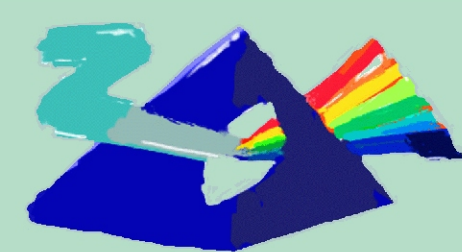


# Spektroskopia laserowa cząsteczek van der Waalsowskich w wiązce naddźwiękowej:

## Potencjały CdAr, CdKr, Cd<sub>2</sub> oraz Zn<sub>2</sub>

Marek Ruszczak<sup>a</sup>, Marcin Strojecki<sup>b</sup>, Jarosław Koperski<sup>c</sup>



Zakład Optyki  
Atomowej

Zakład Optyki Atomowej  
Instytut Fizyki Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego  
ul. Reymonta 4  
30-059 Kraków

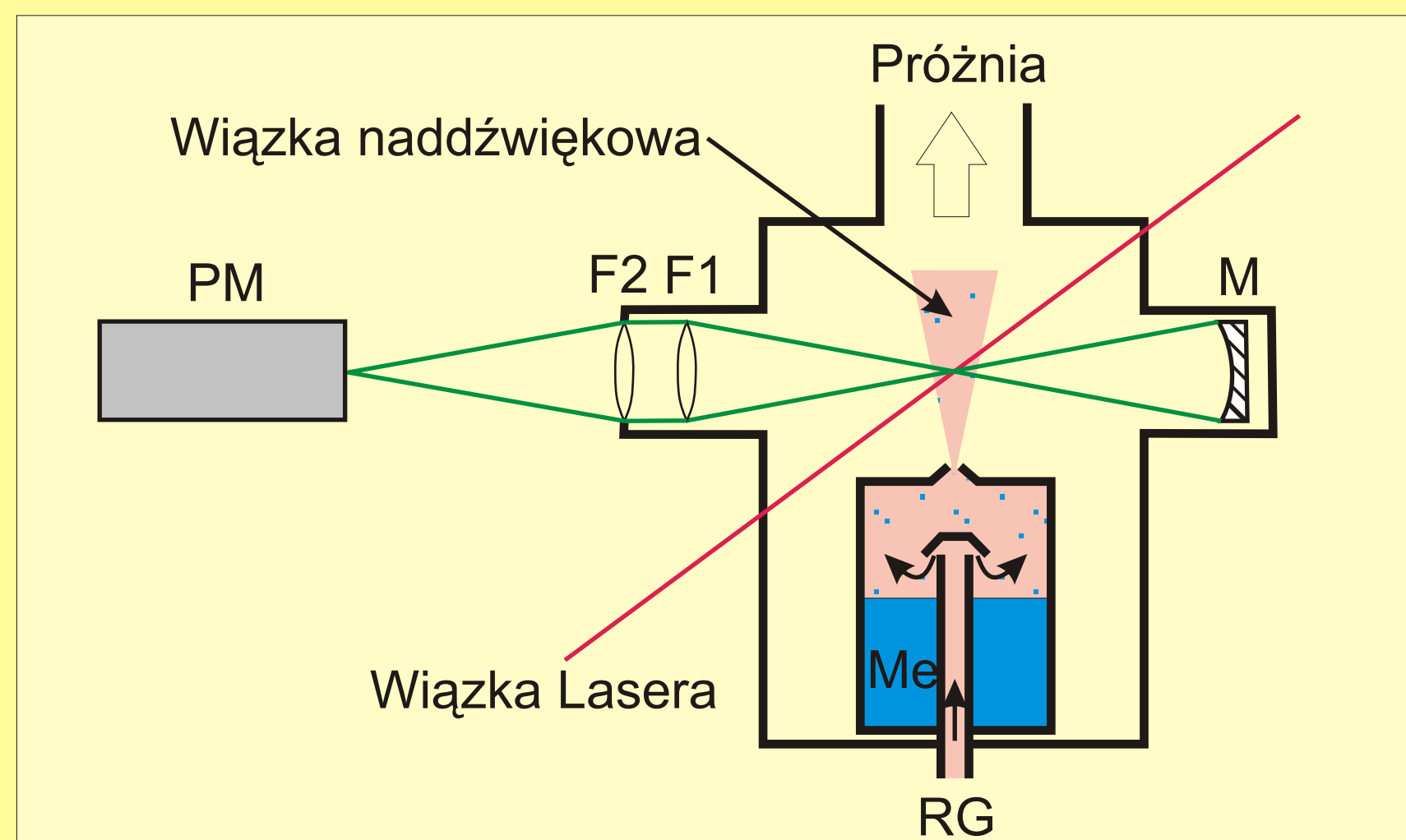
email: <sup>a</sup>Marek.Ruszczak@wp.pl, <sup>b</sup>Strojecki@o2.pl, <sup>c</sup>ufkopers@cyf-kr.edu.pl



