

# Autoreferat

## 1 Imię i nazwisko:

Piotr Szymon Żuchowski

## 2 Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania:

- 2002 r.: Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii (w ramach Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych), stopień magistra (z wyróżnieniem), promotor pracy – prof. Robert Moszyński; tytuł pracy: *Dispersion energy in the open-shell Van der Waals systems in the random phase approximation.*
- 2007 r.: Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, stopień doktora nauk chemicznych (z wyróżnieniem), promotor pracy – prof. Robert Moszyński; tytuł pracy: *Many-body symmetry-adapted perturbation theory for high-spin open-shell Van der Waals complexes.*

## 3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych:

2007-2010: Postdoctoral Research Associate, Durham University, Department of Chemistry, praca w grupie prof. Jeremy'ego Hutsona – staż podoktorski

2010-2011: Research Fellow, University of Nottingham, School of Chemistry, praca w grupie dr. Richarda Wheatleya – staż podoktorski

2011- : Adiunkt w Zakładzie Mechaniki Kwantowej, Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

## 4 Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm.):

- (a) Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego  
Cykl publikacji:

„Oddziaływania i zderzenia ultrazimnych atomów i molekuł.”

(b) autor/autorzy tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa:

[szczegółowe omówienie wkładu do pracy współautorów, oraz moje, znajduje się w załączonych oświadczeniach i wykazie prac ]

- [H1] Piotr S. Żuchowski, Jeremy M. Hutson  
„*Reactions of ultracold alkali-metal dimers*”  
Phys. Rev A 81, 060703 (2010)  
Liczba cytowań: 62  
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 75%
- [H2] Piotr S. Żuchowski, Maciej Kosicki, Monika Kodrycka, Pavel Soldan  
„*van der Waals coefficients for systems with ultracold polar alkali-metal molecules*”  
Phys. Rev. A 87, 022706 (2013)  
Liczba cytowań: 1  
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 30%
- [H3] Piotr S. Żuchowski, Jesus Aldegunde, Jeremy M. Hutson  
„*Ultracold RbSr molecules can be formed by magnetoassociation*”  
Phys. Rev. Lett. 105, 153201 (2010)  
Liczba cytowań: 31  
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 60%
- [H4] Piotr S. Żuchowski, Jeremy M. Hutson  
„*Prospects for producing ultracold NH<sub>3</sub> molecules by sympathetic cooling: A survey of interaction potentials*”  
Phys. Rev. A 78, 022701 (2008)  
Liczba cytowań: 20  
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 70%
- [H5] Pavel Soldan, Piotr S. Żuchowski, Jeremy M. Hutson  
„*Prospects for sympathetic cooling of polar molecules: NH with alkali-metal and alkaline-earth atoms - a new hope*”  
Faraday Discussions 142, 191 (2009)  
Liczba cytowań: 25  
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 40%
- [H6] Piotr S. Żuchowski, Jeremy M. Hutson  
„*Low-energy collisions of NH<sub>3</sub> and ND<sub>3</sub> with ultracold Rb atoms*”  
Phys. Rev. A 79, 062708 (2009)

Liczba cytowań: 33

Mój szacunkowy wkład do publikacji: 80%

[H7] Piotr S. Żuchowski, Jeremy M. Hutson

„Cold collisions of  $N(^4S)$  atoms and  $NH(^3\Sigma^-)$  molecules in magnetic fields”

Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 3669 (2011)

Liczba cytowań: 16

Mój szacunkowy wkład do publikacji: 75%

[H8] Michał Hapka, Grzegorz Chałasiński, Jacek Klos, Piotr Żuchowski

„First-principle interaction potentials for metastable  $He(^3S)$  and  $Ne(^3P)$  with closed-shell molecules: Application to Penning-ionizing systems”

J. Chem. Phys. 139, 014307 (2013)

Liczba cytowań: 1

Mój szacunkowy wkład do publikacji: 40%

(c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

#### 4.1 Wstęp i motywacja badań

Od czasu dynamicznego rozwoju technik laserowych, w latach 70. ubiegłego wieku, jednym z najintensywniej badanych zagadnień z dziedziny fizyki atomowej i molekularnej była możliwość kontrolowania materii przy pomocy pól elektromagnetycznych i spowalnianie atomów do temperatur rzędu nano- i mikrokelwinów. W latach 80. rozwinięto techniki chłodzenia i pułapkowania laserowego atomów. Przyczyniły się do tego głównie grupy kierowane przez Claude Cohena-Tannoudji, Williama Phillipsa oraz Stevena Chu. Wszyscy trzej wymienieni uczeni w 1997 roku za swój wkład do metod chłodzenia atomów zostali uhonorowani Nagrodą Nobla [1–3]. Jednym z najbardziej przełomowych osiągnięć fizyki w ostatnich latach było również uzyskanie kondensatu Bosego-Einsteina atomów przez grupę Erica Cornella i Carla Wiemana [4, 5] oraz grupę Wolfganga Ketterlego w 1994 roku. W 2002 roku osiągnięcie to również zostało nagrodzone Nagrodą Nobla.

Druga połowa lat 90. przyniosła szybki rozwój fizyki ultrazimnej materii w wielu laboratoriach na całym świecie - dostrzeżony został ogromny potencjał drzemiący w badaniu ultrazimnych gazów, który może skutkować rewolucją w takich dziedzinach jak informatyka kwantowa, fizyka wielu ciał, fizyka materii skondensowanej, metrologia, spektroskopia wysokiej precyzji czy też fizyka chemiczna. Kilka lat po uzyskaniu kondensatu Bosego-Einsteina środowisko fizyki ultrazimnej materii zainteresowało się uzyskaniem ultrazimnego gazu molekularnego. Molekuły wykazują znacznie bardziej złożoną strukturę wewnętrzną w porównaniu do atomów: posiadają



blisko leżące poziomy oscylacyjne, rotacyjne, nadsubtelne, znacznie silniej oddziałują z polem elektrycznym. Właściwości te mogą być wykorzystane do uzyskania lepszej kontroli materii przy pomocy zewnętrznych pól. Przykład takiego wykorzystania molekul w informatyce kwantowej podał DeMille w 2004 roku - zaproponował on wykorzystanie molekul polarnych umieszczonych w sieci optycznej i polu elektrycznym jako prototyp komputera kwantowego [6]. Z kolei grupa Zollera [7, 8] zaproponowała wykorzystanie molekul polarnych i paramagnetycznych do tworzenia symulatorów kwantowych w symulacjach przejść fazowych w fizyce materii skondensowanej. Inną cechą różniącą molekuly i atomy jest charakter oddziaływań jakiemu podlegają: potencjał oddziaływania zachowuje się dla dużej odległości między układami  $R$  jak  $R^{-6}$  i przeważnie oddziaływanie to jest izotropowe. Molekuly oddziałują silnie anizotropowo, zaś ich potencjał oddziaływania dla dużego  $R$  wykazuje asymptotykę  $R^{-3}$ , w przypadku molekul polarnych. Ponadto, ultraprecyzyjna spektroskopia molekul oferuje wiele nowych możliwości w testowaniu fundamentalnych teorii fizycznych, na przykład badanie czasowej zależności stałej struktury subtelnej [9], czy też pomiarów elektrycznego momentu dipolowego elektronu [10].

W badaniach nad zimnymi molekulami od początku wskazywano dwie drogi dzięki którym można osiągnąć zespoły molekul o temperaturach rzędu mikrokelwinów: 1) metody bezpośrednie – polegają na schłodzeniu molekul od temperatury pokojowej poprzez zastosowanie kombinacji zależnych od czasu pól magnetycznych, elektrycznych, zespołów zimnych atomów (jako „łazni” chłodzącej) lub schłodzenia przez odparowanie; 2) pośrednio, przez związanie ultrazimnych atomów przy użyciu fotonów i np. pola magnetycznego. Do tej pory nie udało się wyprodukować zespołów o temperaturze rzędu mikrokelwinów pierwszym sposobem, tym niemniej w ostatnim czasie udało się m.in. zademonstrować schłodzenie przez odparowanie zespołów rodników OH do temperatury rzędu 1-10 mK [11], czy też zaobserwować zderzenia nieelastyczne  $Rb+ND_3$  [12] w temperaturze rzędu dziesiątek mK. Druga metoda zaowocowała dużymi sukcesami: w 2008 roku udało się otrzymać zespoły ultrazimnych molekul KRb, Cs<sub>2</sub> oraz LiCs [13–15].

Do dalszego rozwoju tych metod kluczowe są badania teoretyczne, dysponujące potężnymi narzędziami pozwalającymi wskazać dobre kierunki badań. Najważniejszym zadaniem badań teoretycznych w tej bardzo interdyscyplinarnej dziedzinie, jest wskazanie, jak oddziałują i zderzają się molekuly i atomy między sobą, w pułapce lub zimnej wiązce, jaka jest struktura poziomów energetycznych molekuly w polu zewnętrznym, w jaki sposób można kontrolować te molekuly. Każde istotne odkrycie w tej dziedzinie było w ostatnich latach wcześniej przewidziane przez teorię.

Celem niniejszego cyklu prac było wyjście naprzeciw kluczowym i aktualnym pytaniom zadawanym przez czołowe grupy eksperymentalne zajmujące się ultrazimnymi molekulami:

- czy możliwe jest uzyskanie gazów ultrazimnych dimerów alkalicznych, stabilnych ze względu



na zderzenia?

- czy możliwe jest otrzymywanie słabo związanych molekul z ultrazimnych atomów o różnych spinach?
- jaka jest natura zimnych zderzeń atom+molekuła?

Pierwsze z tych pytań nasunęło się po udanych eksperymentach z molekułami KRb i LiCs. By pójść dalej, w stronę kondensatu molekularnego, trzeba wiedzieć, czy gaz danych molekul (w stanie podstawowym) jest stabilny chemicznie ze względu na zderzenia: czy molekuły zderzając się nie łączą się i rekombinują. Do cyklu publikacji wchodzi dwie prace [H1,H2] poświęcone oddziaływaniom w układach typu AB+AB oraz AB+B, gdzie A i B to atomy metali alkalicznych. W pracach tych zbadane zostały układy AB+B dla wszystkich tych atomów, scharakteryzowane zostały zmiany energetyczne reakcji formowania trymeru metali alkalicznych oraz podane zostały współczynniki Van der Waalsa dla oddziaływań typu AB+AB oraz AB+B, kluczowe w opisie oddziaływań tych systemów w ultraniskich temperaturach. Omówienie tego problemu przedstawione będzie w rozdziale 4.2.

Motywacją do prac nad asocjacją atomów o różnych spinach jest otrzymywanie molekul paramagnetycznych i polarnych, które mogłyby być kontrolowane przy pomocy kombinacji pól magnetycznych i elektrycznych. Molekuły paramagnetyczne i polarne w sieciach optycznych zostały zaproponowane przez grupę Zollera jako element symulatorów kwantowych hamiltonianów wielociałowych, które mogą być wykorzystane w badaniu przejść fazowych [7]. Dotychczas mechanizmy łączenia atomów alkalicznych w pary wykorzystując zjawisko rezonansów Feshbacha, były dobrze poznane, lecz zupełnie nieznanymi były mechanizmy rządzące rezonansami Feshbacha w układach o różnych spinach elektronowych, takich jak na przykład Rb+Sr. W pracy [H3] zademonstrowany został nowy mechanizm, który prowadzi do powstania nowego typu rezonansów Feshbacha. Te mogą być wykorzystane do magnetoasocjacji atomów do molekul bądź kontrolowania oddziaływań w ultrazimnym gazie. Praca ta zostanie dokładnie omówiona w rozdziale 4.3.

Trzecim zagadnieniem wchodzącym w zakres cyklu publikacji, są oddziaływania i zderzenia lekkich molekul ( $H_2$ , amoniak, NH) z atomami, które udało się schłodzić do temperatury poniżej 1 K ( $He^*$ , N), lub uzyskuje się w temperaturach ultrazimnych (Rb, inne metale alkaliczne i ziem alkalicznych). Inspiracją badań były nowe eksperymenty [16, 17] prowadzone od kilku lat w wielu grupach na świecie nad: pułapkowaniem molekul schłodzonych bezpośrednio do temperatury rzędu 1mK-1K, sympatycznym chłodzeniem molekul poprzez zderzenia z zimniejszymi atomami, badaniem zderzeń niskoenergetycznych z wykorzystaniem kontrolowalnych wiązek molekularnych. Podjęcie tego zagadnienia wymagało rozwiązania szeregu problemów z pogranicza fizyki i chemii: po pierwsze, wyznaczenia potencjałów oddziaływania metodami *ab*

*initio* chemii kwantowej, po drugie, rozwiązywania równania Schroedingera dla ruchu jąder. Prace [H4, H5] koncentrują się *stricte* na badaniach metodami chemii kwantowej potencjałów oddziaływania układów atom I i II grupy+amoniak, atom I i II grupy+rodnik NH. Praca [H6] stanowi kontynuację pracy [H4]. Powierzchnię energii potencjalnej Rb+amoniak wykorzystano do obliczeń przekrojów czynnych na zderzenia w szerokim zakresie energii zderzeń i starano się zbadać naturę tych zderzeń: jak bardzo zdominowane są przez zderzenia nieelastyczne, jak gęste są rezonanse w tych zderzeniach, do jakiego stopnia można przewidzieć własności zderzeniowe tych układów z pierwszych zasad. Z kolei publikacja [H7] należąca do niniejszego cyklu to badanie zderzeń molekuł NH z atomami N w polu magnetycznym: jest to praca łącząca zarówno badania powierzchni oddziaływania N+NH obliczonej metodami *ab initio* jak i implementację odpowiednich równań silnego sprzężenia. W pracy tej badamy przede wszystkim zderzenia powodujące zmianę rzutu spinu na oś pola magnetycznego w molekułach bądź atomach, czyli tzw. relaksację zeemanowską, kluczową w procesie chłodzenia sympatycznego w polu magnetycznym. Te zagadnienia przedstawione zostały w Rozdziale 4.4 niniejszego cyklu. Ponadto rozdział ten obejmuje omówienie publikacji [H8], która wyszła naprzeciw oczekiwaniom najnowszych eksperymentów poświęconych zastosowaniu zeemanowskich spowalniaczy molekuł i atomów paramagnetycznych do badania rezonansów w modelowych reakcjach chemicznych w układach  $\text{He}^* + \text{H}_2$  i  $\text{He}^* + \text{Ar}$  [18]. W pracy tej przedstawione zostały badania powierzchni oddziaływania w układach  $\text{He}^*$  z molekułą wodoru i atomami gazów szlachetnych Ar i Ne oraz próba przewidzenia pozycji rezonansów kształtu w układach  $\text{He}^* + \text{H}_2$  i  $\text{He}^* + \text{Ar}$ . Prace [H4–H8] stanowią też test dokładności metod chemii kwantowej w zastosowaniu do badania powierzchni energii potencjalnych i przewidywania własności zderzeniowych.

