

# Teoretyczne badanie struktury oscylacyjno-elektronowej cząsteczki NaRb z uwzględnieniem efektów relatywistycznych

mgr inż. Marcin Wiatr

Molekuła dwuatomowa NaRb jest od wielu lat obiektem intensywnych badań doświadczalnych i obliczeń teoretycznych. Historia badań nad tą cząsteczką sięga roku 1928. Jest ona atrakcyjnym obiektem badań, ponieważ znajduje zastosowanie w wielu doświadczeniach obejmujących dynamikę zderzeń, spektroskopię fotoasocjacyjną i chłodzenie laserowe. Istnieją również perspektywy uznania jej jako specjalnego kandydata na dwuskładnikowy kondensat Bosego-Einsteina.

Na początku rozprawy doktorskiej są przedstawione cele: opis teoretycznych metod obliczeniowych oraz możliwości ich zastosowania do opisu struktury oscylacyjno-elektronowej wybranej cząsteczki z uwzględnieniem efektów relatywistycznych. Metody obliczeniowe zaimplementowane w pakiecie obliczeniowym MOLPRO opierają się na pseudopotencjałach, które zastępują jądra oraz całkowicie zapełnione powłoki elektronowe w badanej molekułe. Tylko dwa pozostałe elektrony są brane bezpośrednio pod uwagę w obliczeniach. Do otrzymanych rezultatów zaliczają się nierelatywistyczne krzywe energii potencjalnej oraz krzywe z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita (przedstawione na rysunkach 1 i 2). Mając obliczone krzywe adiabatyczne energii potencjalnej można wyznaczyć parametry spektroskopowe, momenty przejść dipolowych i czynniki Francka-Conzona. Dodatkowy cel niniejszej rozprawy stanowi pokazanie perspektywy rozszerzenia podejścia nierelatywistycznego z molekuły dwuatomowej na molekułę trójatomową. W tym przypadku chodzi o molekułę  $\text{Rb}_3$ , która może być zbadana dla liniowej oraz nieliniowej geometrii z ustalonym kątem wiązania. Najbardziej interesujący z punktu widzenia zimnych molekuł jest stan kwartetowy.

W następnym rozdziale przedstawiony jest teoretyczny opis cząsteczki. Najpierw opisuje symetrię cząsteczki NaRb. Bazuje ona na modelu bryły sztywnej oraz na elementach teorii grup - przedstawiony jest jej schemat i elementy symetrii heterojądrowej cząsteczki dwuatomowej. W dalszej kolejności opisuje ograniczenia obliczeniowe. Po tym wprowadzeniu szczegółowo opisuje elementy teorii, w tym rozdzielenie ruchu jąder od ruchu elektronów, którego konsekwencjami są dwa przybliżenia: adiabatyczne i Born-Oppenheimera. Zagadnienie zostało przedstawione w podejściu nierelatywistycznym. Bez rozdzielenia ruchu jąder od ruchu elektronów nie można mówić o strukturalnym modelu molekuły (przestrzennym rozmieszczeniu atomów). W następnym podrozdziale przedstawione jest wyprowadzenie czynników Francka-Conzona, wychodząc od definicji momentów przejść dipolowych. W podsumowaniu przedstawiam relację pomiędzy prawdopodobieństwem przejścia między dwoma molekularnymi stanami a uśrednionym zdelokalizowanym momentem dipolowym i kwadratem całki nakładania jądrowych funkcji falowych. W następnej kolejności

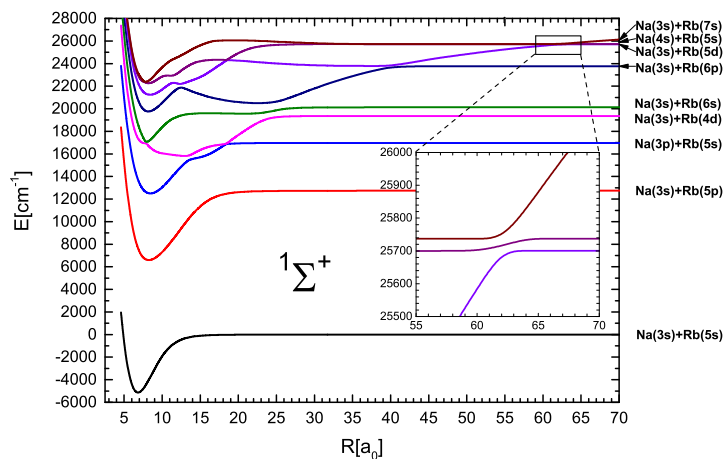
omówione są reguły wyboru dla przypadków Hunda (a) i (c), które opisują zmiany liczb kwantowych przy przechodzeniu z jednego stanu kwantowego do drugiego. Kolejny etap to przedstawienie szeregu Dunhama i związanych z nim stałych molekularnych oraz parametrów spektroskopowych niewchodzących w jego skład. Szereg Dunhama opisuje rozkład poziomów energetycznych zależnych od oscylacyjnej i rotacyjnej liczby kwantowej. Dodatkowe człony uwzględniane w hamiltonianie elektronowym: poprawka do energii kinetycznej, rozmycie ładunku elektronów ze względu na ich ruch relatywistyczny i oddziaływanie spin-orbita są omówione w podrozdziale dotyczącym efektów relatywistycznych. Ostatnie trzy podrozdziały odnoszą się do podejść, bazy i metod obliczeniowych wykorzystywanych w kwantowo-chemicznym pakiecie obliczeniowym MOLPRO.