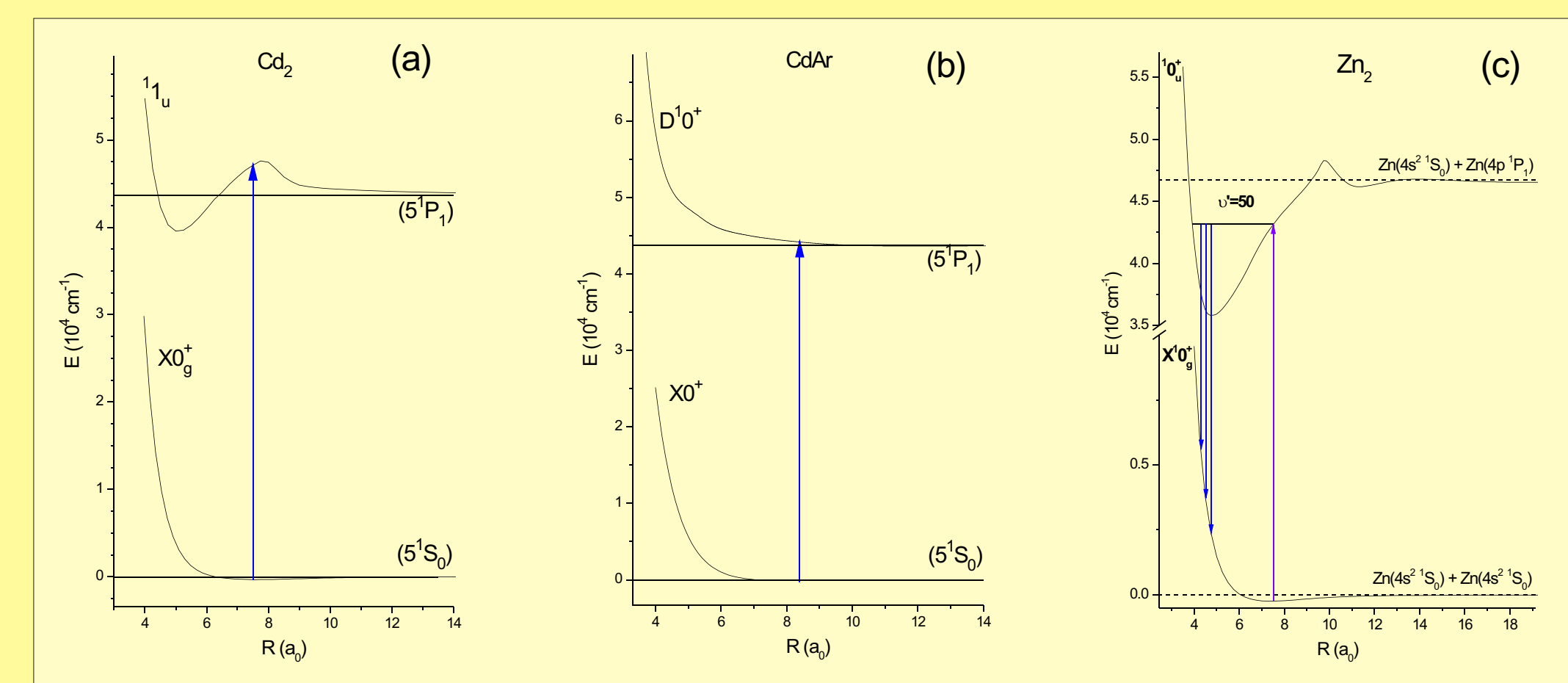
Uniwersytet  
Jagielloński

### STRESZCZENIE:

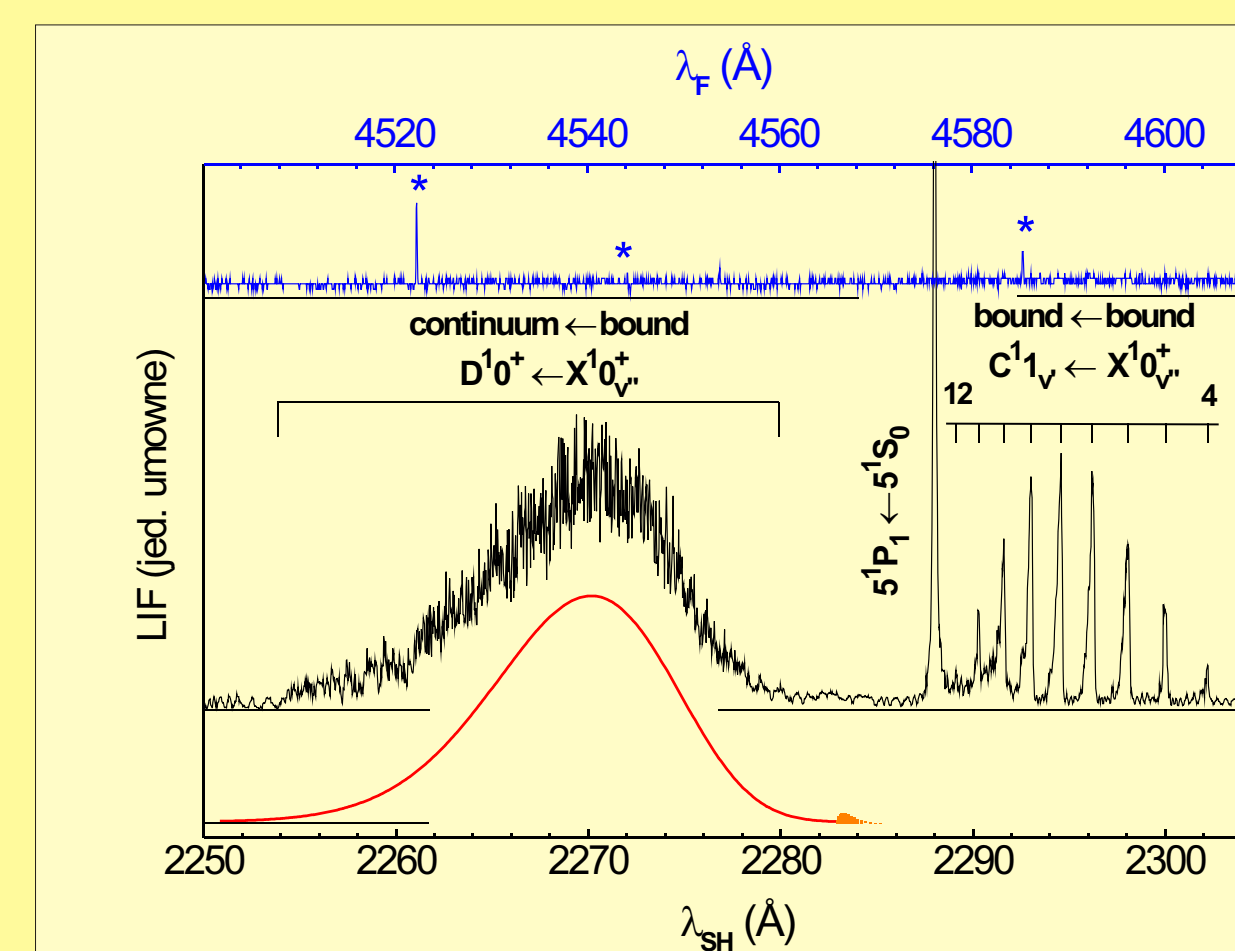
Metoda wiązki naddźwiękowej [1-4] w połączeniu z technikami spektroskopii laserowej została zastosowana do badania potencjałów we wzbudzonych stanach cząsteczek van der Waalsowskich (vdW) typu CdRg (Rg=gaz szlachetny: Ar lub Kr), Cd<sub>2</sub> oraz Zn<sub>2</sub>. W prezentowanym doświadczeniu cząsteczki te wytwarzane są w wiązce naddźwiękowej i wzbudzone przy pomocy wiązki lasera barwnikowego wewnątrz komory próżniowej. Całkowita fluorescencja rejestrowana była za pomocą fotopowielacza w kierunku prostopadłym do kierunków wiązek cząsteczkowej i laserowej. Dla cząsteczek CdAr i CdKr, wykorzystując przejście D'0'(Σ)←X'0'(Σ), zarejestrowano bezpośrednie wzbudzenie typu „bound-free” - pierwsze zaobserwowane dla cząsteczek CdRg. W wyniku analizy widm otrzymano charakterystykę odpychającej części potencjałów międzyatomowych we wzbudzonym stanie elektronowym D'0'. Dla cząsteczki Cd<sub>2</sub> prezentowane jest doświadczalne widmo wzbudzenia (przejścia „bound-bound” i „bound-free”) zarejestrowane z wykorzystaniem przejścia <sup>1</sup><sub>1</sub>(5P<sub>1</sub>)←X'0'<sub>g</sub>(5S<sub>1</sub>). Zgodnie z wynikami obliczeń *ab initio* [5,6], w stanie wzbudzonym <sup>1</sup><sub>1</sub>(5P<sub>1</sub>), znajduje się bariera potencjału przewyższająca granicę dysocjacji. Fakt ten został potwierdzony doświadczalnie. Dla cząsteczki Zn<sub>2</sub> prezentowane są przewidywane widma wzbudzenia i fluorescencji wysymulowane z wykorzystaniem przejścia 0'<sub>v</sub>(4P<sub>1</sub>)←X'0'<sub>g</sub>(4S<sub>1</sub>). Symulacji dokonano w oparciu o potencjały otrzymane przez E. Czuchaję w wyniku obliczeń metodą *ab initio* [5,6]. Wyniki tych obliczeń stanowią podstawę planowanych pomiarów.