Rozdział 4.5 podsumuje cykl publikacji oraz omówi jego wpływ na fizykę zimnej materii.

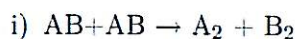
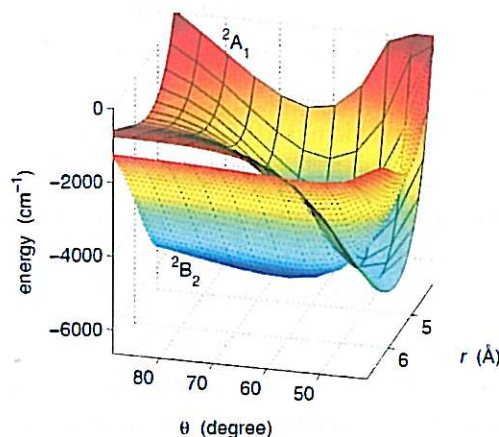
## 4.2 Reakcje chemiczne i oddziaływania ultrazimnych dimerów alkalicznych

Realizacja metod pośrednich otrzymywania zespołów ultrazimnych molekuł została szybko wdrożona na początku XXI wieku. Pierwszym sukcesem na drodze do otrzymania ultrazimnych gazów molekuł była fotoasocjacja ultrazimnego gazu Cs do molekuł wzbudzonych elektronowo [19]. Molekuły te są niestabilne: rozpadają się pod wpływem spontanicznej emisji oraz zderzeń. Równocześnie bardzo dynamicznie rozwijały się techniki magnetoasocjacji atomów w słabo związane molekuły [20]. Przelomem było uzyskanie molekuł w stanie podstawowym poprzez transfer molekuł słabozwiązanych poprzez stymulowany transfer adiabatyczny Ramana (STIRaP). W ten sposób grupa Ye i Jin zdołała uzyskać molekuły KRb w stanie podstawowym [13] w pułapce optycznej.

Kondensat molekularny można uzyskać jednak tylko wtedy, gdy molekuły nie reagują chemicznie zderzając się, tj. nie zachodzą procesy typu:



Rysunek 1: Przecinające się powierzchnie stanów  ${}^2B_2$  i  ${}^2A_1$  w układzie  $Rb_2Cs$  w geometrii  $C_{2v}$ , w funkcji kąta między wiązaniami i ich długości. W układzie typu  $A_3$  powierzchnie przecinałyby się dla kąta  $60^\circ$  dla każdej odległości  $r$ .



gdzie A i B oznaczają atomy alkaliczne. Przedmiotem pracy [H1] było zbadanie różnic energetycznych w powyższych reakcjach chemicznych dla wszystkich możliwych par dimerów alkalicznych. Znalezienie zmiany energii potencjalnej układu w reakcji typu pierwszego nie wymaga żadnych obliczeń, a jedynie zebrania spektroskopowych wyników doświadczalnych (z wyjątkiem molekuly  $RbLi$ , która nie została zbadana spektroskopowo i dla niej wykonaliśmy obliczenia ab-initio). Okazuje się, że wszystkie dimery zawierające atom Li oraz dimer  $KRb$  są podatne na reakcję chemiczną typu pierwszego i w pułapce optycznej będą ulegały stratom ze względu na uwalnianą w procesie reakcji chemicznej energię, która jest wiele rzędów wielkości większa niż głębokość pułapki.

Znacznie trudniej dowieść istotności procesów formowania trymerów w procesie typu ii). Tu konieczne są obliczenia zaawansowanymi metodami chemii kwantowej i szczegółowa analiza trójciałowego oddziaływania w układzie  $AB_2$  w stanie podstawowym (dublet). W pracy [H1] wykorzystana została wieloreferencyjna metoda oddziaływania konfiguracji w wersji zaproponowanej przez Lischkę i współpracowników [21]. Do obliczeń wykorzystane zostały efektywne potencjały rdzenia z polaryzacją (ECP+CPP) [22], z odpowiednimi bazami, uwzględniające tylko elektrony walencyjne atomów alkalicznych.

Żeby zrozumieć strukturę elektronową stanów dubletowych trymerów alkalicznych rozważmy

najpierw trymery homojądrowe. Istotnymi orbitalami molekularnymi, biorącymi udział w formowaniu wiązania, są tylko te, które powstają z orbitali atomowych najbardziej zewnętrznych  $s$ . W geometrii trójkąta równobocznego (grupa symetrii  $D_{3h}$ ) orbitale molekularne, mają symetrię  $a_1$  (orbital pełnosymetryczny) lub  $e$  (podwójnie zdegenerowany), zatem konfiguracja elektronowa układu jest  $a_1^2 e^1$ . Jest to więc stan podwójnie zdegenerowany o termie  $^2E$ , i ulega on obniżeniu symetrii (w efekcie Jahn-Tellera) do geometrii  $C_{2v}$ . W geometrii o symetrii  $C_{2v}$  orbital o symetrii  $e$  redukuje się do orbitali o symetrii  $a_1$  lub  $b_2$  (orbital z węzłem pomiędzy atomami równocennymi). Wszystkie układy homojądrowe mają zatem geometrię równowagową  $C_{2v}$  i obliczenia wykazały, że są one o symetrii  $^2B_2$ .

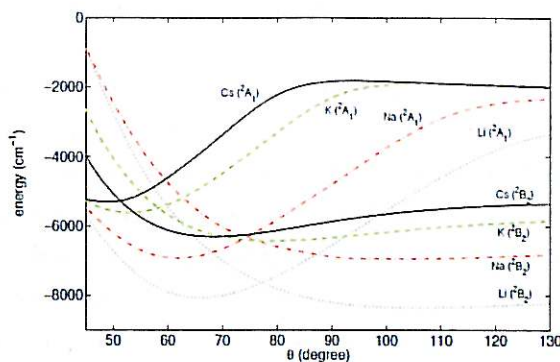
W układach typu  $AB_2$  grupą punktową o najwyższej symetrii układu jest  $C_{2v}$ . W przypadku takiej geometrii układy mogą być w stanie  $^2B_2$  lub  $^2A_1$  – na Rysunku (4.2) przedstawiono wykres powierzchniowy tych stanów dla układu  $Rb_2Cs$ : dla wartości kąta około  $50^\circ$  powierzchnie te przecinają się i wzdłuż przecięcia znajduje się przecięcie stożkowe tych stanów. Przecięcie występuje tylko dla geometrii  $C_{2v}$ , obniżenie geometrii do  $C_s$  wzdłuż tego przecięcia powoduje powstanie antyprecięcia (w jęz. angielskim termin powszechnie używany w tym przypadku to *avoided crossing*). Dobrą ilustracją zachowania energii w trymerach  $AB_2$  jest Rysunek (4.2), gdzie przedstawiona jest najmniejsza energia potencjalna trymeru dla ustalonego kąta między wiązaniami w układzie  $ARb_2$ . Na rysunku tym widać, że energie stanów  $^2A_1$  i  $^2B_2$  w niektórych układach są bardzo bliskie (rzędu  $200\text{ cm}^{-1}$ ). Zatem określenie jaki jest stan podstawowy układu  $AB_2$ , jest trudnym zadaniem. Dla układów  $Li_2Cs$ ,  $Na_2Li$ ,  $Na_2K$ ,  $Na_2Rb$ ,  $Na_2Cs$ ,  $K_2Li$ ,  $Rb_2Li$ ,  $Rb_2K$  i  $Rb_2Cs$  geometrią równowagową jest  $C_{2v}$ , zaś stanem elektronowym odpowiadającym minimum energetycznemu jest  $^2B_2$ . W pozostałych przypadkach  $Cs_2Li$ ,  $Li_2Na$ ,  $K_2Na$ ,  $Rb_2Na$ ,  $Cs_2Na$ ,  $Cs_2K$ ,  $Cs_2Rb$ ,  $Li_2K$ ,  $Li_2Rb$ ,  $K_2Rb$ ,  $K_2Cs$ ,  $Rb_2Na$  minimum odpowiada symetrii  $C_s$  i wykazuje charakter zbliżony do stanu  $^2A_1$ .

We wszystkich zbadanych układach energia potrzebna do utworzenia trymeru znacznie przewyższa energię dysocjacji dwóch molekuł  $AB$ , zatem reakcja chemiczna formowania trymeru jest w każdym przypadku zabroniona energetycznie i zderzenie molekuł ze sobą nie spowoduje uwolnienia energii. Tak więc obliczenia ab-initio ponad wszelką wątpliwość wykluczają możliwość powstania trymeru w zderzeniu dwóch dimerów alkalicznych. Badania te pokazują również, że w zderzeniach typu  $A+AB$  krótkozasięgowa studnia potencjału jest bardzo głęboka i nie ma żadnej bariery separującej kanał wejściowy reakcji  $A+AB$  od kompleksu  $AB_2$ . Można więc wywnioskować stąd, że  $AB_2$  wspiera bardzo dużo stanów związanych, a zatem zderzenia  $A+AB$  są silnie zdominowane przez rezonanse, podobnie jak układ molekularny badany w tej pracy (patrz rozdział 4.4)  $Rb+ND_3$ .

Na dużych odległościach między układami  $R$  potencjały oddziaływania  $AB+AB$  (co ważne, w stanie podstawowym rowibracyjnym) oraz  $A+AB$  można przedstawić jako rozwinięcie z wio-



Rysunek 2: Krzywe energii potencjalnej stanów  ${}^2B_2$  i  ${}^2A_1$  układów  $ARb_2$ , odpowiadające minimalnym energiom dla ustalonego kąta.



dącym wyrazem  $V(R) \approx C_6 R^{-6} + \dots$ . Obecnie ściśle kwantowe obliczenia dynamiki zderzeń dla układów typu  $AB+AB$  lub nawet  $A+AB$  są niemożliwe. Zamiast tego rozwinięte zostały teorie uproszczone, w prosty sposób pozwalające na modelowanie zderzeń ultrazimnych dimerów alkalicznych, takie jak na przykład teoria defektu kwantowego [23]. Kluczowym parametrem opisującym zderzenia jest właśnie stała Van der Waalsa  $C_6$ , charakteryzująca siłę przyciągania układów. Determinuje ona również gęstość stanów związanych przy granicy dysocjacji, gęstość rezonansów, wysokość barier centryfugalnych i wiele innych charakterystycznych zachowań układu.

Praca [H2] stanowi uzupełnienie wyżej przedstawionych badań: zostały w niej obliczone współczynniki  $C_6$  oddziaływań  $A+AB$  oraz  $AB+AB$  w stanie podstawowym rowibracyjnym molekuł  $AB$ . Współczynniki  $C_6$  w układach zawierających molekuły składają się z dwóch wkładów: dyspersyjnego i indukcyjnego. Pierwszy wkład może być obliczony poprzez całkowanie polaryzowalności dynamicznych molekuł po częstościach urojonych, zgodnie ze wzorem [24]:

$$C_6^{\text{disp}} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \bar{\alpha}_X(iu) \bar{\alpha}_Y(iu) du \quad (1)$$

gdzie  $\bar{\alpha}_{\text{mol}}$  jest izotropową polaryzowalnością molekuły  $X$  (atomu  $X$ ). Drugi jest iloczynem momentu dipolowego molekuły i polaryzowalności statycznej molekuły lub atomu

$$C_6^{\text{ind}} = \mu_X^2 \bar{\alpha}_Y(0) + \mu_Y^2 \bar{\alpha}_X(0). \quad (2)$$

Dodatkowo, w układzie molekuł polarnych o małej stałej rotacyjnej  $AB+AB$  (w stanie podstawowym rowibracyjnym  $AB$ ) można wykazać [25] przez drugi rząd rachunku zaburzeń, że znaczący wkład do  $C_6$  daje człon  $\mu^4/6B$  ( $\mu$  - moment dipolowy,  $B$  - stała rotacyjna molekuły).

Do wyznaczenia współczynników  $C_6$  potrzebne było obliczenie polaryzowalności dynamicznych dimerów alkalicznych dla częstości urojonych. W przypadku atomów wykorzystane zostały polaryzowalności opublikowane przez grupę Derevianki i Babba [26], natomiast w przypadku molekul wielkości te zostały obliczone metodą niezależnego od czasu propagatora polaryzacyjnego [24, 27].

Układy  $A+AB$  mają bardzo zróżnicowane wartości współczynników Van der Waalsa: w przypadku układów typu  $Li+LiX$  leżą one w zakresie 2223-4192 a.u. dla  $X=Na,K,Rb,Cs$ , natomiast potencjały oddziaływania w układach  $Cs+CsX$  są znacznie silniej przyciągające ( $C_6$  w zakresie 9455-11882 a.u.). Wkład indukcyjny nie stanowi znacznego wkładu do  $C_6$ , z wyjątkiem układów zawierających atomy znacznie różniące się liczbą atomową:  $LiCs$ ,  $LiRb$ ,  $LiK$ ,  $NaCs$  – wówczas wkład ten jest rzędu 20%. Wykorzystując obliczone współczynniki oszacowane zostały podstawowe parametry zderzeniowe układów, takie jak wysokości barier centryfugalnych dla fal parcjalnych  $p$  i  $d$ , odpowiednio w układach  $A+AB$  oraz  $AB+AB$ . Wysokości tych barier determinują zakres temperatur poniżej których rozpraszanie układów zdominowane jest tylko przez falę parcjalną  $s$ . I tak, okazuje się, że zderzenia w układzie typu  $A+AB$ , gdzie  $A$  jest atomem  $Li$ , wykazują naturę rozpraszania fali  $s$  do 1.3-2 mK zaś układy z  $Na,K$  - w zakresie 100-600  $\mu K$ . Dla układów zawierających dwa atomy  $Rb$  i  $Cs$  zakres ten przypada w temperaturach rzędu dziesiątek mikrokelwinów.

