy curves for the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of NaRb, *J. Chem. Phys.* **114**, 10811 (2001)
- [73] M. Korek, A.R. Allouche, M. Kobeissi, A. Chaalan, M. Dagher, K. Fakherddin, M. Aubert-Frécon, Theoretical study of the electronic structure of the LiRb and NaRb molecules, *Chem. Phys.* **256**, 1-6 (2000)
- [74] M. Tamanis, R. Ferber, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, Hongmin Chen, Jianbing Qi, H. Wang, W. C. Stwalley, High resolution spectroscopy and channel-coupling treatment of the $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex, of NaRb, *J. Chem. Phys.* **117**, 7980 (2002)

-
- [75] A. Pashov, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, H. Knöckel, E. Tiemann, Potentials for modeling cold collisions between Na (3S) and Rb (5S) atoms, *Phys. Rev. A* **72**, 062505 (2005)
- [76] Z. Hadzibabic, C. A. Stan, K. Dieckmann, S. Gupta, M. W. Zwierlein, A. Görlitz, W. Ketterle, Two-Species Mixture of Quantum Degenerate Bose and Fermi Gases, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 160401 (2002)
- [77] A. Truscott, K. Strecker, E. Kevin, W. McAlexander, G. Partridge, R. Hulet, Observation of Fermi Pressure in a Gas of Trapped Atoms, *Science* **291**, 2570 (2001)
- [78] F. Schreck, L. Khaykovich, K. L. Corwin, G. Ferrari, T. Bourdel, J. Cubizolles, C. Salomon, Quasipure Bose-Einstein Condensate Immersed in a Fermi Sea, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 080403 (2001)
- [79] G. Roati, F. Riboli, G. Modugno, and M. Inguscio, Fermi-Bose Quantum Degenerate ^{40}K - ^{87}Rb Mixture with Attractive Interaction, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 150403 (2002)
- [80] A. Ashkin, Trapping of Atoms by Resonance Radiation Pressure, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 729 (1978)
- [81] 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**, 5007 (1986)
- [82] A. Zaitsevskii, S. O. Adamson, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, O. Nikolayeva, O. Docenko, I. Klincare, M. Auzinsh, M. Tamanis, R. Ferber, R. Cimraglia, Energy and radiative properties of the low-lying NaRb states, *Phys. Rev. A* **63**, 052504 (2001)
- [83] B. Bussery, Y. Achkar, M. Aubert-Frécon, Long-range molecular states dissociating to the three or four lowest asymptotes for the ten heteronuclear diatomic alkali molecules, *Chem. Phys.* **116**, 319 (1987)
- [84] A. Derevianko, J. F. Babb, A. Dalgarno, High-precision calculations of van der Waals coefficients for heteronuclear alkali-metal dimers, *Phys. Rev. A* **63**, 052704 (2001)
- [85] S. G. Porsev, A. Derevianko Accurate relativistic many-body calculations of van der Waals coefficients C_8 and C_{10} for alkali-metal dimers, *J. Chem. Phys.* **119**, 844 (2003)
- [86] A.N. Nesmeyanov, Vapor pressure of the elements, Infosearch Limited, London, 1966
- [87] X. Wang, M. G. Littman, "Laser cavity for generation of variable-radius rings of light," *Opt. Lett.* **18**, 767- (1993)
- [88] A. R. Striganow, G. A. Odincowa, Tablicy spektralnych linij atomow i ionow, Energoizdat, Moskwa, 1982

- [89] R. Nadyak, *Badania wzbudzonych stanów elektronowych w dimerach metali alkalicznych metodą laserowego znakowania poziomów cząsteczkowych*, Warszawa 2002. Praca doktorska IF PAN – niepublikowana.
- [90] S. Kasahara, M. Baba, H. Katô, High resolution laser spectroscopy up to the dissociation limit of the NaK $B^1\Pi$ state, and predissociation near the dissociation limit, *J. Chem. Phys.* **94**, 7713 (1991)
- [91] J. K. G. Watson, Robust weighting in least-squares fits, *J. Mol. Spectrosc.* **219**, 326-328 (2003)
- [92] A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzębski, A. Pashov, A regularized inverted perturbation approach method: Potential energy of the $4^1\Sigma_u^+$ state of Na₂, *J. Chem. Phys.* **121**, 5754 (2004)
- [93] M. Aymar, O. Dulieu, komunikacja prywatna z E. Tiemannem
- [94] W. Jastrzębski, P. Kertyka, P. Kowalczyk, O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, H. Knöckel, E. Tiemann, “Accurate characterization of the $C(3)^1\Sigma^+$ state of the NaRb molecule”, *Eur. J. Phys. D* **36**, 57-65 (2005)
- [95] S. Azizi, M. Aymar, O. Dulieu, Prospects for the formation of ultracold ground state polar molecules from mixed alkali atom pairs, *Eur. Phys. J. D* **31**, 195 (2004)
- [96] A. Pashov, I. Jackowska, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, Polarization labeling spectroscopy of the $3^1\Pi$ and $6^1\Sigma^+$ states in NaK, *Phys. Rev. A* **58**, 1048 (1998)
- [97] A. Pashov, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, An improved description of the double minimum $6^1\Sigma^+$ state of NaK by an IPA potential energy curve, *J. Phys. B* **33**, L611-L614 (2000)
- [98] W. Jastrzębski, W. Jaśniecki, P. Kowalczyk, R. Nadyak, A. Pashov, Spectroscopic investigation of the double-minimum $2^1\Sigma_u^+$ state of the potassium dimer, *Phys. Rev. A* **62**, 042509 (2000)
- [99] A. Pashov, W. Jastrzębski, W. Jaśniecki, V. Bednarska, and P. Kowalczyk Accurate Potential Curve for the Double Minimum $2^1\Sigma_u^+$ State of Na₂, *Journ. Mol. Spectrosc.* **203**, 264-267 (2000)
- [100] D.L. Cooper, R.F. Barrow, J. Vergés, C. Effantin, and J. d’Incan, Laser-excited fluorescence of the $(2)^1\Sigma_u^+$ double minimum state of Na₂ studied by Fourier transform spectrometry, *Can. J. Phys.* **62**, 1543–1558 (1984)
- [101] T. Laue, P. Pellegrini, O. Dulieu, C. Samuelis, H. Knöckel, F. Masnou-Seeuws, E. Tiemann, Observation of the long-range potential well of the $(6)^1\Sigma_g^+$ ($3s + 5s$) state of Na₂, *Eur. Phys. J. D* **26**, 173–185 (2003)