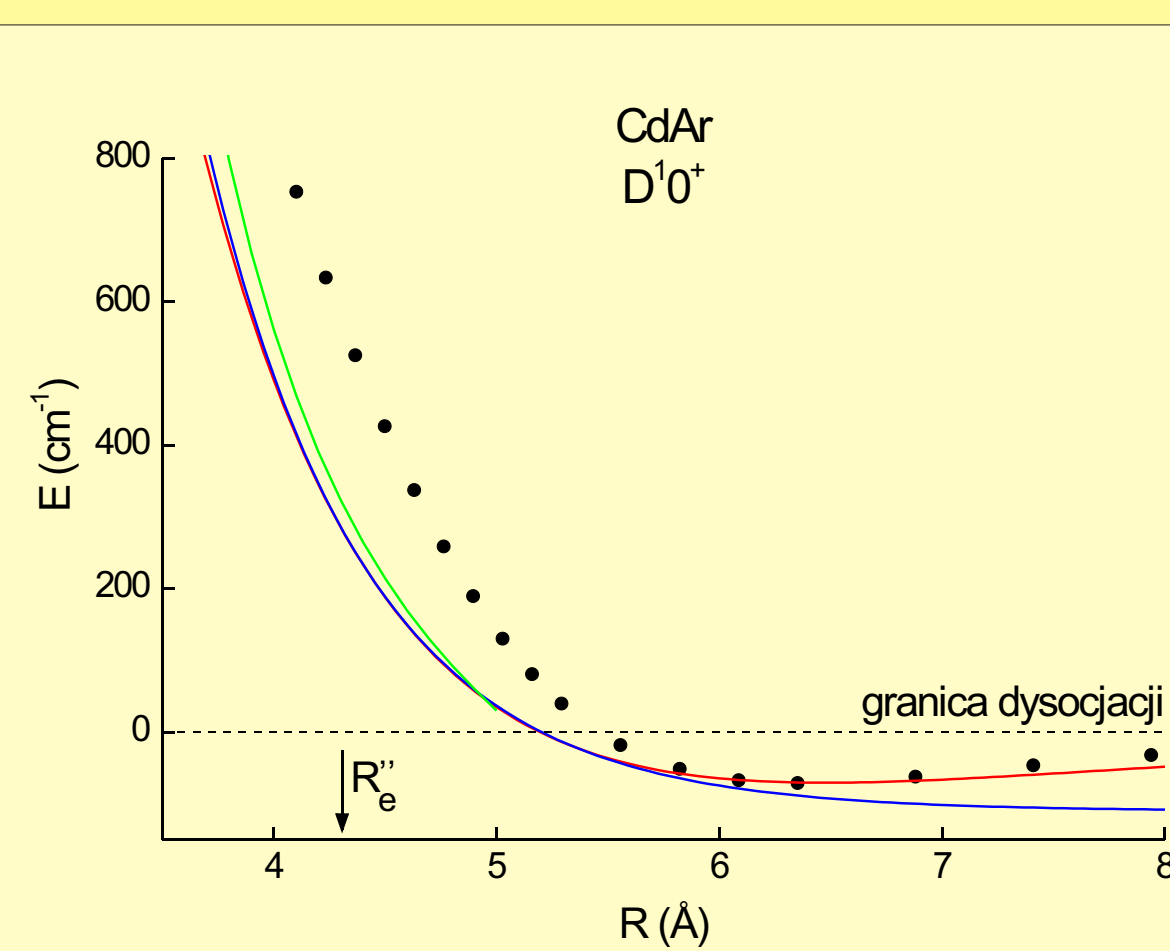
**Rys. 1.** Uproszczonego schematu aparatury pomiarowej. Rg gaz szlachetny (ciśnienie P<sub>0</sub>=3-13 bar); Me metal (Cd lub Zn; T=900 K); M lustro; F1, F2 soczewki; PM fotopowielacz. Pomiędzy kierunkami wiązki laserowej, wiązki naddźwiękowej oraz kierunkiem obserwacji zawarte są kąty proste, co zapewnia znaczne zredukowanie poszerzenia dopplerowskiego.