### 4.3 Magnetoasocjacja atomów alkalicznych i atomów ziem alkalicznych

Wiązanie atomów metali alkalicznych w pary przy użyciu zmiennego w czasie pola magnetycznego opiera się na wykorzystaniu rezonansów Feshbacha. W tym przypadku rezonans Feshbacha w danym stanie rozproszeniowym powstaje przez takie dostrojenie pola magnetycznego, które powoduje zrównanie energii progu stanu z energią stanu związanego podtrzymywanego przez wyższy stan Zeemana. Jeśli prędkość zmian pola magnetycznego w okolicy rezonansu jest dostatecznie mała, układ stanie się związany. Po raz pierwszy możliwość zmiany długości rozpraszania i produkcji słabo związanych molekul alkalicznych metali była zasugerowana przez Tiesingę [28] w 1993 roku. W 1998 roku w grupie Ketterelego udało się po raz pierwszy zaobserwować eksperymentalnie rezonans Feshbacha w ultrazimnym gazie  $Na_2$  [29]. Od tego czasu rezonanse Feshbacha stały się jednym z najważniejszych narzędzi wykorzystywanych w kontrolowaniu zderzeń w ultrazimnych gazach.

W przypadku atomów metali alkalicznych dobrze poznane są dwa mechanizmy, które wywołują rezonanse Feshbacha: mechanizm związany z różnicą pomiędzy trypletową i singletową energią oddziaływania (daje zawsze bardzo szerokie rezonanse) oraz dipolowe oddziaływanie spin-spin elektronowy (znacznie słabsze rezonanse). Żaden z tych efektów nie ma w przypadku oddziaływania atomów metali alkalicznych z atomami zamkniętopowłokowymi, należy szukać



innego, dominującego mechanizmu, który może wywołać rezonanse. Publikacja [H2] koncentruje się na znalezieniu tego efektu dla prototypowego układu Rb+Sr.

Metodami chemii kwantowej przeanalizowany został szereg subtelnych efektów w molekułe RbSr, związany kolejno: ze sprzęganiem się spinu elektronowego ( $s_{\text{Rb}}$ ) ze spinem jądrowym ( $i_{\text{Rb}}$ ), spinu elektronowego z rotacjami molekuly, spinu jądrowego z rotacjami molekuly, spinu jądrowego z gradientem pola elektrycznego molekuly. Spośród wymienionych efektów, zdecydowanie najważniejszym jest modyfikacja subtelnego sprzężenia spin jądra—spin elektronu, jaka zachodzi pod wpływem oddziaływania atomu Sr z atomem Rb. Oddziaływanie Rb+Sr zmienia gęstość spinową na jądrze Rb i zmniejsza sprzężenie spinów elektronowego i jądrowego. W przypadku układu RbSr zmiana ta wynosi ponad 20% wartości asymptotycznej stałej nadsubtelnej Rb, czyli kilkaset MHz. Stany rozproszeniowe (atomowe) RbSr będą doświadczały nieco innego mieszania spinów  $i_{\text{Rb}}$  i  $s_{\text{Rb}}$  niż stany molekularne (związane) RbSr. Taki efekt wywołuje rezonanse Feshbacha. Pozostałe efekty są rzędu 20 MHz (spin elektronowy-rotacja, oddziaływanie momentu kwadrupolowego jądra z gradientem pola elektrycznego molekuly) lub znacznie niższych (spin jądrowy-rotacja, anizotropowe oddziaływanie nadsubtelne). Obliczony został również potencjał oddziaływania (Borna-Oppenheimera) RbSr otwartopowłokową wersją metody sprzężonych klasterów z pojedynczymi i podwójnymi wzbudzeniami i nieiteracyjną poprawką na potrójne wzbudzenia [RCCSD(T)] [30].

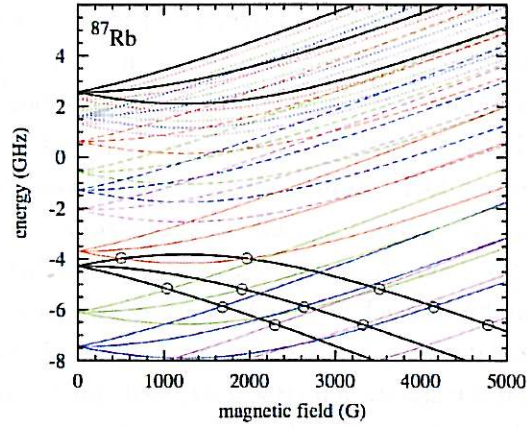
Do badań rozpraszania w układzie RbSr posłużyliśmy się równaniami silnego sprzężenia i bazą, w której liczbami kwantowymi są rzut spinu elektronowego  $m_s$  i jądrowego  $m_i$  na kierunek pola magnetycznego  $B$ . Ponieważ całkowity spin układu  $m_s + m_i = m_f$  jest zachowany w polu magnetycznym, baza ograniczona jest do dwóch kanałów,  $m_f \pm \frac{1}{2}$ . Kanał o niższej energii,  $m_f - \frac{1}{2}$  jest kanałem wejściowym, otwartym. Propagacja równań silnego sprzężenia (dla energii zderzenie 1 nK) pozwala obliczyć macierz rozpraszania i długość rozpraszania. Dopasowanie długości rozpraszania do analitycznej postaci  $a(B) = a_{\text{bg}}(1 + \Delta_r/(B - B_r))$  wyznacza kluczowe parametry rezonansów: szerokość  $\Delta_r$  i pozycję  $B_r$ . Daleko od rezonansu rozpraszanie układu charakteryzuje długość rozpraszania tła (nieresonansowa)  $a_{\text{bg}}$ .

Hamiltonian ruchu atomów układu RbSr można zapisać w postaci:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \zeta \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + \mu_B g_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + \mu_B g_n \mathbf{B} \cdot \mathbf{I} + V(R) + \Delta \zeta(R) \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \quad (3)$$

gdzie pierwszy człon oznacza energię kinetyczną układu ( $\hat{p}$  jest pędem względnym atomów,  $\mu$  jest masą zredukowaną), drugi człon opisuje atomowe sprzężenie spinu jądra Rb i spinu elektronowego ( $\zeta = 1.013$  GHz dla  $^{85}\text{Rb}$  i 3.4 GHz dla  $^{87}\text{Rb}$ ). Kolejne dwa człony oznaczają oddziaływanie Zeemana spinów z polem magnetycznym ( $\mu_B$  oznacza magneton Bohra,  $g_e$  i  $g_n$ , odpowiednio elektronowy i jądrowy czynnik magnetogiryczny), natomiast dwa ostatnie człony reprezentują oddziaływania zależne od odległości: potencjał Borna-Oppenheimera i zmianę

Rysunek 3: Poziomy energetyczne atomów  $^{87}\text{Rb}$  w polu magnetycznym (czarne linie) z zaznaczonymi (kolor) stanami molekularnymi podtrzymywanymi przez kanał zamknięty (korelujący w zerowym polu z  $f = 2$ ). Stany molekularne odpowiadają wszystkim izotopom atomu Sr. Kółkami zaznaczone zostały pozycje rezonansów - powstają one tylko w miejscu przecięcia się stanów atomowych i molekularnych o tej samej liczbie kwantowej  $m_f$ .



sprężenia  $\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$  na krótkich odległościach.

Rezonanse Feshbacha pojawiają się dla pól magnetycznych, dla których energia kanału otwartego zrównuje się z energią stanu związanego kanału związanego. W przypadku omawianych rezonansów Feshbacha kanałami otwartymi są stany korelujące w zerowym polu z liczbą kwantową  $f = i - s$  natomiast zamkniętymi - te które w zerowym polu korelują z  $f = i + s$ . Rezonanse są zatem wywoływane przez stany związane o energii porównywalnej z wartością rozszczepienia nadsubtelnego. Obliczenia parametrów rezonansów wykonane zostały dla wszystkich kombinacji izotopowych RbSr, by dobrze scharakteryzować zależność rezonansów od długości rozpraszania tła - dla każdej kombinacji izotopowej uzyskujemy inną długość rozpraszania tła. Kombinacje izotopowe RbSr pokrywają szeroki zakres długości rozpraszania tła. Rysunek (4.3) pokazuje pozycje rezonansów wywołanych przez stany związane odpowiadające kombinacjom izotopowym  $^{87}\text{RbSr}$  (krzywe kolorowe).

Aby znaleźć dokładną postać sprzężenia między kanałami należy przetransformować elementy macierzowe ostatniego operatora do bazy diagonalnej asymptotycznie, co prowadzi do następującej postaci sprzężenia między kanałami zamkniętym i otwartym:

$$\tilde{V}(R) = \frac{\Delta\zeta(R)\mu_B g_e B}{4} \sqrt{\frac{(1 + 2i)^2 - 4m_f^2}{\zeta^2(1 + 2i)^2 + 16\zeta m_f \mu_B g_e B + 16\mu_B^2 g_e^2 B^2}} \quad (4)$$



Tablica 1: Przykładowe parametry rezonansów Feshbacha w układzie RbSr w zależności od pola magnetycznego i kombinacji izotopowej układu.

układ	$B_r$ (G)	$a_{bg}$ (Å)	$\Delta_r$ (mG)	$m_f$
$^{85}\text{Rb}^{84}\text{Sr}$	1797	95	-0.16	+2
	1108	95	-0.59	-2
	336	95	0.055	-2
$^{85}\text{Rb}^{88}\text{Sr}$	37	56	0.00003	+2
	792	56	-0.27	-1
$^{87}\text{Rb}^{84}\text{Sr}$	477	1715	7.4	-1
$^{87}\text{Rb}^{86}\text{Sr}$	1896	55	-1.1	0
$^{87}\text{Rb}^{88}\text{Sr}$	2281	1.6	-34	+1

Sprężenie rośnie liniowo z polem i dąży do stałej wartości dla dużego pola  $B$  rzędu  $\zeta/\mu_B$ , zatem szerokość rezonansów, która zależy kwadratowo od sprężenia między kanałami rośnie kwadratowo dla małych pól.

Tabela (1) zawiera parametry wybranych rezonansów dla różnych mieszanin izotopowych układu RbSr. Układy te różnią się długością rozpraszania tła. Zgodnie z oczekiwaniami, rezonanse dla małych pól są bardzo wąskie i mało praktyczne do wykorzystania w magnetoasocjacji: na przykład w układzie  $^{85}\text{Rb}^{88}\text{Sr}$  dla pola  $B=37$  G. Rezonanse są szersze dla ujemnych wartości  $m_f$  ze względu na silniejsze mieszanie się spinów  $i_{\text{Rb}}$  i  $s_{\text{Rb}}$ . W przypadku, gdy długość rozpraszania tła jest bardzo duża (powyżej 1000 Å) lub bardzo mała (rzędu 1 Å) rezonanse te mogą osiągać szerokość nawet rzędu 0.01-0.1 G. Rezonanse tej szerokości mogą już być praktycznie wykorzystane do magnetoasocjacji lub kontrolowania oddziaływań w mieszanym gazie kwantowym Rb+Sr.

#### 4.4 Zimne zderzenia atomów z molekułami: potencjały oddziaływania, rezonanse i chłodzenie sympatyczne

W rozdziale tym szczegółowo omówię zagadnienia związane ze zderzeniami atom-molekuła w niskich temperaturach przedstawione w pracach [H4–H8]. Wspólną ideą tych prac jest modelowanie zderzeń *ab initio*, na które składa się wyznaczenie powierzchni energii potencjalnej układu oraz rozwiązanie równania Schroedingera dla ruchu jąder. W tej części omówienia niniejszego cyklu prac przedstawię kolejno: publikacje poświęcone badaniom oddziaływań atomów metali I i II grupy z amoniakiem i molekułą NH, modelowanie zderzeń w układzie

Rb+ amoniak, badania oddziaływania i zderzeń w układzie N+NH oraz helu metastabilnego z molekułą H<sub>2</sub> oraz atomem Ar.

#### 4.4.1 Powierzchnie energii potencjalnych w oddziaływaniach atomów I i II grupy z amoniakiem i rodnikiem NH

W publikacjach opisanych w tym rozdziale zostały zbadane powierzchnie oddziaływań w układach zawierających metale pierwszej i drugiej grupy z molekułami intensywnie badanymi w ultrazimnej chemii: amoniakiem oraz rodnikiem NH. Obydwie molekuły mogą być spowolnione deceleratorem Starka [31, 32]. Ponadto, molekuła NH była przedmiotem zainteresowania grup zajmujących się pułapkowaniem molekuł schłodzonych gazem buforowym (He) [33].

Modelowanie niskoenergetycznych zderzeń wymaga przede wszystkim znajomości powierzchni energii potencjalnej danego układu. W przypadku układów ważnych w fizyce zimnej materii niemal zawsze mamy do czynienia z sytuacją, gdy atom lub molekuła są otwartopowłokowe lub wykazują charakter zbliżony do otwartopowłokowego (na przykład metale II grupy). Obliczenia powierzchni energii oddziaływania w takich układach są zwykle bardzo trudne: w układach tych niejednokrotnie pojawiają się silne oddziaływania stanu podstawowego ze stanami wzbudzonymi przejawiające się, na przykład, przecięciami stanów o różnej symetrii lub odpychaniem stanów (*avoided crossings*) w tej samej symetrii. Ponadto, układy te są bardzo mało zbadane: badanie pełnej powierzchni oddziaływania układów atom I i II grupy + amoniak zostało wykonane w niniejszym cyklu prac po raz pierwszy. Spośród układów atom+NH wcześniej jakościowo badany był jedynie Rb+NH (Soldan i Hutson [34]).

Zimne molekuły otrzymane przez wstępne spowolnienie, najłatwiej jest pułapkować polem elektrycznym i magnetycznym, w stanie, w którym energia molekuły rośnie z wartością pola. Pułapkowalny stan molekuły nie jest jednak stanem podstawowym, wobec czego pod wpływem zderzenia nieelastycznego może z wyzwoleniem przy tym energii kinetycznej. Kluczowym czynnikiem sprzęgającym poziomy energetyczne molekuły (rotacyjne, Zeemana, Starka) jest anizotropia potencjału oddziaływania. Układy, w których jest ona większa niż stała rotacyjna molekuły, sprzężenie to jest silne i powoduje silnie nieelastyczny charakter zderzeń. Zatem główną cechą powierzchni energii potencjalnej atom+molekuła, na jaką zwrócono uwagę w pracach [H4, H5] była anizotropia potencjału oddziaływania.

Do obliczenia powierzchni energii potencjalnej układów atom+amoniak wykorzystana była wspomniana wcześniej metoda RCCSD(T). Dla atomów Li, Na, Be oraz Mg obliczenia uwzględniały wszystkie elektrony w układzie, w pozostałych przypadkach wykorzystane zostały efektywne potencjały rdzenia [35], uwzględniające efekty relatywistyczne i korelacyjne wewnętrznych powłok elektronowych.