W następnym rozdziale przedstawiam zestaw rezultatów teoretycznych obliczeń dla badanej molekuly oraz ich omówienie. W pierwszej kolejności przedstawione są adiabatyczne krzywe energii potencjalnej bez uwzględnienia efektów relatywistycznych: przedstawione jest porównanie dla asymptot atomowych z wynikami eksperymentalnymi oraz teoretycznymi innych autorów. Osiągnięta została bardzo dobra zgodność z danymi eksperymentalnymi przedstawionymi przez Sansonettiego. Później następuje opis krzywych energii potencjalnej pod względem charakterystycznych avoided crossings. W kolejnym kroku, przechodząc do analizy wyników, zestawione są parametry spektroskopowe w porównaniu z innymi autorami. Dokonane jest porównanie wybranych stanów z wynikami innych autorów pod względem kształtu potencjałów, kolejno dla danej konfiguracji elektronowej i multipletowości. Dla potencjałów relatywistycznych mamy do czynienia z podobnym zestawieniem oraz bardzo dobrą zgodnością z wynikami eksperymentalnymi. Kolejny etap to przedstawienie momentów przejść dipolowych oraz czynników Francka-Condon dla wybranych stanów oraz ukazanie ich relacji w ujęciu relatywistycznym i nierelatywistycznym. Przedstawiłem również wykorzystanie tych krzywych w analizie widma otrzymanego w wyniku doświadczenia.

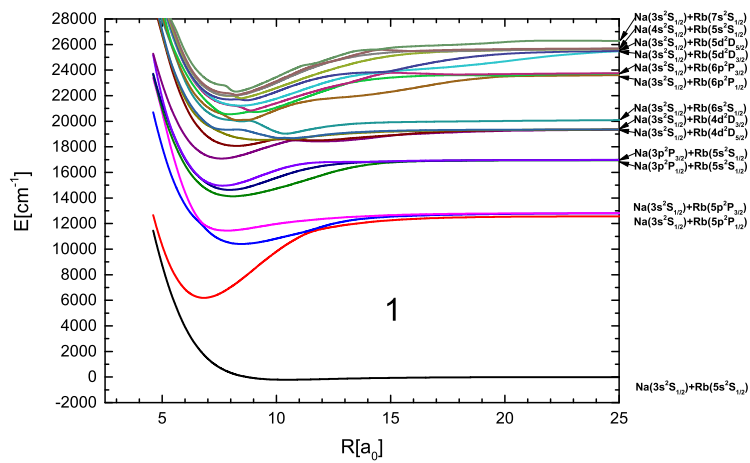
Kolejny etap to perspektywy rozwoju badań, gdzie przedstawione są możliwości rozszerzenia obliczeń z molekuly dwuatomowej do cząsteczek trójatomowych. Jako przykład została wzięta pod uwagę molekula  $Rb_3$ . Przedstawione są dwa najniższe kwartety dla geometrii liniowej przy równych długościach wiązania. Wyniki otrzymałem dla trzech podejść obliczeniowych wymagających zastosowania różnych pseudopotencjałów, baz funkcyjnych i metod obliczeniowych. Za pomocą tych trzech podejść obliczeniowych wyznaczony został najniższy kwartet  $^4A'$  dla dwóch kątów wiązania wynoszących 60 i 180 stopni.

Podsumowując, cele wyszczególnione we wstępie pracy zostały zrealizowane. Wyznaczono krzywe energii potencjalnej w ujęciu nierelatywistycznym i relatywistycznym oraz parametry spektroskopowe dla tych krzywych. Przedstawiono również momenty przejść dipolowych i czynniki Francka-Condon dla wybranych stanów. Pokazana została relacja pomiędzy poziomami oscylacyjnymi w obrazie nierelatywistycznym i relatywistycznym. Przedstawiona została również możliwość wykorzystania wyników relatywistycznych w analizie widma poprzez obliczanie dokładnych różnic

poziomów rowibracyjnych. Przedstawiłem również możliwość rozszerzenia obliczeń na molekułę trójatomową Rb<sub>3</sub>.



Rysunek 1: Krzywe energii potencjalnej stanów (1-9)<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>.



Rysunek 2: Krzywe energii potencjalnej stanów (1-21)1.