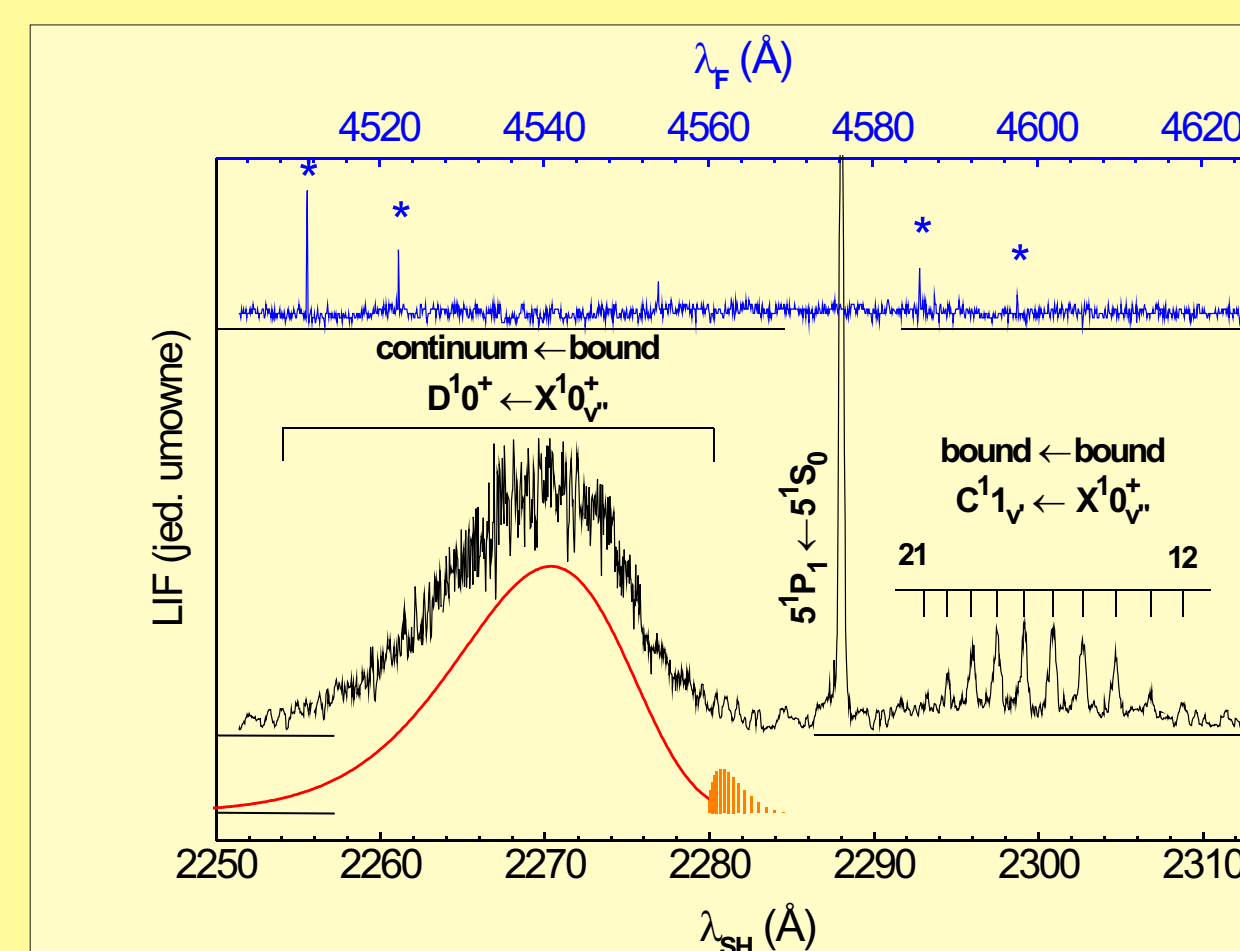
**Rys. 2.** Przejścia elektronowe w cząsteczkach CdAr, Cd<sub>2</sub> oraz Zn<sub>2</sub>. (a) Potencjały dla cząsteczki CdAr: stan D'0' reprezentowany jest z użyciem wyników obliczeń *ab initio* E. Czuchaję i współpracowników [5,6], stan X'0' reprezentowany jest potencjałem Morse'a [7,8]. Układ potencjałów dla cząsteczki CdKr w tych stanach elektronowych jest analogiczny. (b) Cząsteczka Cd<sub>2</sub>, potencjał w stanie elektronowym <sup>1</sup><sub>1</sub>(5P<sub>1</sub>) jest reprezentowany z użyciem wyników obliczeń *ab initio* [5], dla stanu podstawowego wykorzystano wyniki Łukomskiego i innych [9]. (c) Potencjały dla cząsteczki Zn<sub>2</sub> w stanach 0'<sub>v</sub>(4P<sub>1</sub>) i X'0'<sub>g</sub> reprezentowane z użyciem wyników obliczeń *ab initio* [5,10].



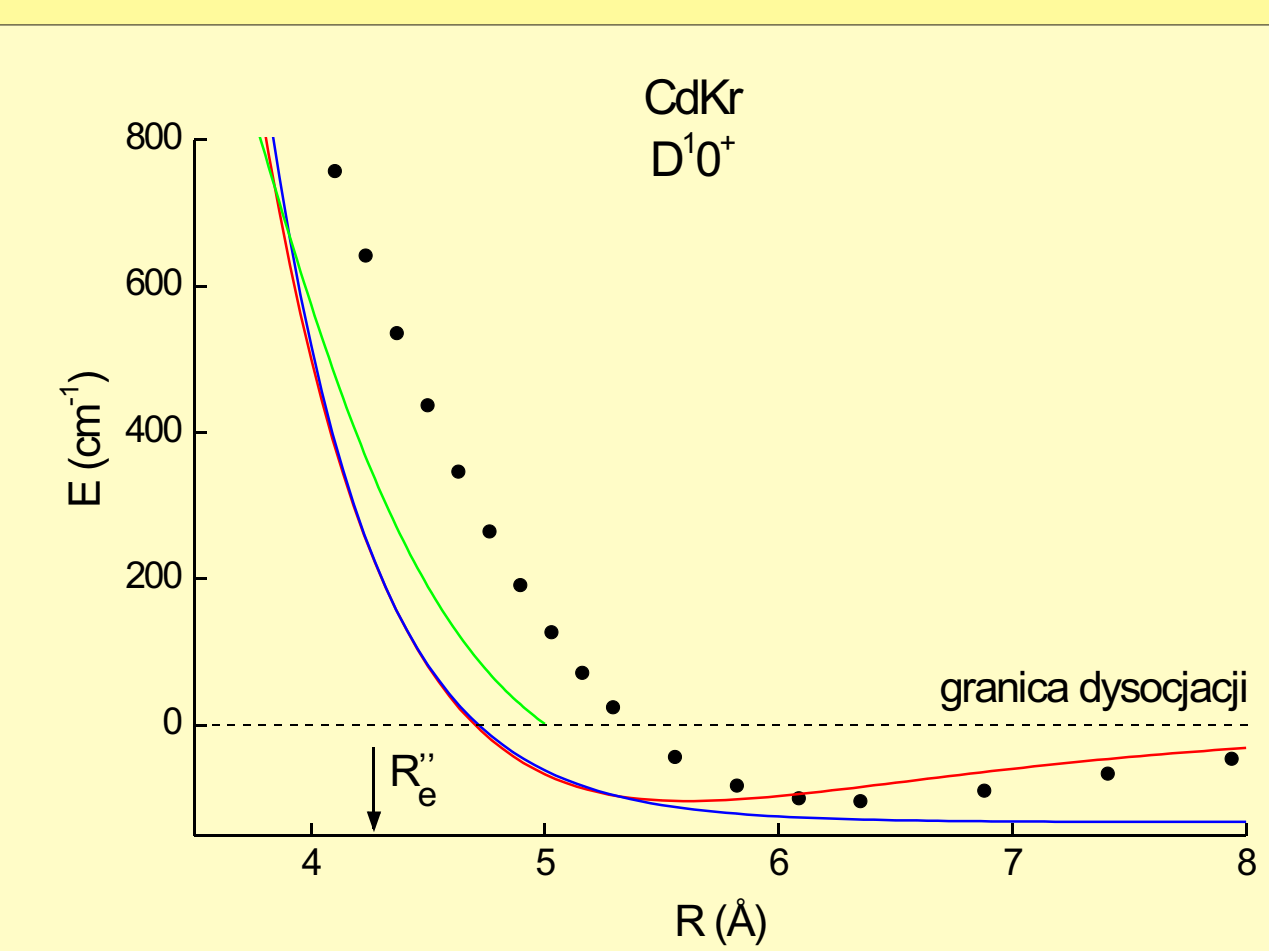
**Rys. 3.** Czarna linia - przejście D'0'←X'0'<sub>v</sub> „free-bound” oraz C'1<sub>v</sub>←X'0'<sub>v</sub> „bound-bound” w cząsteczce CdAr zarejestrowane w funkcji długości fali odpowiadającej drugiej harmonicznej częstotliwości lasera (średnica dyszy D=200 μm, odległość X=5 mm, P<sub>0</sub>(Ar)=11 bar, T=950 K). Liczby wibracyjne v' zostały przypisane odpowiednim składowym przejściom C'1<sub>v</sub>←X'0'<sub>v</sub>[8]. **Niebieska linia** - sygnał optogalwaniczny z lampy argonowej w funkcji długości fali odpowiadającej podstawowej częstotliwości lasera. Linie Art: 4522,32 Å 4544,75 Å i 4584,96 Å zostały zaznaczone gwiazdkami. **Czerwona linia** - symulacja [11] przejścia „free-bound” D'0'←X'0'<sub>v</sub> dla stanu podstawowego zastosowano potencjał Morse'a [7,8], potencjał stanu wzbudzonego dopasowany do wyników doświadczalnych za pomocą funkcji Morse'a i Born-Mayer'a. Podczas symulacji i dopasowywania założono, że wzbudzenia następują z v''=0, 1, 2, których populacje charakteryzowane są temperaturą wibracyjną T<sub>v</sub>=5 K. Wykorzystano również moment dipolowy M(R) otrzymany z wyniku obliczeń *ab initio* [12]. **Pomarańczowe kreski** symulacja [13] przejść „bound-bound” D'0'<sub>v</sub>←X'0'<sub>v</sub>, których nie zaobserwowano w doświadczeniu.