Układy typu atom gazu szlachetnego+molekuła są obecnie bardzo intensywnie badane eks-



perymentalnie. Wykonane zostały obliczenia powierzchni energii potencjalnej w układzie atom ksenonu (Xe)+amoniak, z uwagi na to zainteresowanie. W pracy [H4] zbadany został pełen potencjał oddziaływania atomu rubidu i atomu ksenonu z cząsteczką amoniaku oraz znalezione zostały globalne i lokalne minima energii potencjalnej dla pozostałych badanych układów, co wystarcza do opisu anizotropii potencjału. Wyznaczone również zostały współczynniki Van der Waalsa w badanych układach.

We wszystkich układach zawierających metale oddziałujące z molekułą amoniaku potencjały oddziaływania wykazały bardzo silny charakter przyciągający od strony wolnej pary elektronowej amoniaku: od  $884\text{ cm}^{-1}$  w przypadku atomu Mg do  $5104\text{ cm}^{-1}$  dla atomu litu, warto jednak wspomnieć, że pozostałe atomy II grupy w oddziaływaniu z parą wolną  $\text{NH}_3$  bardziej przypominają metale alkaliczne niż atom magnezu: głębokości minimów przy wolnej parze elektronowej są rzędu  $2000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . W przypadku metali alkalicznych minimum to ma głębokość regularnie zmniejszającą się w szeregu od Li do Rb. Drugie minimum lokalne we wszystkich tych układach znajduje się również na osi symetrii  $C_{3v}$  molekuly amoniaku, od strony atomów wodoru. Minimum te w każdym przypadku jest płytkie (rzędu  $100\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ ) i zdominowane jest przez siły Van der Waalsa. Potencjał oddziaływania w przypadku układu atom-molekuła amoniaku jest więc bardzo silnie anizotropowy, co nawet bez wykonywania obliczeń zderzeniowych sugeruje bardzo silnie nieelastyczny charakter zderzeń w przypadku, gdy molekuła amoniaku jest w stanie wzbudzonym rotacyjnie. Nie można jednak wykluczyć *a priori*, że anizotropia odgrywa mniejszą rolę w przypadku gdy molekuła jest w podstawowym stanie rotacyjnym. Potencjał oddziaływania Xe+amoniak ma zupełnie inny charakter, jest to typowy układ z wiązaniem van der Waalsa. Anizotropia w tym układzie jest mała, kilka razy większa niż stała rotacyjna amoniaku, natomiast głębokość wiązania w tym układzie wynosi  $173.5\text{ cm}^{-1}$ . Ponadto, geometria równowagowa w tym układzie nie jest liniowa, lecz T-kształtna.

Badania powierzchni energii potencjalnej układów atom+NH są szczególnie trudne, ze względu na wspomniane wcześniej przecinania się stanów w stanie podstawowym. Stan neutralny, w geometrii liniowej atom+NH ulega przecięciu na odległościach rzędu  $3\text{--}4\text{ \AA}$  ze stanem jonowym,  $\text{atom}^+\text{NH}^-$ . Stan jonowy na dużych odległościach jest stanem wzbudzonym, a energia oddziaływania  $\text{atom}^+\text{NH}^-$  maleje jak  $1/R$ . Na krótkich odległościach energia wiązania stanu jonowego jest ok. dwa rzędy wielkości większa niż stanu neutralnego.

Wstępnie, badanie anizotropii w układach atom+NH przeprowadzone było dla geometrii liniowych, dla której łatwo wykonać dokładne obliczenia *ab initio* metodą sprzężonych klasterów, ze względu na to, że w geometrii liniowej symetrie stanu elektronowego układów  $\text{atom}^+\text{NH}^-$  oraz atom+NH są różne. Wykorzystując to, udało się ściśle określić pozycję przecięcia tych stanów: we wszystkich układach z wyjątkiem Be+NH oraz Mg+NH przecięcia te występują dla



wartości energii poniżej energii dysocjacji atom+NH. Oznacza to, że dla kanału atom+NH powierzchnia jonowa jest dostępna energetycznie, a zatem anizotropia powierzchni oddziaływania będzie rzędu 10000-20000  $\text{cm}^{-1}$ , co najprawdopodobniej będzie sprzyjało silnie nieelastycznemu charakterowi zderzeń atom+NH.

Przecięcie stanu jonowego i neutralnego w układach BeNH i MgNH występuje dla energii rzędu ponad +1500  $\text{cm}^{-1}$  powyżej kanału wejściowego atom+NH, a zatem w układach tych stan jonowy oddzielony jest od neutralnego barierą, niedostępną dla zderzeń o energii kilku kelwinów (zostało to dodatkowo sprawdzone metodą wielokonfiguracyjnego SCF). Ponadto w tych układach anizotropia stanu neutralnego jest bardzo mała, rzędu 10  $\text{cm}^{-1}$ . Ponieważ obliczenia CCSD(T) pełnej powierzchni dla tych układów nie były możliwe, ze względu na bliskość stanów  $\text{A}^+\text{NH}^-$  oraz ANH, wykorzystany został rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii (SAPT), rozwinięty przeze mnie w ramach pracy doktorskiej [36]. Ponieważ atom Be nie jest przedmiotem badań fizyki zimnej materii, skoncentrowaliśmy się na układzie Mg+NH. Dzięki rachunkowi zaburzeń możliwe było obliczenie powierzchni diabatyckiej Mg+NH dla pełnego zakresu kątów i odległości Mg-środek masy NH. Dla geometrii liniowych wyniki CCSD(T) oraz SAPT bardzo dobrze zgadzają się – różnice w odtwarzaniu głębokości minimów są rzędu 9%. Pełna powierzchnia SAPT energii potencjalnej Mg+NH ma dwa minima dla geometrii liniowych, o głębokości 92 i 113  $\text{cm}^{-1}$  rozdzielonych barierą wysokości 24  $\text{cm}^{-1}$ . Anizotropia potencjału jest rzędu stałej rotacyjnej NH (16 $\text{cm}^{-1}$ ) co oznacza, że sprzężenie rotacyjnych poziomów energetycznych NH poprzez potencjał jest słabe.

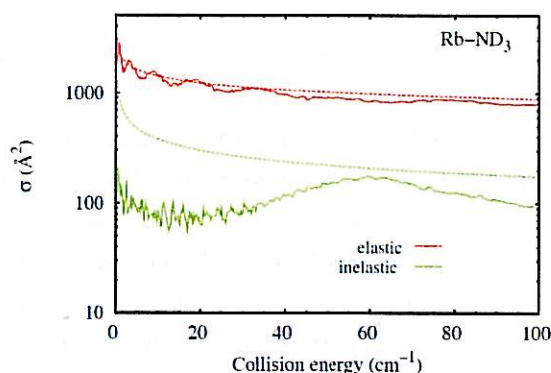
#### 4.4.2 Zimne zderzenia Rb+amoniak

Praca [H6] stanowi kontynuację publikacji [H4] i dotyczy przekroju czynnego na zderzenia atomu rubidu i para-amoniaku ( $\text{NH}_3$  oraz  $\text{ND}_3$ ) w stanie podstawowym rotacyjnym amoniaku,  $j = 1, k = 1$ , gdzie  $j$  jest całkowitym momentem pędu molekuly amoniaku, zaś  $k$  - jego rzutem na oś molekuly. Z racji tego, że energia potencjalna molekuly amoniaku pod wpływem przemieszczania się atomów wodoru wzdłuż osi  $C_{3v}$ , wykazuje charakter podwójnego minimum rozdzielonego barierą około 2000  $\text{cm}^{-1}$ , poziomy rotacyjne  $\text{NH}_3$  i  $\text{ND}_3$  wykazują rozszczepienie związane z tunelowaniem (inwersją) atomów lekkich między tymi minimami: w przypadku atomu  $\text{NH}_3$  rozszczepienie to wynosi 0.8  $\text{cm}^{-1}$  zaś w przypadku  $\text{ND}_3$  0.05 $\text{cm}^{-1}$ . Stany te oznaczamy trzema liczbami kwantowymi  $|j, k, u/l \rangle$  gdzie  $u/l$  oznacza *upper/lower*. Stan  $|1, 1, u \rangle$  w polu elektrycznym rozszczepia się. Dla jednego z tych poziomów energia w polu elektrycznym rośnie liniowo (jest on zatem pułapkowalny). Dlatego też, w pracy tej skupiliśmy się na zderzeniach nieelastycznych amoniaku właśnie w tym stanie. Jest on najważniejszym stanem w badaniach eksperymentalnych amoniaku w niskich temperaturach.

Rozważaliśmy zderzenia o energiach kinetycznych w szerokich zakresach: ultrazimnym



Rysunek 4: Przekrój czynny na zderzenia Rb+ND<sub>3</sub>, elastyczne (czerwona linia) i nieelastyczne z poziomu  $|1, 1, u \rangle$  w funkcji energii 0-100cm<sup>-1</sup>. Przerywana czerwona linia oznacza półklasyczny model rozpraszania tła, zielona przerywana linia - limit Langevina zderzeń nieelastycznych.



(10<sup>-7</sup>K - 1K) oraz zimnym (do 140 K=100 cm<sup>-1</sup>). Do zbadania zderzeń ultrazimnych wykorzystaliśmy dokładne rozwiązania równań silnego sprzężenia. Ze względu na ogromną liczbę kanałów potrzebnych do uwzględnienia w przypadku wyższych fal parcjalnych (rzędu dziesiątek fal) do zderzeń w wyższych temperaturach wykorzystaliśmy metodę *coupled states* [37]. Układ Rb+amoniak wykazuje bardzo silną anizotropię oddziaływania, stąd w rozwinięciu funkcji falowej rozproszeniowej na funkcje własne amoniaku należy uwzględnić bardzo dużo stanów  $|j, k, u/l \rangle$ , szczególnie w przypadku zderzeń nieelastycznych: w przypadku ND<sub>3</sub> baza zawierała funkcje rotacyjne amoniaku do  $j = 21$  zaś dla molekuly NH<sub>3</sub> - do  $j = 14$ .

Pomimo dużej anizotropii potencjału oddziaływania, układy Rb+NH<sub>3</sub>/ND<sub>3</sub> wykazują małe prawdopodobieństwo zderzenia nieelastycznego - na Rysunku (4) przedstawiony został przekrój czynny na zderzenia Rb+ND<sub>3</sub> z poziomu  $|1, 1, u \rangle$ : elastyczne (czerwona linia) i nieelastyczne (zielona linia). Przerywaną zieloną linią oznaczony został limit Langevina zderzeń nieelastycznych, czyli przekrój czynny przy założeniu prawdopodobieństwa zmiany stanu na krótkiej odległości równego 1. Limit ten jest o rząd wielkości większy niż wynikający z obliczeń *close coupling*. Dla energii zderzeń rzędu 50 cm<sup>-1</sup> zauważalny wkład do zderzeń nieelastycznych pochodzi również od wzbudzeń rotacyjnych  $|1, 1, u \rangle \rightarrow |2, 1, u/g \rangle$  oraz  $|1, 1, u \rangle \rightarrow |2, 2, u/g \rangle$ , blisko tych energii zderzeń przekrój czynny wykazuje niewielki lokalny wzrost.

W ultrazimnej fizyce szczególnie ważne jest rozumienie rezonansów zderzeniowych. Układ Rb+ND<sub>3</sub> jest doskonałym prototypem do poznania ich natury. W pracy [H6] przedyskutowane zostało pochodzenie tych rezonansów i zachowanie w najniższych falach parcjalnych. Zarówno

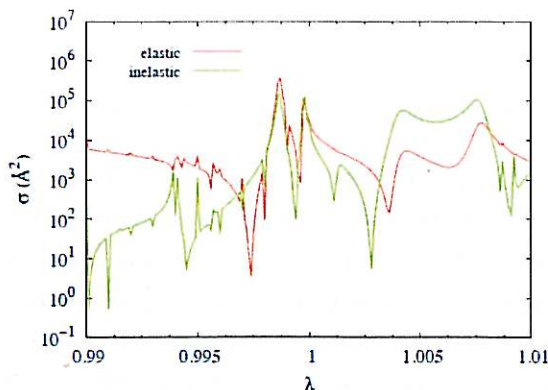
elastyczne jak i nieelastyczne zderzenia wykazują bardzo gęstą strukturę rezonansową. Rezonanse w zderzeniach elastycznych są małe w porównaniu do rozpraszania tła i bardzo rozmyte, co kontrastuje z rezonansami w zderzeniach nieelastycznych: dla niskich energii kinetycznych (do  $< 20 \text{ cm}^{-1}$ ) są one bardzo ostre i znacznie silniejsze niż rozpraszanie tła, mają dużą gęstość w badanym zakresie i w efekcie rozpraszanie nieelastyczne jest zdominowane przez rezonanse. Atom Rb i molekula amoniaku silnie przyciągają się na dużych odległościach, przez co bariery centryfugalne w wyższych falach parcjalnych są niskie. Stąd, większość rezonansów pochodzi od stanów związanych rotacyjnie wzbudzonych ( $j > 1$ ) molekuł amoniaku z atomem Rb, a zatem rezonanse te mogą być sklasyfikowane jako rezonanse Feshbacha.

Dla układu  $\text{Rb} + \text{ND}_3$  zbadane zostały również przekroje czynne na relaksację  $|1, 1, u \rangle \rightarrow |1, 1, l \rangle$  w granicy ultraniskich energii (do 0.1 mikrokelwina). Znaleziona zależność przekroju czynnego  $\sigma$  od energii poniżej około 100 mK dąży do limitu Wignera: przekrój czynny elastyczny dąży do wartości stałej, natomiast nieelastyczny - rośnie do nieskończoności dla  $E_{\text{kin}} \rightarrow 0$  jak  $E_{\text{kin}}^{-\frac{1}{2}}$ . Kluczowy w sympatycznym chłodzeniu stosunek przekroju czynnego elastycznego do nieelastycznego jest rzędu 10-100, co jest niewystarczające do efektywnego chłodzenia molekuly.

Najlepsze metody *ab initio*, w tym bez wątpienia CCSD(T), wykorzystywane w badaniach oddziaływań międzycząsteczkowych są oczywiście ograniczone błędem użycia niedokładnej funkcji falowej i niekompletności bazy funkcyjnej. Dla prostych kilkuelektronowych układów są one w stanie zbliżyć się do 1-2% wyniku dokładnego. W przypadku układu Rb+amoniak w sytuacji, w której powłoki wewnętrzne atomu Rb są opisywane efektywnym potencjałem rdzenia, dokładność ta jest mniejsza. Dlatego zbadaliśmy przekroje czynne elastyczne i nieelastyczne dla energii zderzenia  $10 \mu\text{K}$  parametryzując potencjał oddziaływania czynnikiem skalującym  $\lambda$  takim, że  $V \rightarrow \lambda V$  i  $\lambda$  zmienia się od 0.99 do 1.01. Skalowanie potencjału, pokazane na Rysunku (5), powoduje drastyczne zmiany przekrojów czynnych. W badanym zakresie przekroje czynne zmieniają się o kilka rzędów wielkości. Głównym czynnikiem powodującym tę radykalną zmianę jest położenie najwyższego stanu związanego  $\text{Rb} + \text{ND}_3$ : jeśli stan ten wypada dokładnie na progu kanału wejściowego, obserwujemy gigantyczny wzrost obydwu przekrojów czynnych (na rysunku w okolicy  $\lambda = 0.999$ ). Dodatkowo, liczne rezonanse Feshbacha powodują wystąpienie na tej krzywej znacznie węższych biegunów, odpowiadającym stanom kwazizwiązanym  $\text{Rb} + \text{ND}_3$  ( $j > 1$ ) dokładnie na progu kanału wejściowego. Stosunek przekroju czynnego elastycznego do nieelastycznego pozostaje jednak na ogół mniejszy niż 10, co jest niewystarczające do efektywnego chłodzenia molekuł. Czułość obliczonych przekrojów czynnych na stosowany potencjał oddziaływania maleje w wyższych energiach i falach parcjalnych. Dokładne, ilościowe przewidywania przekrojów czynnych, a zwłaszcza pozycji rezonansów w zderzeniach niskoenergetycznych, są ogromnym wyzwaniem dla teorii oddziaływań międzycząsteczkowych.



Rysunek 5: Przekrój czynny na zderzenie Rb i ND<sub>3</sub>, elastyczny (czerwona linia) i nieelastyczny (zielona linia) dla energii 10  $\mu$ K w funkcji parametru skalującego jednorodnie potencjal oddziaływania. Energii tej odpowiada tylko rozpraszanie w fali parcjalej  $s$ .



#### 4.4.3 Układ N+NH: oddziaływania i zderzenia w polu magnetycznym

Ponieważ oddziaływanie molekuly NH z atomem azotu ma zupełnie inny charakter niż oddziaływanie z atom I i II grupy, postanowiłem w niniejszym cyklu publikacji poświęcić temu problemowi osobny podrozdział. Wspólchłodzenie N+NH zostało zaproponowane przez grupę Johna Doyle'a (Harvard) w 2009 roku [38]. Jednym z celów grupy Doyle'a jest wykorzystanie atomów azotu do chłodzenia sympatycznego. Zaletą tych atomów jest to, że są lekkie, znacznie słabiej związane dyspersyjnie z innymi molekulami (dużo mniejsze polaryzowalności dipolowe, a zatem  $C_6$ ), stąd też bariery centryfugalne w układzie są wysokie w porównaniu z barierami w układach np. Li/Cs+NH i Mg/Sr+NH. Nieelastyczny przekrój czynny na zderzenie jest proporcjonalny do całki  $\int dr \psi_s^E(r) V_{\text{cpl}}(r) \psi_f^{E'}(r)$ , gdzie  $V_{\text{cpl}}(r)$  jest sprzężeniem między kanałami,  $\psi_s^E / \psi_f^{E'}$  jest funkcją falową radialną, odpowiednio - dla stanu początkowego/końcowego o energii zderzenia  $E$  i energii kinetycznej uwolnionej w zderzeniu  $E'$ . Jeżeli zatem stan końcowy odpowiada fali parcjalej  $L$  i energia wyzwolona w procesie zderzenia jest mniejsza niż wysokość bariery to całka ta jest bardzo mała, z uwagi na małą amplitudę funkcji  $\psi_f^{E'}$  dla krótkich odległości. Dlatego zderzenia nieelastyczne prowadzące do stanów końcowych z  $L > 0$  mogą być w pewnych warunkach silnie wytłumione poprzez bariery centryfugalne.

W pracy [H7] przedstawiony został nowy potencjal oddziaływania wysokospinowy w układzie N+NH obliczony z dokładnością rzędu 2%. Do jego obliczenia wykorzystana była metoda CCSD(T). Dla lekkich atomów bazy funkcyjne są znacznie lepiej zoptymalizowane i praktycznie wyeliminowany został błąd związany z niekompletnością bazy funkcyjnej. Powierzchnia

oddziaływania N+NH podtrzymuje 5 stanów związanych, a jej głębokość to  $90 \text{ cm}^{-1}$  (w geometrii liniowej N-N-H). Obliczenia przekrojów czynnych na zderzenia w tym układzie są zatem znacznie mniej czule na potencjał oddziaływania.

W obliczeniach zderzeniowych w polu magnetycznym założyliśmy następującą postać hamiltonianu ruchu jąder:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{d^2}{dR^2} R + \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} + \hat{H}_{\text{NH}} + \hat{H}_{\text{Z}} + \hat{V}_{\text{SS}} + \hat{V}_{\text{int}}(R, \theta) \quad (5)$$

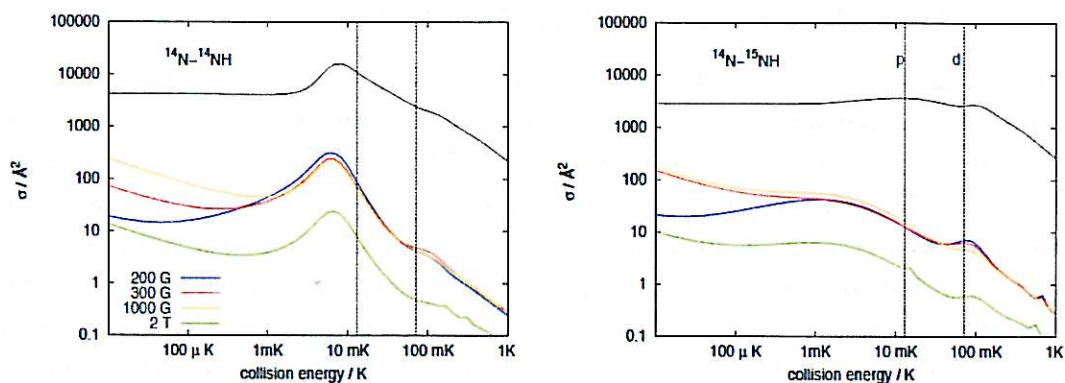
gdzie  $\hat{L}$  jest operatorem momentu pędu względnego N i NH,  $\hat{H}_{\text{Z}}$  jest hamiltonianem efektu Zeemana,  $\hat{V}_{\text{SS}}$  jest oddziaływaniem dipolowym między spinami NH i N, zaś  $\hat{V}_{\text{int}}$  jest potencjałem oddziaływania (Borna-Oppenheimera) N i NH. Ponadto  $\hat{H}_{\text{NH}}$  jest hamiltonianem wewnętrznym molekuly NH, zawierającym człon rotacyjny oraz oddziaływanie wewnątrzcząsteczkowe spin-spin. W polu magnetycznym zachowany jest rzut całkowitego momentu pędu na oś pola  $B$ , to jest  $M = m_s(\text{N}) + m_s(\text{NH}) + m_L + m_n(\text{NH})$ , gdzie  $m_s(\text{N})$ ,  $m_s(\text{NH})$ ,  $m_L$ ,  $m_n(\text{NH})$  są rzutami spinu N i NH, momentu pędu  $L$  i rotacyjnego momentu pędu NH na oś pola  $B$ . Początkowym poziomem energetycznym był stan podstawowy rotacyjny NH  $m_n(\text{NH}) = 0$ , wysokospinowy stan kompleksu N+NH:  $m_s(\text{N}) = \frac{3}{2}$  i  $m_s(\text{NH}) = 1$  (pułapkowalny magnetycznie). Zderzenia nieelastyczne do niższych stanów zeemanowskich (czyli relaksacja Zeemana lub spinowa) determinują stabilność mieszaniny w pułapce magnetycznej. Zbadane zostały energie zderzeń od  $10 \mu\text{K}$  do  $1\text{K}$ , uwzględniono fale parcjalne do  $L = 5$ , oraz wszystkie kombinacje izotopowe N oraz NH. Interesowały nas pola magnetyczne niskie (200, 300 G), jak i bardzo wysokie (1000G, 2T).

Głównym rezultatem tej pracy jest zależność przekroju czynnego elastycznego i nieelastycznego od energii zderzenia dla wszystkich par izotopowych w układzie, zilustrowana na Rysunku (6) dla dwóch przykładowych kombinacji izotopowych. Bez względu na wartość pola magnetycznego kluczowym mechanizmem relaksacji spinowej jest oddziaływanie elektronowe dipol-dipol. Dla każdej badanej kombinacji izotopowej otrzymaliśmy małe przekroje czynne nieelastyczne w porównaniu do elastycznych w badanym zakresie energii zderzeń. Dla niskich pól magnetycznych spowodowane jest to wytlumieniem centryfugalnym, co obrazuje doskonale Rysunek (7). Istnieją dwa kanały wyjściowe dla stanu wysokospinowego o  $L = 0$ , odpowiadające różnym poziomom Zeemana. Gdy wartość pola magnetycznego wzrośnie powyżej wartości, dla której rozszczepienie Zeemana jest większe niż wysokość odpowiedniej bariery centryfugalnej kanału wyjściowego, przekrój czynny nieelastyczny gwałtownie rośnie. Wysokie pole magnetyczne (rzędu powyżej 1 T) również redukuje przekrój czynny nieelastyczny o rząd wielkości. Wiąże się to ze wzrostem odstępów energetycznych między stanem początkowym a końcowym.

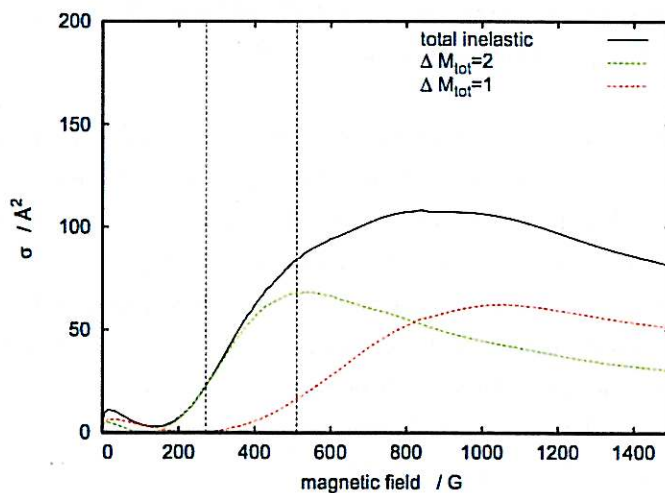
Dodatkowo, w układzie  $^{14}\text{N} + ^{14}\text{NH}$  zaobserwowany został silny rezonans zarówno w elastycznym, jak i nieelastycznym przekroju czynnym. Związany jest on z istnieniem rezonansu



Rysunek 6: Przekrój czynny na zderzenie  $^{14}\text{N}+^{14}\text{NH}$  i  $^{14}\text{N}+^{15}\text{NH}$ , elastyczny (czarna linia) i nieelastyczny (kolorowe linie odpowiadające różnym wartościom pola magnetycznego) w funkcji energii. Pionowe linie oznaczają pozycje barier centryfugalnych  $p$  i  $d$ . Widoczny jest silny rezonans kształtu w fali  $p$  układzie  $^{14}\text{N}-^{14}\text{NH}$ .



Rysunek 7: Całkowity nieelastyczny przekrój czynny w fali  $s$  na zderzenie  $^{14}\text{N}+^{14}\text{NH}$  (czarna linia) i jego składowe odpowiadające różnym poziomom Zeemana (kolorowe linie odpowiadające różnym wartościom pola magnetycznego) w funkcji pola magnetycznego dla energii  $100 \mu\text{K}$ . Pionowe linie oznaczają pola magnetyczne odpowiadające przesunięciom Zeemana równym wysokościami barier centryfugalnych  $p$  i  $d$ .



kształtu w potencjale izotropowym (uśrednionym po kątach  $V_0$ ). Biorąc pod uwagę małą niepewność potencjału oddziaływania zbadaliśmy jego zachowanie dla różnych czynników skalujących potencjał. Okazuje się, że istotnie, czułość przekrojów czynnych na potencjał oddziaływania jest mała i modyfikacje potencjałów w ramach błędu metody CCSD(T) zawsze przewidują jego pojawienie się w temperaturach rzędu 10 mK.

#### 4.4.4 Zimne zderzenia metastabilnego He z H<sub>2</sub> i Ar

Teoretyczne przewidywania dla zderzeń w układzie N+NH pokazały, że dla lekkich układów, z małą masą zredukowaną i płytkimi potencjałami oddziaływania, teoria jest w stanie dobrze ilościowo opisać własności zderzeniowe dla niskich energii kinetycznych. Jednym z najciekawszych takich układów współcześnie badanych są zderzenia helu metastabilnego z innymi atomami i molekułami. W 2012 roku po raz pierwszy udało się zbadać zderzenia reaktywne atom+molekuła o energii zderzenia odpowiadającej 10 mK–kilka K [18] w grupie Edvardasa Nareviciusa z Instytutu Weizmanna w Izraelu. Zderzenia te są reaktywne: z uwagi na ogromną energię wewnętrzną atomu He\* (20 eV) pod wpływem zderzenia z jakąkolwiek molekułą dochodzi do jonizacji całego układu – jest to tzw. jonizacja Penninga. Pełny opis jonizacji Penninga jest bardzo trudny, ale do scharakteryzowania rezonansów w tej reakcji wystarczy znajomość dokładnego potencjału oddziaływania w kanale wejściowym, i to było przedmiotem pracy [H8] z prezentowanego cyklu publikacji.

Obliczenia dla kompleksów zawierających He\* są bardzo trudne. Metody chemii kwantowej działają znakomicie dla układów w stanie podstawowym, lub dla pierwszych stanów wzbudzonych dla danego spinu i dla danej symetrii układu. Inaczej jest w przypadku oddziaływania atomów metastabilnych: fundamentalną przeszkodą jest tu zanurzenie stanu  $A^*+B$  w kontinuum stanów układu zjonizowanego  $AB^++$ elektron. Powoduje to ogromne problemy z uzbieżnieniem równań pola samouzgodnionego, czyli fundamentalnej metody w teorii struktury elektronowej.