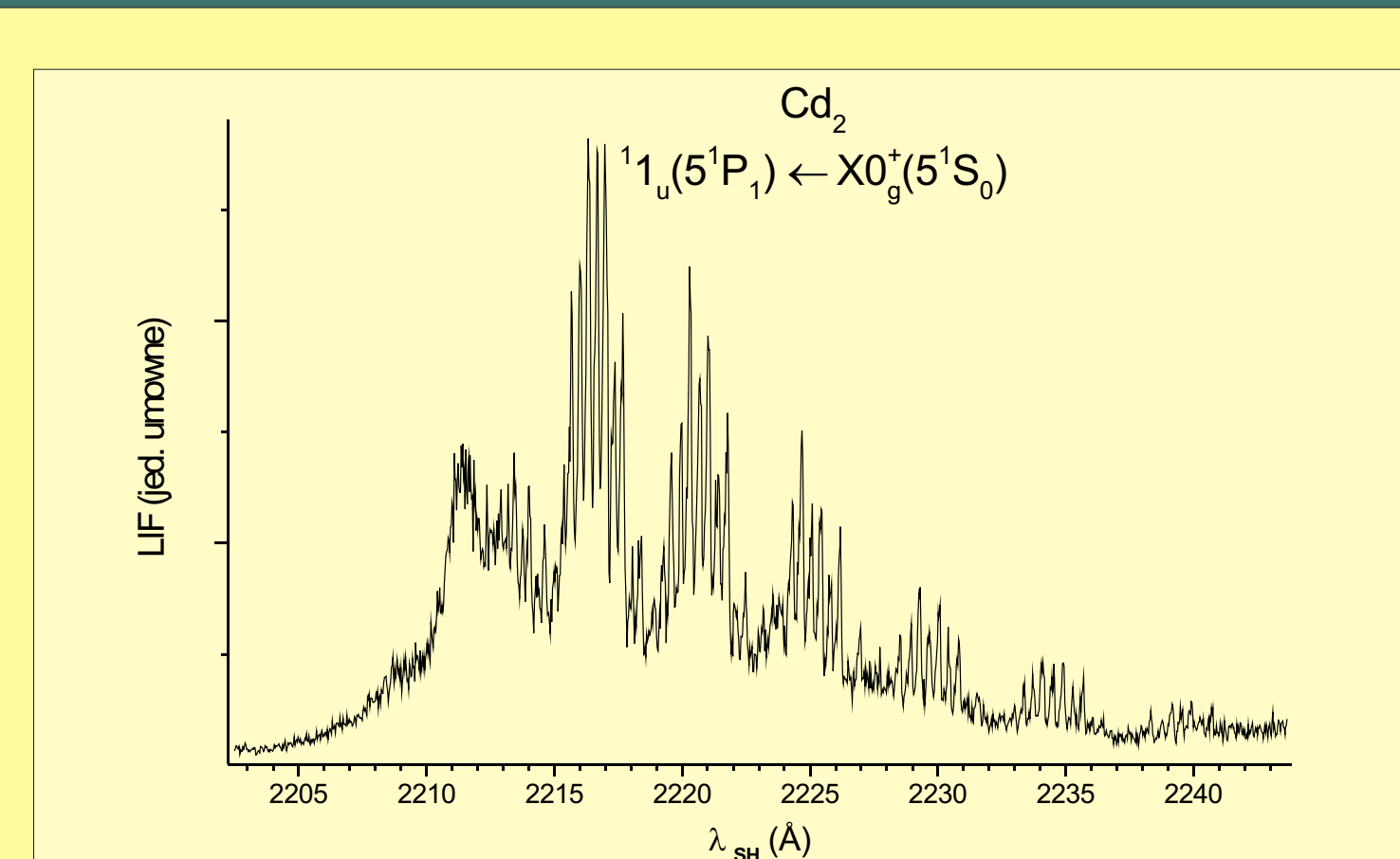
**Rys. 4.** Potencjały międzyatomowe dla cząsteczki CdAr w stanie D'0'. Dopasowany potencjał Morse'a (**czerwona linia**) oraz, zmodyfikowany o stałą C<sub>6</sub>, potencjał Born-Mayer'a U(R)=Ae<sup>-BR</sup>-C<sub>6</sub> (**niebieska linia**). **Zielona linia** reprezentuje potencjał Buckingham'a wyznaczony przez Funk'a i innych [14]. **Czarne kółka** reprezentują wynik obliczeń *ab initio* dla tego potencjału [6,5]. Zaznaczono pozycję R<sub>v</sub>''=4,31 Å - równowagową odległość międzyjądrową w stanie podstawowym.