W pracy [H8] uwaga nasza poświęcona była przede wszystkim układom He\*+H<sub>2</sub> oraz He\*+Ar. Zbadane zostały również układy zawierające metastabilny neon, z uwagi na planowane eksperymenty. Do zbadania powierzchni oddziaływania w tych układach posłużyliśmy się dwiema zupełnie różnymi metodami. Dla układów He\*+H<sub>2</sub> oraz He\*+Ar udało się wykonać obliczenia *ab initio* ze specjalnie przygotowanych orbitali startowych. Orbitale Hartree-Focka w pierwszym kroku zostały uzyskane dla monomerów osobno, po czym połączone w jeden zbiór. Przy kolejnych iteracjach dla dimeru ustalona została liczba obsadzeń na odpowiednich orbitalach, w ten sposób udało się uzyskać stan referencyjny Hartree-Focka dla dimeru. Obliczenia CCSD(T) dla tak przygotowanego stanu referencyjnego nie przedstawiły trudności. Równocześnie, przeprowadzone zostały obliczenia rachunkiem zaburzeń o adaptowanej symetrii (SAPT)



zgodnie z metodologią przedstawioną w pracy [39]. Wykorzystanie metody SAPT miało przede wszystkim posłużyć jako test wiarygodności CCSD(T). Wyniki obydwu metod były zgodne do około 15%. Głębokości potencjałów oddziaływania  $\text{He}^* + \text{H}_2$  i  $\text{He}^* + \text{Ar}$  w metodzie CCSD(T) wynoszą odpowiednio  $12.9 \text{ cm}^{-1}$  i  $27.3 \text{ cm}^{-1}$ .

Najważniejszym testem obu metod było sprawdzenie pozycji rezonansów kształtu w przekrojach czynnych jonizacji Penninga. Ponieważ rezonanse kształtu zależą tylko od potencjału kanału wejściowego, wystarczyło sprawdzić ich pozycje w przekroju czynnym elastycznym. W obliczeniach zderzeniowych zbadane zostały one dla zakresu energii  $10^{-3} \text{ meV} - 1 \text{ meV}$  (czyli 0.01–10 K). Oba potencjały oddziaływania dały bardzo zbliżony profil przekrojów czynnych, zgodnie z oczekiwaniami, nieco lepszy okazał się potencjał CCSD(T). W układzie  $\text{He}^* + \text{H}_2$  eksperymentalnie zaobserwowano rezonanse dla energii zderzeń 0.02 i 0.2 meV. Wyniki uzyskane z potencjałem oddziaływania obliczonym metodą CCSD(T) przewidywały pojawienie się tych rezonansów dla energii 0.08 i 0.3 meV, zaś dla potencjału SAPT – dla 0.1 i 0.3 meV. W układzie  $\text{He}^* + \text{Ar}$  eksperymentalne pozycje rezonansów odpowiadały energiom 0.1 i 0.3 meV, natomiast potencjały SAPT i CCSD(T) zlokalizowały te rezonanse dla energii 0.2 i 0.4 meV. Biorąc pod uwagę, że jest to pierwsze takie porównanie między teorią a eksperymentem, oraz biorąc pod uwagę dużą czułość pozycji rezonansów na kształt potencjału oddziaływania, zgodność jest bardzo dobra.

#### 4.5 Podsumowanie i znaczenie wyników cyklu prac

Teoretyczne badania oddziaływań i zderzeń w ultrazimnych gazach molekuł są kluczowe do wskazania dalszych kierunków badań eksperymentalnych i interpretowania ich wyników. Wyniki zebrane w powyższym cyklu prac odpowiedziały na szereg najbardziej aktualnych pytań zadawanych przez eksperymentatorów w dziedzinie fizyki ultrazimnej materii, dotyczących formowania molekuł, ich stabilności w ultrazimnych gazach i natury zderzeń atom+molekuła. Zawarty tu cykl publikacji stanowi pionierskie połączenie badań z pogranicza chemii i fizyki, wykorzystania metod *ab initio* chemii kwantowej, jak również kwantowej teorii rozpraszania. Podsumuję zatem raz jeszcze najważniejsze odpowiedzi na te pytania i wnioski płynące z prac zawartych w niniejszym cyklu.

- Obliczenia *ab initio* metodami chemii kwantowej pokazały, że gazy kwantowe dimerów alkalicznych są stabilne zderzeniowo ze względu na formowanie trymeru, natomiast wszystkie molekuly zawierające atom Li oraz molekula KRB są niestabilne ze względu na możliwość zajścia reakcji wymiany atomów. Badania te dokładnie wskazują, które układy powinny być przedmiotem badań jeśli celem jest molekularny kondensat Bosego-Einsteina. Ponadto obliczenia kwantowochemiczne wyjaśniły nam strukturę układów typu  $\text{AB}_2$  (gdzie A i B są atomami alkalicznymi), wskazując na istnienie przecięcia stanów bli-

sko minimów energii oddziaływania trymeru. Obliczenia współczynników van der Waalsa układów atom+dimer alkaliczny oraz dimer+dimer alkaliczny wykazały że są one bardzo duże: oznacza to, że ultrazimne zderzenia w tych układach mogą być bardzo zdominowane przez bardzo gęsto położone rezonanse Feshbacha pochodzące od wzbudzeń rotacyjnych molekuł.

- Badania dynamiki ruchu jąder poprzedzone dokładnym zbadaniem subtelnych efektów w układzie Rb+Sr metodami *ab initio* wykazały, że możliwa jest magnetoasocjacja atomów alkalicznych i metali ziem alkalicznych. Odkrycie to otwiera nowe możliwości badań w ultrazimnych gazach, stanowi zachętę dla eksperymentalistów do podjęcia badań nad układami mieszanymi o różnych spinach.
- Kwantowochemiczne obliczenia energii oddziaływania atomów I i II grupy z amoniakiem wykazały, że w układach tych powierzchnie oddziaływania są silnie anizotropowe. Bardzo silne anizotropie występują również w układach Li/Cs+NH oraz Sr+NH i Ca+NH: w układach tych dodatkowo występuje przecięcie stanu jonowego ze stanem van der Waalsa dla energii ujemnych względem kanału atom+NH, co jeszcze bardziej zwiększa anizotropię odpowiednich stanów. W granicy ultraniskich energii kinetycznych zderzenia są zatem bardzo silnie zdominowane przez procesy nieelastyczne, i nie będą dobrymi układami do chłodzenia sympatycznego. Innego rodzaju układem jest jednak Mg+NH. W tym przypadku stan jonowy  $Mg^+ + NH^-$  nie jest dostępny energetycznie, powierzchnia oddziaływania Mg+NH jest słabo anizotropowa, zatem istnieją znacznie większe szanse na chłodzenie sympatyczne NH przy pomocy Mg.
- Wykorzystując powierzchnię oddziaływania Rb+ND<sub>3</sub> wykonane zostały kwantowe obliczenia przekrojów czynnych elastycznych i nieelastycznych na zderzenia ze stanu pułapkowego elektrostatycznie  $|1, 1, u \rangle$  amoniaku. Dla wyższych energii zderzeń ( $>1$  K) przekroje czynne nieelastyczne są małe w stosunku do limitu Langevina o 1-2 rzędy wielkości i bardzo silnie zdominowane przez rezonanse Feshbacha. W ultrazimnych temperaturach przekrój czynny nieelastyczny na proces  $|1, 1, u \rangle \rightarrow |1, 1, l \rangle$  jest bardzo duży i wyklucza zastosowanie Rb do sympatycznego chłodzenia amoniaku.
- Dobrym atomem do sympatycznego chłodzenia rodnika NH jest atom azotu. W przedstawionych kwantowych obliczeniach rozpraszania, wykorzystujących obliczone metodami *ab initio* powierzchnie energii potencjalnej, pokazano, że relaksacja spinowa pod wpływem zderzeń jest mało prawdopodobna. Dla niskich wartości pola  $B$  pułapki zachodzi wytlumienie amplitudy funkcji falowej w kanale wychodzącym barierą centryfugalną, natomiast dla bardzo wysokich, rzędu 1 T, duży odstęp energetyczny między poziomem wejściowym a wyjściowym również powoduje wytlumienie zderzeń nieelastycznych.



- Właściwości zderzeniowe układów  $\text{He}^+$ +molekuła mogą być wiarygodnie wyznaczone przy wykorzystaniu metod *ab initio* chemii kwantowej. W układach tych znajdujemy silne rezonanse kształtu w niskich falach parcjalnych, które przyczyniają się do wzrostu prawdopodobieństwa jonizacji Penninga. Używając metod *ab initio* można przewidzieć pozycje rezonansów kształtów w tych zderzeniach z dobrą dokładnością.

W niniejszym cyklu prac zasadniczą część stanowiło modelowanie powierzchni oddziaływania w układach atom-molekuła metodami chemii kwantowej. W przypadku układów  $\text{Rb}+\text{ND}_3$ ,  $\text{N}+\text{NH}$  oraz  $\text{He}+\text{H}_2$  badany był wpływ kształtu powierzchni oddziaływania na przekroje czynne w niskich temperaturach. Analiza ta doprowadziła do ciekawego wniosku. W układach o dużej masie zredukowanej i głębokim potencjale - a zatem układach z dużą liczbą stanów związanych - wrażliwość przekroju czynnego (elastycznego jak i nieelastycznego) na potencjał jest bardzo duża, natomiast w przypadku, gdy potencjał wspiera tylko kilka stanów związanych - czułość jest znacznie mniejsza. Dla układów z niewielką liczbą stanów związanych możliwe jest ilościowe przewidywanie właściwości zderzeniowych, natomiast dla układów o dużej masie zredukowanej i z dużą liczbą stanów związanych - badania te mogą mieć jedynie charakter jakościowy i zawsze powinny być wsparte dyskusją zależności od potencjału oddziaływania.

Prace wchodzące do niniejszego cyklu bardzo silnie wpłynęły na dalsze kierunki badań nad zimnymi molekułami. Praca [H1] pozwoliła grupom eksperymentalnym rozpocząć badania nad produkcją kondensatu Bosego-Einsteina ultrazimnych polarnych molekuł takich jak  $\text{RbCs}$ ,  $\text{KCs}$  lub  $\text{KNa}$ , ponieważ pokazała, że będą one stabilne zderzeniowo. Praca ta była cytowana ponad 60-krotnie w ciągu niespełna 4 lat. Publikacja [H3] również zmieniła zasadniczo kierunki badań w dziedzinie ultrazimnej materii: od publikacji artykułu rozpoczęto eksperymentalne prace nad tworzeniem mieszanin  $\text{YbCs}$  (Durham University),  $\text{YbLi}$  (Seattle, Kyoto),  $\text{SrRb}$  (Innsbruck, Amsterdam),  $\text{He}^+\text{Rb}$  (Amsterdam). Do tej pory praca była cytowana ponad 30-krotnie. Co więcej, praca ta stała się motywacją dla moich współpracowników z Instytutu Fizyki, Uniwersytetu Mikołaja Kopernika do podjęcia badań nad mieszaninami ultrazimnych  $\text{Hg}$  i  $\text{Rb}$ : obecnie kieruję grantem NCN w którym budowany jest układ eksperymentalny do badania tych mieszanin.

Prace [H4] i [H6] (każda z nich była około 30-krotnie cytowana) do dziś stanowią jedyne studium zderzeń atom+molekuła dla potencjału silnie przyciągającego i z dużą anizotropią. Praca [H6] po raz pierwszy zwróciła uwagę na możliwość istnienia w zderzeniach niskoenergetycznych dużej liczby rezonansów Feshbacha i z tego powodu do pracy tej istnieje już dużo cytowań w literaturze. Rozwinięciem tych prac była wspólna publikacja z grupą eksperymentalną (prowadzoną przez Heather Lewandowski z laboratorium JILA) dotycząca pomiaru przekrojów czynnych na zderzenia  $\text{Rb}+\text{ND}_3$  w polu elektrycznym w temperaturach rzędu 0.1 K [12]. Publikacja ta potwierdziła silnie nieelastyczny charakter zderzeń  $\text{Rb}+\text{ND}_3$  w niskich tempe-

raturach. Również publikacje dotyczące oddziaływań NH z atomami i zderzeń N+NH zostały zauważone. Dla układu Mg+NH zbadano relaksację spinową molekuly NH w polu magnetycznym i wykazano możliwość sympatycznego chłodzenia jej atomami magnezu [40]. Publikacja [H7] stała się inspiracją dalszych badań nad zderzeniami molekul z lekkimi atomami (jak Li oraz H) [41,42]. Wkrótce po opublikowaniu pracy [H7] ukazała się publikacja grupy Doyle'a [43] która potwierdzała jej przewidywania w zakresie temperatur powyżej 100mK. Bezpośrednim efektem pracy [H8] było podjęcie współpracy z grupą prof. Nareviciusa nad dalszym badaniem rezonansów w układach izotopowo podstawionych:  $\text{He}^* + \text{H}_2$ ,  $\text{He}^* + \text{D}_2$  i  $\text{He}^* + \text{HD}$ . Potencjały wyznaczone w pracy [H8] okazały się znakomitym punktem startowym do ich udokładnienia na podstawie danych eksperymentalnych. Dzięki temu udało się odtworzyć poprawnie pozycje rezonansów we wszystkich izotopowo podstawionych układach. Wspólna publikacja eksperymentalno-teoretyczna z grupą prof. Nareviciusa ukazała się na początku tego roku w Nature Chemistry [44].

## 5 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych (artystycznych)

Wylączając publikacje, które ukazały się przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora, oraz prace wchodzące w cykl publikacji opisany w poprzednim rozdziale, moja pozostała aktywność naukowa obejmuje dwa szerokie obszary. Pierwszy, to dalsze badania molekul i bardziej złożonych układów będących przedmiotem zainteresowania fizyki zimnej materii. Drugi obszar moich badań był całkowicie inny: skupił się na rozwoju nowych metod badania *ab initio* oddziaływań międzycząsteczkowych i ich zastosowaniach w ważnych układach z punktu widzenia fizyki i chemii cząsteczkowej. W tym rozdziale krótko omówię najważniejsze osiągnięcia związane z obydwojma aktywnościami naukowymi.

### 5.1 Oddziaływania międzycząsteczkowe: rozwój nowych metod i zastosowania

Moja praca doktorska poświęcona była sformułowaniu rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii do układów otwartopowłokowych o wysokim spinie (SAPT). Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałem badania w tym kierunku: interesowało mnie przede wszystkim zastosowanie teorii funkcjonału gęstości (DFT) w zastosowaniu do badania oddziaływań Van der Waalsa, rozszerzenie rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii na przypadek spinowo nieograniczony oraz zastosowania rachunku zaburzeń SAPT do badań konkretnych układów.



- **Rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii.**

W dalszym ciągu interesował mnie rozwój i zastosowania rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii do opisu oddziaływań niekowalencyjnie związanych układów otwartopowłokowych. Metoda ta rozwinięta została przeze mnie w ramach pracy doktorskiej [36]. We współpracy z grupą prof. Chałasińskiego metoda ta została uzupełniona o możliwość zastosowania do opisu monomerów nieograniczonych spinowo orbitali Kohna-Shama [P20], co ma duże znaczenie w opisie niektórych otwartopowłokowych molekul (np. o rozciągniętych wiązaniach). Dokonano nowej, wydajnej numerycznie implementacji tej metody w ramach pakietu programów chemii kwantowej Molpro. Zastosowanie tej metody odegrało kluczową rolę w pracy [H8].

Do innych osiągnięć związanych z rachunkiem zaburzeń o adaptowanej symetrii można zaliczyć jego pionierskie aplikacje w układach sprawiających duże kłopoty tradycyjnym metodom. Do takich zastosowań należało badanie dimerów atomów metali:  $\text{Cr}_2$ ,  $\text{ScCr}$  [P18] i  $\text{Au}_2$  [P19]. W każdym z tych przypadków kluczową informacją dostarczoną przez rachunek zaburzeń było znaczenie oddziaływania dyspersyjnego. Układy metali (zwłaszcza przejściowych) są bardzo dużym wyzwaniem dla chemii kwantowej, dlatego też pełen obraz natury oddziaływań w tych układach powstaje dzięki połączeniu komplementarnych metod. Dzięki rachunkowi zaburzeń przekonaliśmy się, że zdecydowanie najważniejszą rolę w oddziaływaniu dyspersyjnym pełnią zawsze najbardziej zewnętrzne powłoki. Rachunek zaburzeń okazał się nieoceniony również do wyznaczenia anizotropii energii oddziaływania w układzie  $\text{ScCr}$ . Podobną rolę spełniły badania układu woda+rodnik  $\text{NO}$  [P16]: dzięki rachunkowi zaburzeń zyskaliśmy zrozumienie jakie źródło ma silna anizotropia w układzie - okazuje się że na dużych odległościach jest zdominowana przez energię elektrostatyczną zaś na krótkich odległościach również przez energię wymienną.

Przedmiotem moich zainteresowań były też oddziaływania trójciałowe w klasterach metali. Dokonałem implementacji energii nieaddytywnej Heitlera-Londona w układach trójciałowych w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń (jest to czysty efekt trójciałowy, którego nie można oddtworzyć z oddziaływania par atomów w układzie). We współpracy z dr. Kłosem i prof. Chałasińskim zbadane zostały energie trójciałowe w trymerach m.in.  $\text{Be}_3$ ,  $\text{Ca}_3$ ,  $\text{Li}_3$ ,  $\text{Na}_3$  [P17]. Model Heitlera-Londona bardzo dobrze odtwarza nieaddytywne oddziaływanie. W pracy [P17] wykonane zostały również obliczenia uwzględniające korelację elektronową. Wykazano również, że rola oddziaływań nieaddytywnych wzrasta w przypadku stanów wzbudzonych.

- **Problem oddziaływań dyspersyjnych w teorii funkcjonału gęstości.**

We współczesnej teorii struktury elektronowej bardzo wiele uwagi poświęcone jest po-

prawnemu opisowi energii oddziaływania w układach o wiązaniu Van der Waalsa, w ramach teorii funkcjonału gęstości. Teoria ta od szeregu lat święci wiele sukcesów w fizyce materii skondensowanej i chemii kwantowej, przede wszystkim z racji jej niskiego kosztu obliczeniowego. Najważniejszą wadą tej metody jest jednak całkowicie zły opis dalekozasięgowych oddziaływań dyspersyjnych. W 2010 roku we współpracy z grupą prof. Chałasińskiego i prof. Szcześniak zaproponowaliśmy nową metodę znajdowania energii oddziaływania w układach słabo związanych. Opiera się ona na odpowiednim sformułowaniu równań Kohna-Shama dla pary oddziałujących monomerów: do równań polaz samouzgodnionego wyznaczających orbitale monomerów dodany jest człon reprezentujący oddziaływanie elektrostatyczne i wymienne drugiego monomeru. W ten sposób w każdym podukładzie uwzględnia się polaryzowanie pod wpływem pola wytwarzanego przez drugi monomer, z uwzględnieniem zakazu Pauliego, stąd też jej nazwa - metoda blokady Pauliego. Obliczona w ten sposób energia oddziaływania w ramach DFT zawiera efekty korelacji elektronowej wewnątrz monomerów, natomiast nie zawiera korelacji elektronowej międzyukładowej - czyli energii dyspersyjnej. Energia dyspersyjna może być obliczona oddzielnie, metodą rachunku zaburzeń. Metoda przetestowana została dla szeregu układów Van der Waalsa, wykazując bardzo dobrą stosowalność do tego typu układów.

Efektorem badań był cykl trzech prac [P13-P15] w prestiżowych periodykach naukowych, w tym Physical Review Letters. Potencjał rozwojowy metody jest bardzo duży: może być ona uogólniona na układy otwartopowłokowe oraz na klastery zawierające trzy i więcej molekul.

## 5.2 Fizyka i chemia ultrazimna

Poza pracami stanowiącymi cykl publikacji przedstawiony w poprzednim rozdziale, moje pozostałe osiągnięcia w fizyce zimnej materii stanowi szereg publikacji poświęcony następującym zagadnieniom:

- **Teoretyczno-doświadczalne badanie zderzeń Rb i ND<sub>3</sub> w polu elektrycznym.** Sympatyczne chłodzenie molekul amoniaku przez ultrazimny Rb było przedmiotem badań grupy dr. Lewandowski z Uniwersytetu w Boulder (Colorado, US). Grupie tej po raz pierwszy udało się zmierzyć straty molekul z pułapki elektrostatycznej wywołane zderzeniami z Rb. Oszacowane eksperymentalnie przekroje czynne na relaksację ze stanu  $|1, 1, u\rangle$  w temperaturze rzędu 0.1K okazały się być bardzo duże, większe niż wynikało to z badań przedstawionych w pracy [H6]. Aby to wyjaśnić aparat teoretyczny opisujący zderzenia Rb i amoniaku należało uogólnić na przypadek pól elektrycznych. Nowe badania teoretyczne potwierdziły bardzo duży wpływ pola elektrycznego na przekrój czynny



nieelastyczny w porównaniu do przypadku zerowego pola. Najważniejszym czynnikiem powodującym wzrost zderzeń nieelastycznych jest zniesienie degeneracji stanu  $|1, 1, u \rangle$  przez pojawienie się pola elektrycznego. Ponadto, pole elektryczne wywołuje dodatkowe silne sprzężenia w układzie mieszając liczby kwantowe  $J$  między sobą. Obliczenia teoretyczne nie pozwoliły na dokładne odtworzenie przekrojów czynnych nieelastycznych, ze względu na dużą niepewność potencjału, ale dało się wykazać, że efekt wzrostu nieelastycznego charakteru zderzeń pojawia się niezależnie od badanego potencjału. Publikacja eksperymentalno-teoretyczna wspólna z grupą dr. Lewandowski ukazała się w periodyku *Physical Review Letters* w 2011 roku [P1].

- **Teoretyczno-doświadczalne badanie efektu izotopowego w jonizacji Penninga układu  $\text{He}^+$ +molekuła.**

Wyniki pracy [H8] były bardzo istotne dla grupy doświadczalnej prof. Nareviciusa z Instytutu Weizmanna w Izraelu. Modyfikacja (poprzez skalowanie) izotropowej części potencjału  $\text{He}^+ + \text{H}_2$  prowadziła do dwóch możliwych wartości czynnika skalującego: 0.75 oraz 1.15 który dokładnie odtwarza rezonanse kształtu w jonizacji Penninga  $\text{He}^+ + \text{H}_2$  w zakresie energii zderzeń 1 meV–100 meV. Ta niepewność usunięta zostaje w przypadku gdy zamiast  $\text{H}_2$  w eksperymencie użyte zostanie HD lub  $\text{D}_2$ . Okazuje się wówczas, że rezonanse w zderzeniach  $\text{He}^+ + \text{D}_2$  i  $\text{He}^+ + \text{HD}$  dają się przewidzieć wyłącznie z potencjału przeskalowanego o ten drugi czynnik. Taka modyfikacja potencjału leży w granicach niepewności metody wykorzystanej do obliczenia potencjału. Publikacja [P2], która na początku tego roku ukazała się w czasopiśmie *Nature Chemistry*, jest pierwszą pracą w której kwantowy efekt izotopowy w reakcji chemicznej dał się do tego stopnia dokładnie przewidzieć teoretycznie. Z punktu widzenia teorii, pomiar niskoenergetycznych przekrojów czynnych stanowi jeden z najlepszych testów potencjałów oddziaływania *ab initio*.

- **Badania struktury elektronowej molekuł dwuatomowych, istotnych w fizyce ultrazimnej materii.**

Część moich badań w ostatnich latach dotyczyła struktury elektronowej (stałe spektroskopowe, poziomy energetyczne, krzywe energii potencjalnej) molekuł istotnych w ultrazimnej fizyce i chemii: były one skierowane przede wszystkim do eksperymentalistów zajmującymi się konkretnymi układami: KRb i RbCs (struktura nadsubtelna), RbYb, RbSr,  $\text{He}^+\text{Rb}$  (publikacje [P3-P6]). Publikacja [P3], dotycząca m.in. KRb i RbCs, była pierwszym szczegółowym studium poziomów energetycznych nadsubtelnych dimerów alkalicznych, zaś moim wkładem do tej publikacji było oszacowanie stałych sprzężenia spin-spin, stałych ekranowania diamagnetycznego i gradientu pola elektrycznego w mo-

lekulach. Badania te okazały się kluczowe w doświadczeniach nad pułapkowaniem KRB w stanie podstawowym w pułapce optycznej, w eksperymentach prowadzonych w grupie J. Ye i D. Jin: pozwoliły wyznaczyć stan w którym produkowane są molekuly w procesie STIRAP. Publikacja [P4] stanowiła szeroką, interdyscyplinarną współpracę pomiędzy grupą eksperymentalną prof. Görlitza (Dusseldorf), a kilkoma teoretykami, w tym mną. Praca poświęcona jest wyznaczeniu krzywych energii potencjalnej w układzie RbYb oraz odtworzenie ich dokładnego kształtu przez dopasowanie do widma fotoasocjacji dwufotonowej. Potencjał, jaki w tej pracy otrzymano, pozwolił na bardzo dokładne wyznaczenie długości rozpraszania w izotopologach molekuly RbYb. Prowadzone przez prof. Schrecka (IQOQI/Innsbruck teraz Uniwersytet w Amsterdamie) doświadczenia nad układem RbSr zainspirowały mnie do szczegółowych badań krzywych energii potencjalnej tego układu, efektem tych badań jest praca [P5], która została już przyjęta do druku w Physical Review A. Rozpocząłem również współpracę z dr. S. Knoopem (Amsterdam) badania eksperymentalne nad mieszaną ultrazimnych gazów He\* i Rb. Badania te mają na celu wyznaczenie "z pierwszych zasad" potencjału oddziaływania tych atomów, oraz rezonansów Feshbacha w tym układzie [P6].

- **Badania zderzeń molekuł NH w polu magnetycznym.**

Rozszerzeniem studiów nad prototypowym układem N+NH było podjęcie badań nad zderzeniami molekuł NH między sobą. Badania te były prowadzone w ścisłej współpracy z grupą prof. Groenenbooma z Radboud University w Nijmegen. Składały się na nie dokładne obliczenia *ab initio* wielowymiarowej powierzchni oddziaływania w tym układzie oraz obliczenia *close coupling* dynamiki jąder w polu magnetycznym i bez pola. Każde z tych zagadnień było dużym wyzwaniem i zakończyło się oddzielną publikacją [P10–P12]. Najważniejszym rezultatem tych prac było obliczenie przekrojów czynnych na zderzenia elastyczne i nieelastyczne NH+NH w polu magnetycznym, z uwagi na proponowane chłodzenie przez odparowanie (*evaporative cooling*) molekuł NH w polu magnetycznym. W pracy [P12] wykazano, że molekula <sup>15</sup>NH jest bardzo dobrym kandydatem do tego typu chłodzenia, a wnioski jakie uzyskaliśmy są niezależne od niepewności potencjału oddziaływania i użytej w obliczeniach bazy funkcji rotacyjnych molekuly.

- **Badania zderzeń atomów Li z molekułami.**

W ramach dalszych studiów nad dynamiką układów lekki atom+molekula badane były, z moim współudziałem, również układy Li+LiH oraz Li+NH. Pierwszy z tych układów badany był we współpracy z grupą prof. Moszyńskiego z Uniwersytetu Warszawskiego, która wykonała większość obliczeń *ab-initio* powierzchni oddziaływania Li+LiH [P8]. Wysokiej jakości powierzchnia oddziaływania posłużyła do obliczenia przekrojów czyn-



nych na zderzenia  $\text{Li}+\text{LiH}$ , a te zostały potem wykorzystane do symulacji pułapkowania w pułapce mikrofalowej i elektrostatycznej ze zmiennym polem - ta część pracy wykonana była we współpracy z grupą eksperymentalną dr. Tarbutta z Imperial College w Londynie [P9]. Symulacje te pokazały, że pułapki mikrofalowe są dobre do pułapkowania molekuł w stanie podstawowym, zaś przekrój czynny elastyczny na zderzenia  $\text{Li}+\text{LiH}$  umożliwia ochłodzenie  $\text{LiH}$  przez zderzenia z ultrazimnym  $\text{Li}$ . Nie jest możliwe chłodzenie sympatyczne w pułapkach elektrostatycznych, gdy molekula jest w stanie wzbudzonym rotacyjnym: w takiej sytuacji bardzo silna anizotropia potencjału przyczynia się do silnie nieelastycznego charakteru zderzeń.