**Rys. 5.** Czarna linia - przejścia D'0'←X'0'<sub>v</sub> „free-bound” oraz C'1<sub>v</sub>←X'0'<sub>v</sub> „bound-bound” w cząsteczce CdKr zarejestrowane w funkcji długości fali odpowiadającej drugiej harmonicznej częstotliwości lasera (D=200 μm, X=5 mm, P<sub>0</sub>(Kr)=11 bar, T=950 K). Liczby wibracyjne v' zostały przypisane odpowiednim składowym przejściom C'1<sub>v</sub>←X'0'<sub>v</sub> [15]. **Niebieska linia** - sygnał optogalwaniczny z lampy argonowej w funkcji długości fali odpowiadającej podstawowej częstotliwości lasera. Linie Art: 4510,73 Å, 4522,32 Å, 4584,96 Å oraz 4598,76 Å zostały zaznaczone gwiazdkami. **Czerwona linia** - symulacja [11] przejścia „free-bound” D'0'←X'0'<sub>v</sub> dla stanu podstawowego zastosowano potencjał Morse'a [16], potencjał stanu wzbudzonego dopasowany do wyników doświadczalnych za pomocą funkcji Morse'a i Born-Mayer'a. Podczas symulacji i dopasowywania założono, że wzbudzenia następują z v''=0, 1, 2, których populacje charakteryzowane są temperaturą wibracyjną T<sub>v</sub>=5 K. Z powodu braku danych o momencie dipolowym założono M(R)=1. **Pomarańczowe kreski** symulacja [13] przejść „bound-bound” D'0'<sub>v</sub>←X'0'<sub>v</sub>, których nie zaobserwowano w doświadczeniu.



**Rys. 6.** Potencjały międzyatomowe dla cząsteczki CdKr w stanie D'0'. Dopasowany potencjał Morse'a (**czerwona linia**) oraz dopasowany, zmodyfikowany o stałą C<sub>6</sub>, potencjał Born-Mayer'a U(R)=Ae<sup>-BR</sup>-C<sub>6</sub> (**niebieska linia**). **Zielona linia** reprezentuje potencjał Buckingham'a wyznaczony przez Funk'a i innych [14]. **Czarne kółka** reprezentują wynik obliczeń *ab initio* dla tego potencjału [6,5]. Zaznaczono pozycję R<sub>v</sub>''=4,27 - równowagową odległość międzyjądrową w stanie podstawowym.

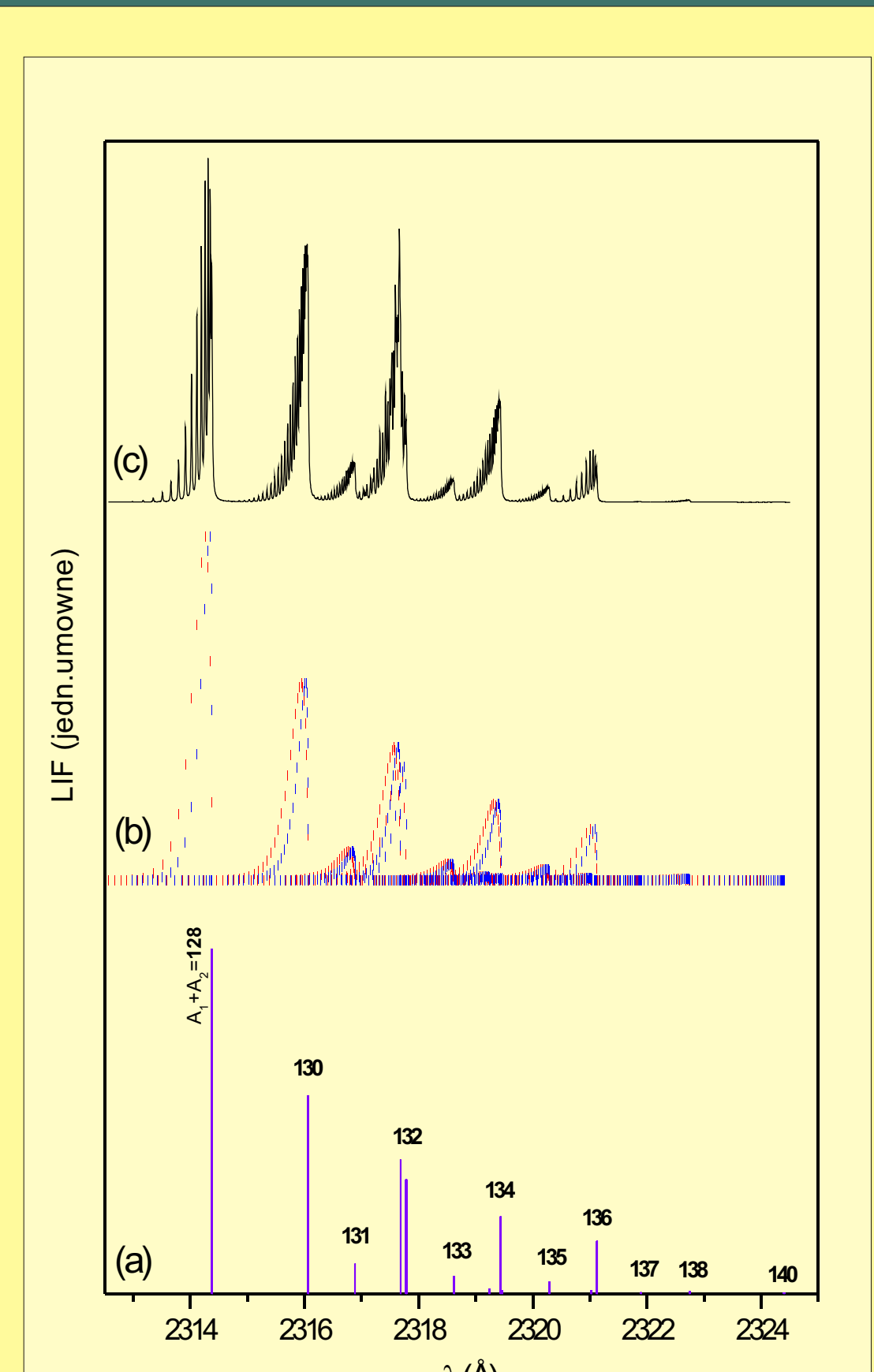


**Rys. 7.** Zarejestrowane widmo wzbudzenia z wykorzystaniem przejścia <sup>1</sup><sub>1</sub>(5P<sub>1</sub>)←X'0'<sub>g</sub>(5S<sub>1</sub>) w cząsteczce Cd<sub>2</sub>. Prezentowany przypadek pokazuje jak przejścia typu „bound-bound” i „bound-free” w znacznej części występują w tym samym zakresie długości fal. Widoczne są przejścia do wysokich poziomów wibracyjnych v', dzięki czemu rozdzielaniu uległy poszczególne izotopomery. Dokładna analiza widma zostanie dokonana po wykonaniu dokładniejszych pomiarów.