Badania zderzeń  $\text{Li}+\text{NH}$  [P7] również uzupełniają badania nad układem  $\text{N}+\text{NH}$ . Jest to układ łatwiejszy do zrealizowania eksperymentalnego z uwagi na dobrze opanowane techniki chłodzenia atomu  $\text{Li}$ . Mimo bardzo dużej anizotropii potencjału  $\text{Li}+\text{NH}$  (różnica między minimami w geometrii liniowej jest rzędu  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ) stosunek przekroju czynnego elastycznego do nieelastycznego pozostaje na poziomie 100 dla temperatur rzędu 20 mK i mniej. Pomimo silnej zależności przekrojów czynnych od potencjału oddziaływania, stosunek elastycznych i nieelastycznych przekrojów czynnych pozostaje tego samego rzędu, głównie dzięki dużemu wytłumieniu centryfugalnej funkcji falowej kanału wyjściowego.

### 5.3 Dane bibliometryczne

- H-indeks: 14
- liczba cytowań: 490, w tym w trzech ostatnich latach zawsze powyżej 100/rok
- liczba prac: 33 (w tym jedna w druku, jedna wciąż w recenzji)

Piotr Zuchowski

### 5.4 Publikacje nieujęte w cyklu publikacji, powstałe po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

[szczegółowe dane o moim wkładzie do poniższych publikacji znajdują się w załączonym Wykazie ]

- [P1] L. P. Parazzoli, N. J. Fitch, P. S. Żuchowski, J. M. Hutson, H. J. Lewandowski  
*Large effects of electric fields on atom-molecule collisions at millikelvin temperatures*  
Phys. Rev. Lett. 106, 193201 (2011)
- [P2] E. Lavert-Ofir, Y. Shagam, A. B. Henson, S. Gersten, J. Klos, P. S. Żuchowski, J. Narevicius, E. Narevicius

*Observation of the isotope effect in sub-kelvin reactions*

Nature chemistry 6 (4), 332

- [P3] J. Aldegunde, B. A. Rivington, P. S. Żuchowski, J. M. Hutson  
*Hyperfine energy levels of alkali-metal dimers: ground-state polar molecules in electric and magnetic fields*  
Phys. Rev. A, 78, 033434 (2008)
- [P4] P. S. Żuchowski, R. Guerout, O. Dulieu  
*Ground and excited state properties of the polar and paramagnetic RbSr molecule: a comparative study*  
arXiv:1402.0702 (przyjęte do druku w Phys. Rev. A)
- [P5] M. Borkowski, P. S. Żuchowski, R. Ciuryło, P. S. Julienne, D. Kędziera, L. Mentel, P. Tecmer, F. Münchow, C. Bruni, A. Görlitz  
*Scattering lengths in isotopologues of the RbYb system*  
Phys. Rev. A 88, 052708 (2013)
- [P6] S. Knoop, P. S. Żuchowski, D. Kędziera, L. Mentel, M. Puchalski, H. P. Mishra, A. S. Flores, W. Vassen  
*Ultracold mixtures of metastable He and Rb: scattering lengths from ab initio calculations and thermalization measurements*  
arXiv:1404.4826
- [P7] A. O. G. Wallis, E. J. J. Longdon, P. S. Żuchowski, J. M. Hutson  
*The prospects of sympathetic cooling of NH molecules with Li atoms*  
Eur. Phys. J. D 65, 151 (2011)
- [P8] W. Skomorowski, F. Pawłowski, T. Korona, R. Moszynski, P. S. Żuchowski, J. M. Hutson  
*Interaction between LiH molecule and Li atom from state-of-the-art electronic structure calculations*  
J. Chem. Phys. 134, 114109 (2011)
- [P9] S. K. Tokunaga, W. Skomorowski, P. S. Żuchowski, R. Moszynski, J. M. Hutson, E. A. Hinds, M. R. Tarbutt  
*Prospects for sympathetic cooling of molecules in electrostatic, ac and microwave traps*  
Eur. Phys. J. D 65, 141
- [P10] L. M. C. Janssen, G. C. Groenenboom, A. van der Avoird, P. S. Żuchowski, R. Podeszwa  
*Ab initio potential energy surfaces for NH—NH with analytical long range*  
J. Chem. Phys. 131, 224314 (2009)



- [P11] L. M. C. Janssen, P. S. Żuchowski, A. van der Avoird, G. C. Groenenboom, J. M. Hutson  
*Cold and ultracold NH–NH collisions in magnetic fields*  
Phys. Rev. A. 83, 022713 (2011)
- [P12] L. M. C. Janssen, P. S. Żuchowski, A. van der Avoird, J. M. Hutson, G. C. Groenenboom  
*Cold and ultracold NH–NH collisions: The field-free case*  
Phys. Rev. A. 83, 022713 (2011)
- [P13] L. Rajchel, P. S. Żuchowski, M. M. Szczesniak, G. Chałasinski  
*Density functional approach to Non-Covalent Interactions via Monomer Polarization and Pauli Blockade*  
Phys. Rev. Lett. 104, 163001 (2010)
- [P14] L. Rajchel, P. S. Żuchowski, M. M. Szczesniak, G. Chałasinski  
*Derivation of the supermolecular interaction energy from the monomer densities in the density functional theory*  
Chem. Phys. Lett. 486, 160 (2010)
- [P15] L. Rajchel, P. S. Żuchowski, M. Hapka, M. Modrzejewski, M. M. Szczesniak, G. Chałasinski  
*A density functional theory approach to noncovalent interactions via interacting monomer densities*  
Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 14686 (2010)
- [P16] H. Cybulski, P. S. Żuchowski, B. Fernandez, J. Sadlej  
*The water-nitric oxide intermolecular potential-energy surface revisited*  
J. Chem. Phys. 130, 104303 (2009)
- [P17] J. Klos, P. S. Żuchowski, L. Rajchel, G. Chałasiński, M. M. Szczesniak  
*Nonadditive interactions in  $ns^2$  and spin-polarized  $ns$  metal atom trimers*  
J. Chem. Phys. 129, 134302 (2008)
- [P18] L. Rajchel, P. S. Żuchowski, J. Klos, M. M. Szcześniak, G. Chałasiński  
*Interactions of transition metal atoms in high-spin states:  $Cr_2$ ,  $Sc-Cr$ , and  $Sc-Kr$*   
J. Chem. Phys. 127, 244302 (2007)
- [P19] R.-F. Liu, C. A. Franzese, R. Malek, P. S. Żuchowski, J. G. Angyan, M. M. Szcześniak, G. Chałasiński  
*Aurophilic Interactions from Wave Function, Symmetry-Adapted Perturbation Theory, and Rangehybrid Approaches*  
J. Chem. Theory Comput. 8, 2399 (2011)

- [P20] M. Hapka, P. S. Żuchowski, M. M. Szczeniak, G. Chałasiński  
*Symmetry-adapted perturbation theory based on unrestricted Kohn-Sham orbitals for high-spin open-shell van der Waals complexes*  
J. Chem. Phys. 137, 164104 (2012)

## Literatura

- [1] A. ASPECT, E. ARIMONDO, R. KAISER, N. VANSTEENKISTE, and C. COHEN-TANNOUDJI, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 826 (1988).
- [2] P. D. LETT, R. N. WATTS, C. I. WESTBROOK, W. D. PHILLIPS, P. L. GOULD, H. J. METCALF, et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 169 (1988).
- [3] S. CHU, L. HOLLBERG, J. E. BJORKHOLM, A. CABLE, and A. ASHKIN, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 48 (1985).
- [4] M. H. ANDERSON, J. R. ENSHNER, M. R. MATTHEWS, C. E. WIEMAN, and E. A. CORNELL, *Science* **269**, 198 (1995).
- [5] K. B. DAVIS, M. O. MEWES, M. R. ANDREWS, N. J. VANDRUTEN, D. S. DURFEE, D. M. KURN, and W. KETTERLE, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3969 (1995).
- [6] D. DEMILLE, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 067901 (2002).
- [7] A. MICHELI, G. K. BRENNEN, and P. ZOLLER, *Nature Physics* **2**, 341 (2006).
- [8] H. P. BÜCHLER, E. DEMLER, M. LUKIN, A. MICHELI, N. PROKOF'EV, G. PUPILLO, and P. ZOLLER, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 060404 (2007).
- [9] E. R. HUDSON, H. J. LEWANDOWSKI, B. C. SAWYER, and J. YE, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 143004 (2006).
- [10] J. J. HUDSON, B. E. SAUER, M. R. TARBUTT, and E. A. HINDS, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 023003 (2002).
- [11] B. K. STUHL, M. T. HUMMON, M. YEO, G. QUÉMÉNER, J. L. BOHN, and J. YE, *Nature* **492**, 396 (2012).
- [12] L. P. PARAZZOLI, N. J. FITCH, P. S. ŻUCHOWSKI, J. M. HUTSON, and H. J. LEWANDOWSKI, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 193201 (2011).



- [13] K.-K. NI, S. OSPELKAUS, M. H. G. DE MIRANDA, A. PE'ER, B. NEYENHUIS, J. J. ZIRBEL, S. KOTOCHIGOVA, P. S. JULIENNE, D. S. JIN, and J. YE, *Science* **322**, 231 (2008).
- [14] J. DEIGLMAYR, A. GROCHOLA, M. REPP, K. MÖRTLBAUER, C. GLÜCK, J. LANGE, O. DULIEU, R. WESTER, and M. WEIDEMÜLLER, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 133004 (2008).
- [15] J. G. DANZL, E. HALLER, M. GUSTAVSSON, M. J. MARK, R. HART, N. BOULOUPA, O. DULIEU, H. RITSCH, and H.-C. NÄGERL, *Science* **321**, 1062 (2008).
- [16] S. Y. VAN DE MEERAKKER, H. L. BETHLEM, N. VANHAECKE, and G. MEIJER, *Chem. Rev.* **112**, 4828 (2012).
- [17] E. NAREVICIUS and M. G. RAIZEN, *Chem. Rev.* **112**, 4879 (2012).
- [18] A. B. HENSON, S. GERSTEN, Y. SHAGAM, J. NAREVICIUS, and E. NAREVICIUS, *Science* **338**, 234 (2012).
- [19] A. FIORETTI, D. COMPARAT, A. CRUBELLIER, O. DULIEU, F. MASNOU-SEEUWS, and P. PILLET, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4402 (1998).
- [20] M. MARK, T. KRAEMER, J. HERBIG, C. CHIN, H. C. NÄGERL, and R. GRIMM, *Europhys. Lett.* **69**, 706 (2005).
- [21] H. LISCHKA, R. SHEPARD, R. M. PITZER, I. SHAVITT, M. DALLOS, T. MÜLLER, P. G. SZALAY, M. SETH, G. S. KEDZIORA, S. YABUSHITA, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 664 (2001).
- [22] P. FUENTEALBA, H. PREUSS, H. STOLL, and L. VON SZENTPALY, *Chem. Phys. Lett.* **89**, 418 (1982).
- [23] Z. IDZIASZEK, G. QUÉMÉNER, J. BOHN, and P. JULIENNE, *Phys. Rev. A* **82**, 020703R (2010).
- [24] T. KORONA, M. PRZYBYTEK, and B. JEZIORSKI, *Mol. Phys.* **104**, 2303 (2006).
- [25] A. V. GORSHKOV, P. RABL, G. PUPILLO, A. MICHELI, P. ZOLLER, M. D. LUKIN, and H. P. BÜCHLER, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 073201 (2008).
- [26] A. DEREVIANKO, S. G. PORSEV, and J. F. BABB, *At. Data Nucl. Data Tables* **96** (2010).
- [27] R. MOSZYNSKI, P. S. ŻUCHOWSKI, and B. JEZIORSKI, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **70**, 1109 (2005).

- [28] E. TIESINGA, B. J. VERHAAR, and H. T. C. STOOF, *Phys. Rev. A* **47**, 4114 (1993).
- [29] S. INOUE, M. R. ANDREWS, J. STENGER, H. J. MIESNER, D. M. STAMPER-KURN, and W. KETTERLE, *Nature* **392**, 151 (1998).
- [30] P. J. KNOWLES, C. HAMPEL, and H. J. WERNER, *J. Chem. Phys.* **99**, 5219 (1993).
- [31] H. L. BETHLEM, G. BERDEN, F. M. CROMPVOETS, R. T. JONGMA, A. J. VAN ROIJ, and G. MEIJER, *Nature* **406**, 491 (2000).
- [32] S. Y. VAN DE MEERAKKER, R. T. JONGMA, H. L. BETHLEM, and G. MEIJER, *Phys. Rev. A* **64**, 041401 (2001).
- [33] W. C. CAMPBELL, E. TSIKATA, H.-I. LU, L. D. VAN BUUREN, and J. M. DOYLE, *Physical review letters* **98**, 213001 (2007).
- [34] P. SOLDÁN and J. M. HUTSON, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 163202 (2004).
- [35] I. LIM, P. SCHWERDTFEGER, B. METZ, and H. STOLL, *J. Chem. Phys.* , 104103 (2005).
- [36] P. S. ŻUCHOWSKI, R. PODESZWA, R. MOSZYNSKI, B. JEZIORSKI, and K. SZALEWICZ, *J. Chem. Phys.* **129**, 084101 (2008).
- [37] S. GREEN, *J. Chem. Phys.* **64**, 3463 (1976).
- [38] M. T. HUMMON, W. C. CAMPBELL, H.-I. LU, E. TSIKATA, Y. WANG, and J. M. DOYLE, *Phys. Rev. A* **78**, 050702 (2008).
- [39] M. HAPKA, P. S. ŻUCHOWSKI, M. M. SZCZEŚNIAK, and G. CHAŁASIŃSKI, *J. Chem. Phys.* **137**, (2012).
- [40] A. O. G. WALLIS and J. M. HUTSON, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 183201 (2009).
- [41] A. O. WALLIS, E. J. LONGDON, P. S. ŻUCHOWSKI, and J. M. HUTSON, *Eur. Phys. J. D* **65**, 151 (2011).
- [42] M. L. GONZÁLEZ-MARTÍNEZ and J. M. HUTSON, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 203004 (2013).
- [43] M. T. HUMMON, T. V. TSCHERBUL, J. KLOS, H.-I. LU, E. TSIKATA, W. C. CAMPBELL, A. DALGARNO, and J. M. DOYLE, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 053201 (2011).
- [44] E. LAVERT-OFIR, Y. SHAGAM, A. B. HENSON, S. GERSTEN, J. KLOS, P. S. ŻUCHOWSKI, J. NAREVICIUS, and E. NAREVICIUS, *Nat. Chem.* **6**, 332 (2014).