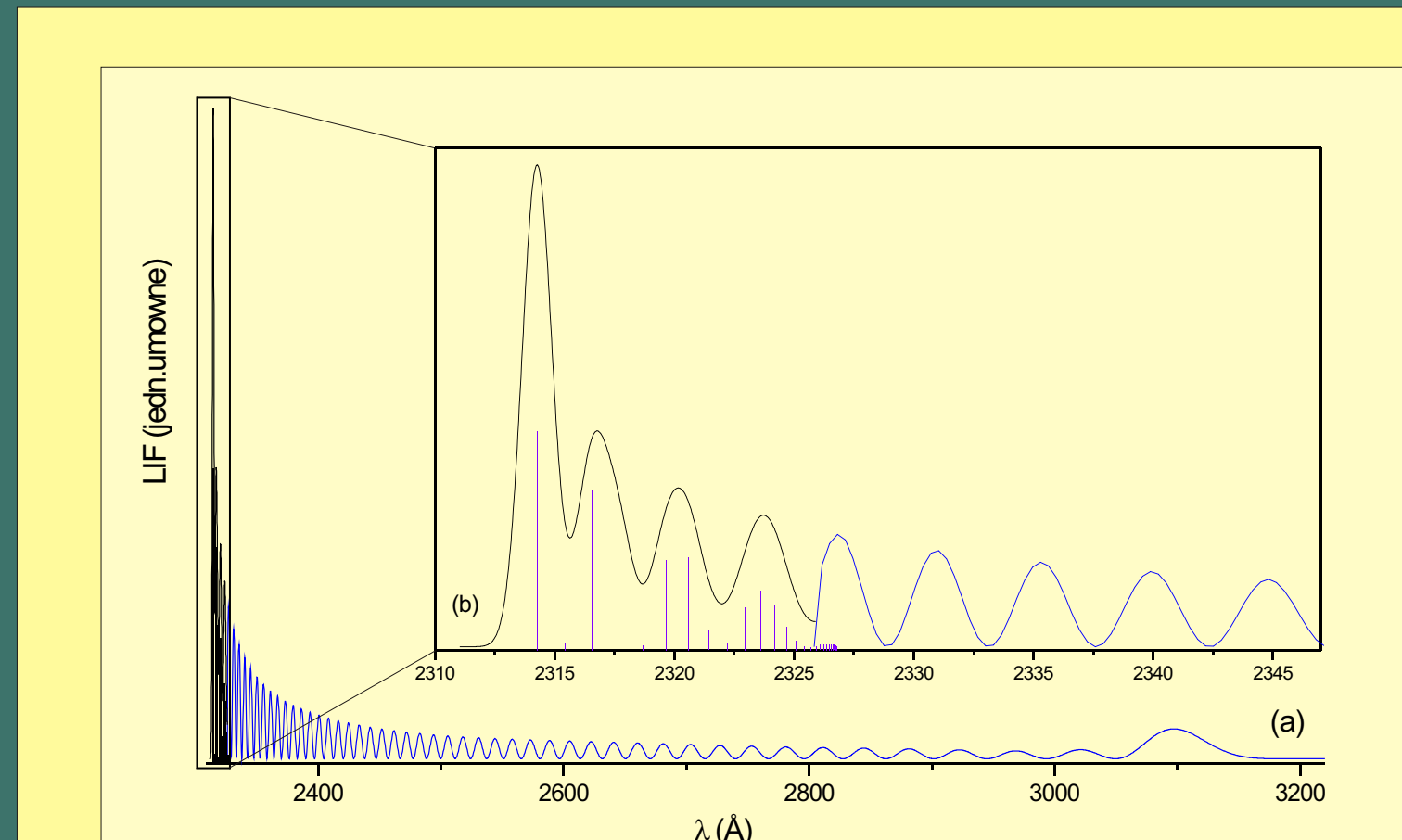
Wyniki dopasowania dla stanu D'0' dla cząsteczek typu CdRg

	Ref. [14]		Ta praca	
	CdAr	CdKr	CdAr	CdKr
A (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	-4,5979	147,31×10 <sup>4</sup>	(178±16)×10 <sup>3</sup>	(266±47)×10 <sup>4</sup>
b (Å <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	-0,6758	1,5399	1,42±0,02	2,103±0,040
C <sub>6</sub> (cm <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	—	—	110 <sup>d</sup>	132 <sup>d</sup>
C <sub>8</sub> (cm <sup>5</sup> Å) <sup>b</sup>	-2,5667×10 <sup>6</sup>	1,0396×10 <sup>7</sup>	—	—
R <sub>e</sub> (Å) <sup>c</sup>	—	—	6,48±0,03 6,36 <sup>e</sup>	5,66±0,03 6,31 <sup>e</sup>
D <sub>v</sub> (cm <sup>3</sup> ) <sup>c</sup>	—	—	70,5 <sup>4e</sup>	103,3 <sup>4e</sup>
β10 <sup>6</sup> (Å <sup>3</sup> ) <sup>c</sup>	—	—	0,54±0,01	0,72±0,02

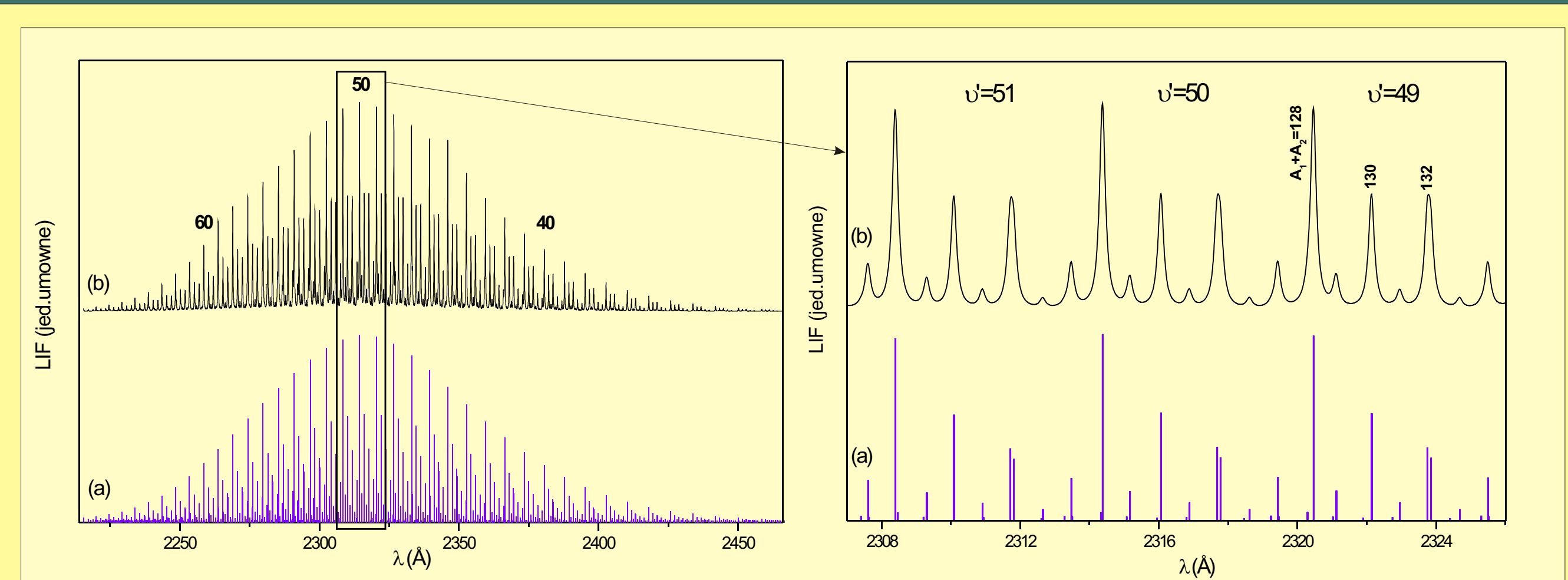
<sup>a</sup> parametry potencjału Born-Mayer'a oraz potencjału Buckingham'a.  
<sup>b</sup> parametry potencjału Buckingham'a.  
<sup>c</sup> parametry potencjału Morse'a.  
<sup>d</sup> parametry ustalone podczas dopasowywania potencjału, obliczenia *ab initio* [6]  
<sup>e</sup> obliczenia *ab initio* [6]



**Rys. 9.** Struktura rotacyjna w przejściu <sup>1</sup><sub>1</sub>(5P<sub>1</sub>)←X'0'<sub>g</sub>(5S<sub>1</sub>) cząsteczki Zn<sub>2</sub> dla składowej v'=50 z Rys. 8. (a) Amplitudy komponentów izotopowych z różnymi kombinacjami mas (m<sub>1</sub>+m<sub>2</sub>) wewnątrz każdego z izotopowych pików (A<sub>v</sub>+A<sub>v</sub>) pokazują złożoną strukturę składowej wibracyjnej. (b) Symulacja struktury rotacyjnej uwzględnia w gałęziach P i R wpływ spinu jądrowego oraz własności symetrii poziomów rotacyjnych. Stałe B<sub>v=50</sub>=0,0629 cm<sup>-1</sup> i B<sub>v=0</sub>=0,0306 cm<sup>-1</sup> obliczono odpowiednio z odległości międzyjądrowych R<sub>v</sub>' i R<sub>v</sub>'' [10]. (c) Uzyskany profil jest wynikiem nałożenia na każdą składową rotacyjną funkcję Lorentz'a o szerokości połowkowej FWHM=0,3 cm<sup>-1</sup>.



**Rys. 10.** Symulacja widma fluorescencji cząsteczki Zn<sub>2</sub> z wykorzystaniem przejścia <sup>1</sup><sub>1</sub>(5P<sub>1</sub>)←X'0'<sub>g</sub>(5S<sub>1</sub>). Obliczenia wykonano na podstawie potencjałów z Rys. 2c. w dwóch etapach: (a) część długofalowa (dla przejść typu „bound-free”) przy pomocy programu BCONT 2.2 [11] oraz (b) część krótkofalowa (przejścia „bound-bound”) za pomocą programu LEVEL 7.7. Ciągłą obwiednię uzyskano przez nałożenie na pionowe słupki (współczynniki F-C dla tych przejść) funkcji Gaussa o szerokości połowkowej FWHM=2,5 cm<sup>-1</sup>. Symulacje widma wzbudzenia jak i widma fluorescencji nie uwzględniają momentu dipolowego M(R) badanego przejścia.



**Rys. 8.** Symulacja widma wzbudzenia Zn<sub>2</sub> z wykorzystaniem przejścia 0'<sub>v</sub>(4P<sub>1</sub>)←X'0'<sub>g</sub>(4S<sub>1</sub>), wykonana na podstawie potencjałów *ab initio* z Rys. 2c. Do obliczenia energii i współczynników Franka-Conдона (F-C) składowych wibracyjnych użyto programu LEVEL 7.7 [13]. Trzy składowe o największym natężeniu (odzwierciedlającym naturalną abudancję Zn), pokazane w powiększeniu po prawej, obrazują strukturę izotopową. Nad składową v'=49 zaznaczono wartości A<sub>v</sub>+A<sub>v</sub>, odpowiadające poszczególnym składowym izotopom. (a) Przeniesienia izotopowe odpowiadające różnym izotopomerom. (b) Wynik nałożenia na składowe (a) funkcji Lorentz'a z szerokością połowkową FWHM=0,2 Å

**REFERENCJE:**

- D. H. Levy, Annu. Rev. Phys. Chem. **31** (1980) 197.
- R. E. Smalley, L. Wharton and D. H. Levy, Acc. Chem. Res. **10** (1977) 139; M. G. Liverman, S. M. Beck, D. L. Monts, and R. E. Smalley, *11<sup>th</sup> Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics* (C.E.N., Paris, 1978).
- J. B. Anderson, R. P. Andres and J. B. Fenn, *Supersonic Nozzle Beams in Molecular Beams*, ed. J. Ross (Interscience Publishers, New York, 1966), p. 275.
- J. Koperski, *Van der Waals Complexes in Supersonic Beams. Laser Spectroscopy of Neutral-Neutral Interactions*, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J., 2003.
- E. Czuchaj, komunikat prywatny, 2004.
- E. Czuchaj, M. Krosnicki, H. Stoll, Theor. Chem. Acc. **105** (2001) 219.
- J. Koperski, S. Kielbasa, M. Czajkowski, Spectrochim. Acta Part A **56** (2000) 1613.
- J. Koperski, M. Czajkowski, J. Mol. Spectrosc. **212** (2002) 162.
- M. Lukomski, J. Koperski, E. Czuchaj, M. Czajkowski, Phys. Rev. A **68** (2003) 042508.
- E. Czuchaj, F. Rebrost, H. Stoll, and H. Preuss, Chem. Phys. Lett. **255** (1996) 203.
- R.J. LeRoy, G.T. Kraemer, BCONT 2.2, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-650R, 2004. Kod źródłowy: <http://leroy.uwaterloo.ca>.
- E. Czuchaj, H. Stoll, Chem. Phys. **248** (1999) 1.
- R.J. LeRoy, LEVEL 7.7, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-661, 2005. Kod źródłowy: <http://leroy.uwaterloo.ca>.
- D.J. Funk, A. Kvaran, and W.H. Breckenridge, J. Chem. Phys. **90** (1989) 2915.
- J. Koperski, M. Lukomski, M. Czajkowski, Spectrochim. Acta Part A **58** (2002) 2709.
- M. Lukomski, J. Koperski, M. Czajkowski, Spectrochim. Acta Part A **58** (2002) 1757.